

УДК 541.64:542.952

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА В СИНТЕЗЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. Н. Блохин^{а,*}, М. М. Дудкина^а, А. В. Теньковцев^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: 44stuff44@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Рассмотрены особенности получения звездообразных полимеров методом ионной полимеризации с раскрытием цикла. Продемонстрированы возможности контролируемого синтеза звездообразных структур с использованием циклических мономеров различных классов. Систематизированы и обобщены данные по получению звездообразных полимеров с применением подходов “прививка от” мультифункционального инициатора, “прививка через” макромономер, “прививка на” мультифункциональный связующий агент.

DOI: 10.31857/S2308114722700182

ВВЕДЕНИЕ

Звездообразные полимеры занимают особое место в науке о полимерах благодаря своим свойствам и характеристикам. Активный интерес к звездообразным полимерам различного состава связан с возможностью их практического использования в разных областях науки и техники. Так, звездообразные полимеры могут выступать в роли мицеллообразующих агентов, служить для изготовления материалов с нелинейными оптическими свойствами, жидкокристаллических и электропроводящих полимерных материалов, высокоупорядоченных пористых пленок и мембран, пленок Лэнгмюра–Блоджетт [1–7]. Звездообразные гибридные макромолекулы могут выполнять функции наноконтейнеров и нанореакторов [8, 9].

Приоритетными направлениями использования звездообразных полимеров являются медицина, биотехнология и биоинженерия. В настоящее время объектами особого интереса стали звездообразные системы на основе биосовместимых и стимул-чувствительных полимеров, поскольку они могут служить для разработки “умных” полимерных материалов, выполняющих роль носителей лекарственных препаратов с функцией их контролируемого выделения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

В последнее десятилетие внимание ученых привлекают процессы полимеризации с раскры-

тием цикла различных гетероциклических соединений [10]. Живой характер, отсутствие реакций необратимого обрыва цепей и низкая вероятность протекания реакций передачи цепей позволяют задействовать полимеризации с раскрытием цикла для синтеза полимеров сложной архитектуры с заданными характеристиками и узким молекулярно-массовым распределением в том числе и для звездообразных полимеров. Биосовместимость материалов на основе гетероцепных полиэфиров, полиамидов и поликарбонатов, полученных данным методом, дает возможность применять их в системах доставки лекарственных препаратов, в тканевой инженерии и других биомедицинских приложениях [11–13], а уникальные механические свойства позволяют использовать, например, алифатические полиэферы в качестве компонентов в материалах с памятью формы [14, 15]. Полимеризацию с раскрытием цикла можно применять для широкого спектра циклических мономеров, таких как лактоны, лактамы, лактиды, циклические карбонаты, оксазолы, силоксаны и простые эфиры, что дает возможность получать звездообразные полимеры с лучами различного химического строения [16]. Движущей силой полимеризации в большинстве случаев (3–8-атомные циклы) является внутренняя напряженность цикла, которая обуславливает термодинамическую выгоду в результате его раскрытия. При этом ненапряженные шестичленные циклы не должны полимеризоваться. Однако в некоторых случаях, например для циклических силоксанов, дисульфидов и карбона-

тов, движущей силой полимеризации служит энтропийный выигрыш в результате формирования дополнительных вращательных степеней свободы при раскрытии цикла [17]. В зависимости от используемого инициатора, каталитической системы и мономера полимеризация с раскрытием цикла может протекать по различным механизмам.

Катионный механизм

В качестве инициатора здесь выступает соединение с электрофильным центром, способствующим образованию в кольце положительного заряда. Далее, реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием другого мономера приводит к раскрытию цикла. На конце цепи образуется электрофильный центр, в результате чего процесс присоединения молекул мономера повторяется [18].

Анионный механизм

Инициатор анионного типа атакует α -атом углерода в мономере, что приводит к раскрытию цикла и образованию анионного центра полимеризации на конце цепи. Процесс роста цепи повторяется путем нуклеофильной атаки со стороны растущей цепи на другую молекулу мономера [19].

Ионно-координационный механизм

Реализация в данном случае происходит в присутствии металлорганических катализаторов.

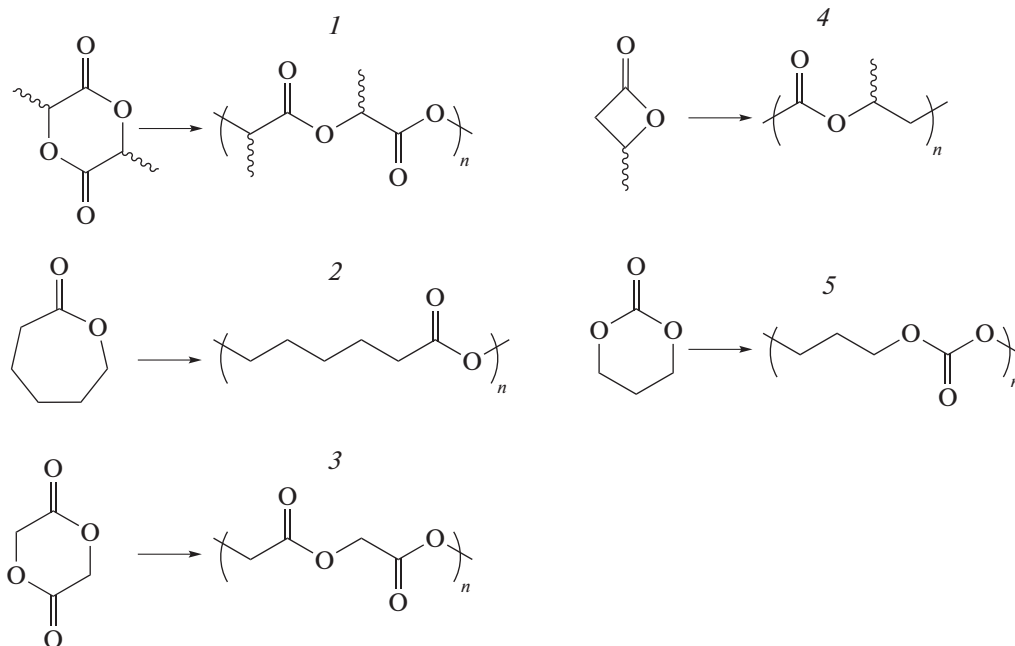
Мономер координируется к катализирующему фрагменту, после чего происходит перегруппировка электронов, вызывающая раскрытие цикла. Конец растущей цепи координируется к атому металла в комплексе, после чего процесс повторяется с другой молекулой мономера [20].

Метод активированного мономера

На первой стадии проводится протонирование мономера (активация), после чего цикл становится более восприимчивым к нуклеофильной атаке гидроксильной группой инициатора, что способствует раскрытию цикла, а затем процесс повторяется [21]. Данный механизм является частным случаем катионной полимеризации с раскрытием цикла.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

К одному из наиболее активно исследуемых классов звездообразных полимеров, получаемых методом полимеризации с раскрытием цикла, относятся алифатические полиэферы. В качестве мономеров для получения полиэферов могут применяться разнообразные циклические эфиры карбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, а также карбонаты. В числе наиболее часто используемых мономеров можно указать L-лактид (1), ϵ -капролактон (2), гликолид (3), β -бутиролактон (4) и триметиленкарбонат (5) [22]:



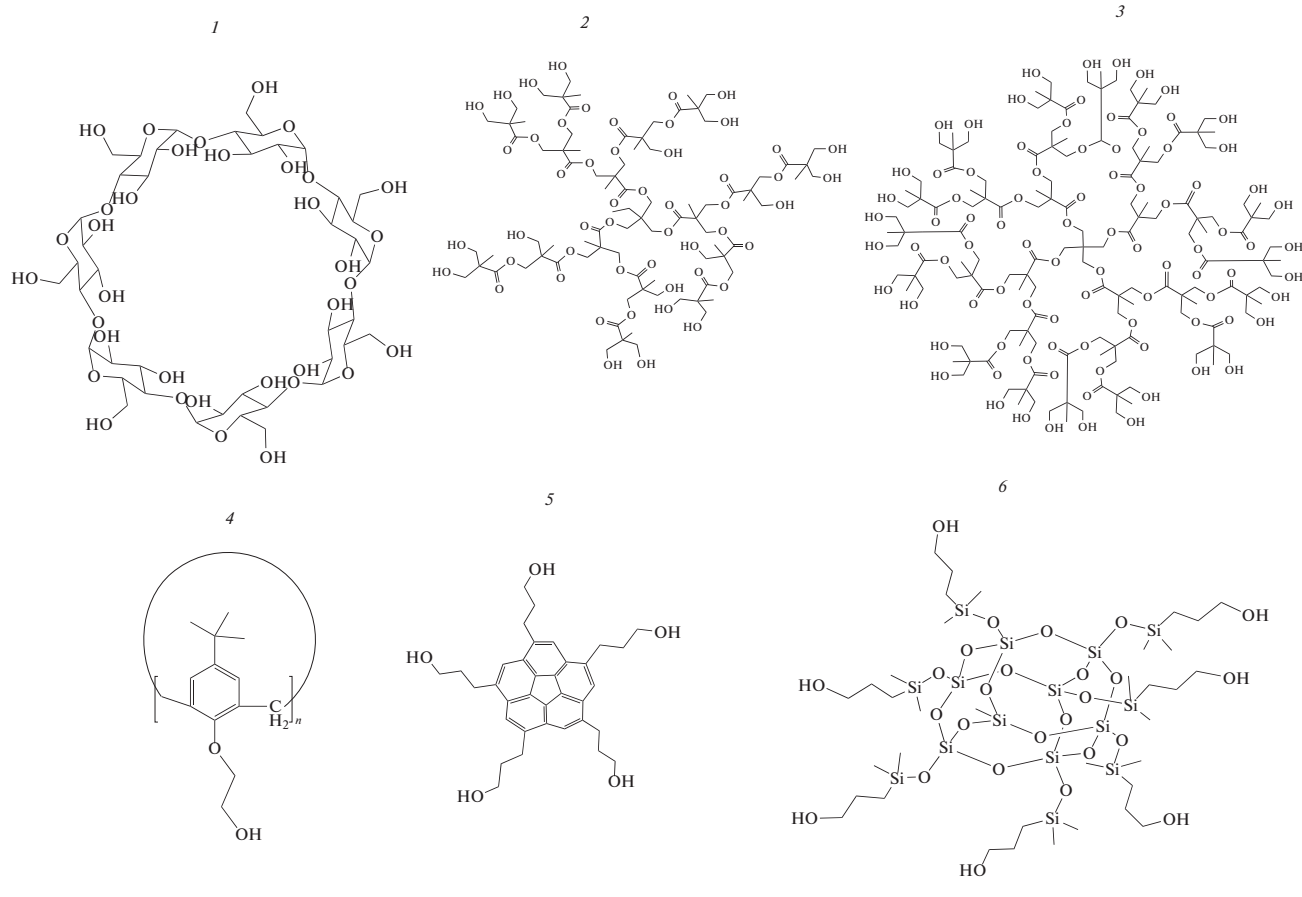
Полимеризация с раскрытием цикла этих мономеров инициируется гидроксилсодержащими

соединениями в присутствии кислот Льюиса (катионный механизм), протонных доноров (метод

активированного мономера), или протонных акцепторов (анионный механизм), а рост цепей протекает в контролируемом режиме без необратимого обрыва цепей.

В качестве инициаторов полимеризации используют полифункциональные гидроксилсодержащие соединения различной природы, в том

числе макроциклические соединения, позволяющие получать звездообразные алифатические полиэферы по схеме “прививка от” с функциональными центрами ветвления – циклодекстрины (1), дендримеры на основе пентаэритрита (2, 3), каликсарены (4), аннулены (5) и циклические силоксаны (6) [23]:



Опубликовано большое число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств звездообразных систем на основе поли-ε-капролактона, обладающего биосовместимостью и стабильностью в биологических средах [24]. Это сделало полимер пригодным для широкого применения: от биомедицинских приложений до производства упаковки и микроэлектроники [25]. Для синтеза звездообразных полимеров были задействованы полифункциональные инициаторы различного типа. Например, четырех- и шестилучевые звездообразные поли-ε-капролактоны получены с применением соответствующих полифункциональных инициаторов каликс[*n*]аренового типа методом ионно-координационной полимеризации с раскрытием цикла [26]. Иницирующие гидроксильные группы были внедрены в нижний обод каликсаренового макроцикла через короткий алифатический спейсер (C_2), катализатором

служил *трис*-(2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолят)иттрия. В работе [27] синтезирован звездообразный амфифильный блок-сополимер с центром ветвления дендримерного типа и лучами поли-ε-капролактон-блок-полиэтиленгликоля.

Настоящая работа представляет собой пример совместного использования подходов “прививка от” и “прививка на” в синтезе звездообразных блок-сополимеров. В качестве инициатора полимеризации ε-капролактона использован полиамидаминовый дендример с концевыми гидроксильными группами. На заключительной стадии к образовавшимся лучам поли-ε-капролактона реакцией этерификации были привиты гидрофильные блоки полиэтиленгликоля. Шестилучевой звездообразный поли-ε-капролактон синтезирован с применением в качестве инициатора D-сорбита [28], что привело к получению полимеров с хиральным центром ветвления. Кроме то-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных поли(ϵ -капролактон)ов

Инициатор/катализатор	Механизм	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\bar{D}
Триметилпропан/фосфазеновое основание [33]	анионный	3	12.0	1.48
Триметилпропан/фумаровая кислота [34]	катионный	3	15.4	1.14
Пентаэритрит/фумаровая кислота [34]	катионный	4	15.8	1.10
Каликс[4]арен/ <i>трис</i> -(дитретбутилфенолят)иттрия [26]	ионно-координационный	4	18.3	1.41
Каликс[6]арен/ <i>трис</i> -(дитретбутилфенолят)иттрия [26]	ионно-координационный	6	36.7	1.42
D-сорбит/этилгексаноат олова [28]	катионный	6	6.1	1.11
D-сорбит/ферментативный катализ [28]	катионный	6	10.1	1.23
Полиамидоамин дендример [35]	анионный	4	14.0	1.51
<i>Окта</i> -(2-гидроксиэтилтио)порфирин/октаноат олова [30]	катионный	8	24.9	1.78
Силесквиоксан полиол/октаноат олова [36]	катионный	29	106.7	3.13

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 молекулярные массы определены методом гель-проникающей хроматографии.

го, в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона использованы такие соединения, как пентаэритрит, порфирины, циклодекстрины и глицерин [29–32].

В табл. 1 приведены характеристики звездообразных систем, полученных на основе поли(ϵ -капролактон)а с использованием подхода “прививка от мультифункционального инициатора” при различных способах проведения полимеризации ϵ -капролактона. Как видно из таблицы, наибольший контроль достигается в случае полимеризации по катионному механизму. Кроме того, узким молекулярно-массовым распределением характеризуются лишь образцы с небольшим числом лучей ($N = 3-6$), в то время как для сильно разветвленных систем такого контроля достичь не удастся.

Кроме поли- ϵ -капролактона, популярность приобрели и другие биоразлагаемые полиэфиры, среди которых полигликолид и полилактид [37]. Полилактид представляет собой биоразлагаемый полимер, мономерным звеном является молочная кислота. Альтернативный поликонденсационный метод получения полилактида из молочной кислоты имеет ряд недостатков, в том числе низкую степень контроля над структурой продукта, в связи с чем полимер традиционно синтезируют полимеризацией с раскрытием цикла димера молочной кислоты (лактида), которая позволяет получать продукт с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.1-1.5$). Первый звездообразный полилактид был получен в 1989 г. с использованием макроинициатора – четырехлучевого звездообразного полиэтиленгликоля с центром ветвления типа пентаэритрита [38]. В качестве катализатора

был использован октаноат олова. Синтезированный звездообразный блок-сополимер предполагалось задействовать в качестве наноконтейнеров для лекарственных препаратов.

Для синтеза звездообразных полилактидов с применением подхода “прививка от” применялись различные полифункциональные гидроксилсодержащие соединения. Среди них стоит выделить наиболее часто применяемые простые полиолы – пентаэритрит и дипентаэритрит, которые дают четырех- и шестилучевые звездообразные структуры соответственно [29, 39], а также макроциклические (β -циклодекстрин) и металлокомплексные центры ветвления [40–42]. Полимерными макроинициаторами для получения звездообразных полилактидов служили системы на основе полиэтиленмина, полисилоксана и полиамина [43–45].

В табл. 2 приведены молекулярно-массовые характеристики звездообразных полилактидов, полученных методом катионной полимеризации с раскрытием цикла на основе полифункциональных гидроксилсодержащих инициаторов типа глицерина и пентаэритрита. Как видно, низкомолекулярные образцы полилактида характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением в диапазоне $\bar{D} = 1.05-1.20$, что свидетельствует о быстром и одновременном иницировании полимеризации по всем группам центра ветвления. Тем не менее при многократном увеличении длины полимерных лучей дисперсность anomalно возрастает. Также отметим, что количество гидроксильных групп, участвующих в иницировании полимеризации, не влияет существенно на молекулярно-массовое распределение полимера.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полилактидов

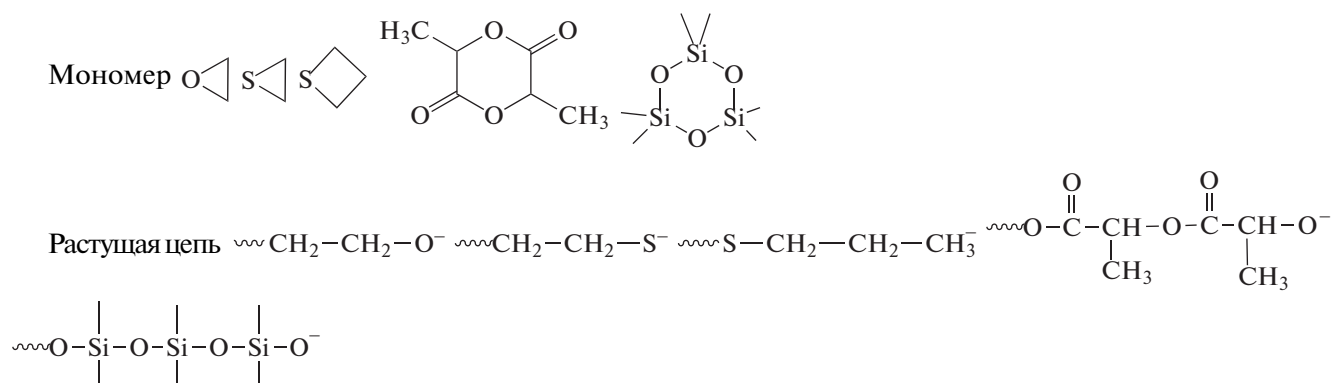
Центр ветвления/катализатор*	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	D
Глицерин [46]	3	8.6	1.19
Глицерин [39]	3	21.2	1.56
Пентаэритрит [47]	4	13.2	1.05
Пентаэритрит [46]	4	31.7	1.75
Пентаэритрит [39]	4	165	1.90
Дипентаэритрит [47]	6	12.7	1.10
Дипентаэритрит [48]	6	29.8	1.43
Трипентаэритрит [48]	8	52.8	1.81

*Катализатор – октаноат олова(II).

АНИОННО-ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ МОНОМЕРЫ

Полимеризацию с раскрытием цикла, протекающую по анионному механизму, также приме-

няют для получения ряда полиэфиров, политиоэфиров и полисилоксанов, в том числе промышленного назначения [49–53]:



Например, полимеризация ϵ -капролактама по анионному механизму является важным производственным процессом получения нейлона-6 [54]. Для иницирования анионной полимеризации с раскрытием цикла использовались различные металлорганические соединения с нуклеофильными центрами, среди них классические алкиллитиевые инициаторы, алкоколяты и карбоксилаты щелочных металлов, алкоксиды алюминия.

В ряду полимеризующихся по анионному механизму циклических мономеров особое место занимают этиленоксид, а также его ближайший гомолог пропиленоксид. Получаемые на их основе гомополимерные полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды и сополимеры (плюроники, поллоксамеры) нашли широчайшее применение в различных областях науки, промышленности и медицины [55]. Нетоксичность и устойчивость к распознаванию иммунной системой полиэтиленоксида закрепили за ним статус “золотого стандарта” среди полимеров медицинского применения [56]. В многочисленных работах по синтезу разветвленных структур, содержащих гидрофильные полиэфирные фрагменты, для внедрения

блоков полиэтилен–пропилен-оксидов чаще всего применяют подходы “прививка на” и “прививка через”. Предпочтение таким подходам отдается по причине наличия концевых гидроксильных групп у промышленно доступных полиэтилен- и полипропиленгликолей разнообразной массы, а также их сополимеров. Известны работы, посвященные синтезу разветвленных, в том числе звездообразных, полиэфиров данного типа с использованием полифункциональных инициаторов. В 1988 г. Р. Rempp с соавторами [57] впервые получили образцы звездообразных полиэтиленоксидов методом анионной полимеризации с раскрытием цикла. Инициатором служил алкоколят триметилпропана для трехлучевого полиэтиленоксида, а также макроинициатор анионного типа на основе шитого ядра дивинилбензола для получения мультилучевого звездообразного полиэтиленоксида. Однако стоит отметить, что образцы полимеров были синтезированы с довольно значительным разбросом функциональности. Большого контроля над структурой удалось достичь J. Roovers и соавторам [58], которые синтезировали анионной полимеризацией четы-

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полиэтиленгликолей [58]

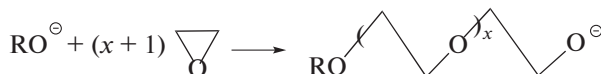
Центр ветвления/иницирующая группа	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\mathcal{D}
Карбосиловый дендример (G_0)/алкоголят калия	4	9.8	1.07
	4	16.8	1.06
	4	30.1	1.09
Карбосиловый дендример (G_2)	16	30.5	1.07

рех-, восьми- и шестнадцатилучевые полиэтиленоксиды на основе макроинициаторов дендримерного типа – карбосиловых дендримеров нулевой, первой и второй генерации соответственно. Молекулярно-массовые и структурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 3. Из данных таблицы видно, что дисперсность полимерных систем слабо зависит от числа и длины лучей, и это характерно для про-

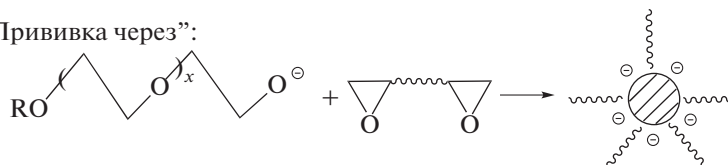
цесса истинно живой анионной полимеризации. Синтезированные образцы отличаются чрезвычайно узким молекулярно-массовым распределением ($\mathcal{D} < 1.1$).

В работе [59] впервые была применена комбинация подходов “прививка через” и “прививка от” в синтезе сверхразветвленного полиэтиленоксида:

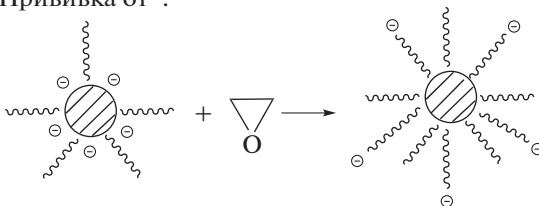
Синтез макроинициаторов:



“Прививка через”:



“Прививка от”:



Здесь в качестве сшивателя растущих линейных цепей полиэтиленоксида выступал бис-эпоксид, после чего анионные центры в составе ядра звездообразного полимера были использованы для иницирования полимеризации мономерного этиленоксида. Также методом анионной полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы полиэтиленгликоли с функциональными макроциклическими центрами ветвления. Например, Y. Gnanou с соавторами [60] продемонстрировали возможность синтеза восьмилучевого полиэтиленоксида с каликс[8]ареновым ядром в соответствии с подходом “прививка от”. Показано, что с использованием полифункциональных анионных инициаторов на основе каликс[8]арена могут быть получены звездообразные полимеры с

заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением ($\mathcal{D} < 1.2$).

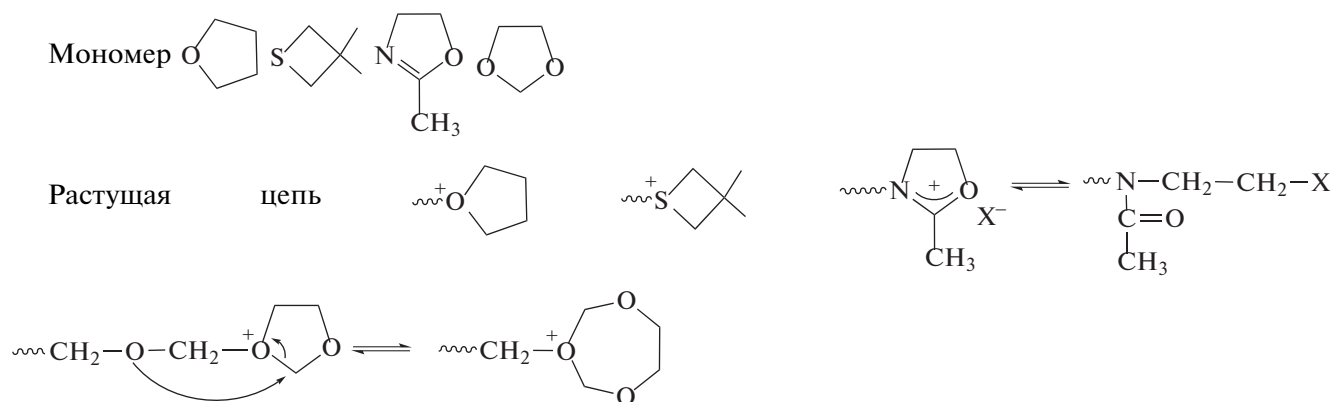
Анионная полимеризация пропиленоксида с раскрытием цикла также была использована в синтезе амфифильных звездообразных полимеров, в том числе, в рамках последовательной сополимеризации с другими мономерами [61, 62].

КАТИОННО-ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ МОНОМЕРЫ

Многие гетероциклические соединения способны к катионной полимеризации с раскрытием цикла, в связи с чем данный процесс используют в синтезе ряда полимеров промышленного значения, таких как полисилоксаны, полиэтиленимины или полиацетали [63]. Однако лишь ограниченное количество мономеров полимеризуется в

контролируемом режиме, позволяющем применять их в синтезе сложноразветвленных систем, —

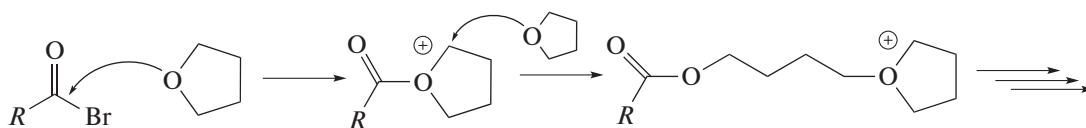
это тетрагидрофуран (1), 3,3-диметилтиетан (2), 2-метил-2-оксазолин (3) и 1,3-диоксолан (4):



Среди гетероциклических соединений по катионному механизму способны полимеризоваться простые и сложные циклические эфиры и тиоэфиры, циклические карбонаты, оксазолы, этиленимин, диоксолан, триоксан, а также циклические силоксаны. В качестве инициаторов катионной полимеризации с раскрытием цикла могут выступать кислоты Бренстеда, кислоты Льюиса в присутствии доноров протонов (вода, спирты, галогеноводороды) или карбокатионов (алкилгалогениды, простые эфиры), а также некоторые ковалентные соединения, обладающие выраженными электрофильными свойствами.

Катионная полимеризация некоторых гетероциклов, в частности циклических простых эфи-

ров, в определенных диапазонах температуры и концентрации мономера протекает в условиях близких к “живым”. Побочные реакции необратимого обрыва и передачи цепей отсутствуют или их влиянием на ход процесса можно пренебречь. Одна из наиболее успешно изученных катионных “живых” систем — полимеризация тетрагидрофурана [64]. Инициирование полимеризации тетрагидрофурана обычно происходит путем протонирования кислорода в гетероцикле или путем нуклеофильной атаки кислорода на электрофильный атом углерода в молекуле инициатора. Затем рост цепи продолжается путем нуклеофильной атаки мономера на электрофильный атом углерода в α -положении к гетероатому:



Последующее добавление нуклеофильных терминирующих агентов (вода, спирты, тиолы, амины) в систему приводит к обрыву цепей и завершению процесса полимеризации. Использование функциональных терминирующих агентов в этом случае позволяет получать полимеры с концевыми группами заданного строения с целью их дальнейшей модификации, сополимеризации или анализа структурных особенностей и молекулярно-массовых характеристик.

Известны два принципиально различающихся между собой метода получения звездообразных систем на основе политетрагидрофурана. Первый метод впервые был представлен в 1997 г. как пример применения подхода “прививка на” в условиях “живой” катионной полимеризации [65]. Звездообразные полимеры с разным числом лучей получены реакцией терминирования “жи-

вых” цепей политетрагидрофурана диэтилен-триамином в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, выполняющего роль ловушки для протонов:

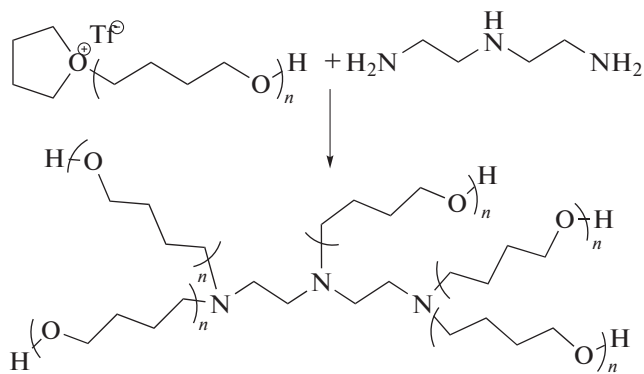


Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимеров, синтезированных на основе катионно-полимеризуемых мономеров

Инициатор/центр ветвления	Мономер	Число лучей, N	$M_n \times 10^3$	\bar{D}
Диэтилентриамин (“прививка на”) [65]	ТГФ	7	7.3*	1.35
1,3,5-Три-(гидроксиметил)бензол трифлат [67]	ТГФ	3	12.6*	1.12
<i>Тетра</i> -(гидроксиметилдиэтиленамина трифлат [68])	ТГФ/MeOx	4	3.9*	1.29
<i>Тетра</i> -[((карбоксии)этокси)метил]метан [71]	Диметилоксетан	4	7.2**	1.38

Примечание. 2-Метил-2-оксазолин (MeOx).

Молекулярные массы определены методами *гель-проникающей хроматографии и **спектроскопии ЯМР ^1H .

Теоретическая функциональность выбранного терминирующего агента равна $f = 7$, однако вследствие стерических эффектов, а также электростатического отталкивания достичь такой степени присоединения лучей представляется затруднительным. При этом было показано, что число привитых к ядру лучей сильно зависит от их молекулярной массы. Аналогичный подход был представлен для синтеза звездообразного политетрагидрофурана с функциональными алкеновыми концевыми группами, но в качестве мультифункционального терминирующего агента использован три-2-аминоэтиламин с теоретической функциональностью $f = 10$ [66]. Получены звездообразные макромолекулы с переменным числом лучей от трех до шести.

Большого контроля над структурой звездообразных политетрагидрофуранов удалось добиться в 2000 г. группе авторов [67], которые предложили использовать мультифункциональные инициаторы трифлатного типа (эфир трифторметансульфонокислоты), приготовленные *in situ* непосредственно перед проведением катионной полимеризации тетрагидрофурана. С использованием подхода “прививка от”, были получены звездообразные полимеры с заданным числом лучей и узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.05\text{--}1.12$). Авторы работы [68] использовали тетрафункциональный инициатор этилендиаминтетра(этил-(трифторметансульфонат)) для блок-сополимеризации тетрагидрофурана и 2-метил-2-оксазолина. Полученный четырехлучевой амфифильный звездообразный блок-сополимер был предложен в качестве альтернативы полимерам на основе полиэтиленгликоля для трансфекции генов.

По аналогии с тетрагидрофураном, катионно полимеризуется с раскрытием цикла и четырехчленный кислородсодержащий гетероцикл – оксетан. Полимеризация оксетана и его производных в присутствии трифторида бора была впервые описана в 1971 году [69]. Показано, что иницирование происходит быстро, а полимеризация носит “живой” характер. До настоящего момента полиоксетанам не уделялось достаточ-

ного внимания, несмотря на возможность их функционализации или прививки боковых цепей, позволяющей использовать полиоксетаны в различных областях материаловедения [70]. Одной из возможных причин данного явления может быть наличие побочного процесса образования циклических олигомеров оксетана в процессе его полимеризации. Известен лишь один случай синтеза звездообразных полиоксетанов с применением подхода “прививка от” [71]. Остальные работы из области химии полиоксетанов в своем большинстве посвящены синтезу сверхразветвленных сополимеров на основе функционального мономера 3-этил-3-гидрокси-метилоксетана [72].

В табл. 4 приведены молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимерных систем, полученных на основе катионно-полимеризуемых мономеров. Синтезированные полимеры обладают узким молекулярно-массовым распределением в диапазоне $\bar{D} = 1.1\text{--}1.4$, однако, как видно из представленных данных, существуют значительные ограничения по молекулярной массе таких звездообразных макромолекул, обусловленные описанными выше особенностями процесса полимеризации таких мономеров [65, 70].

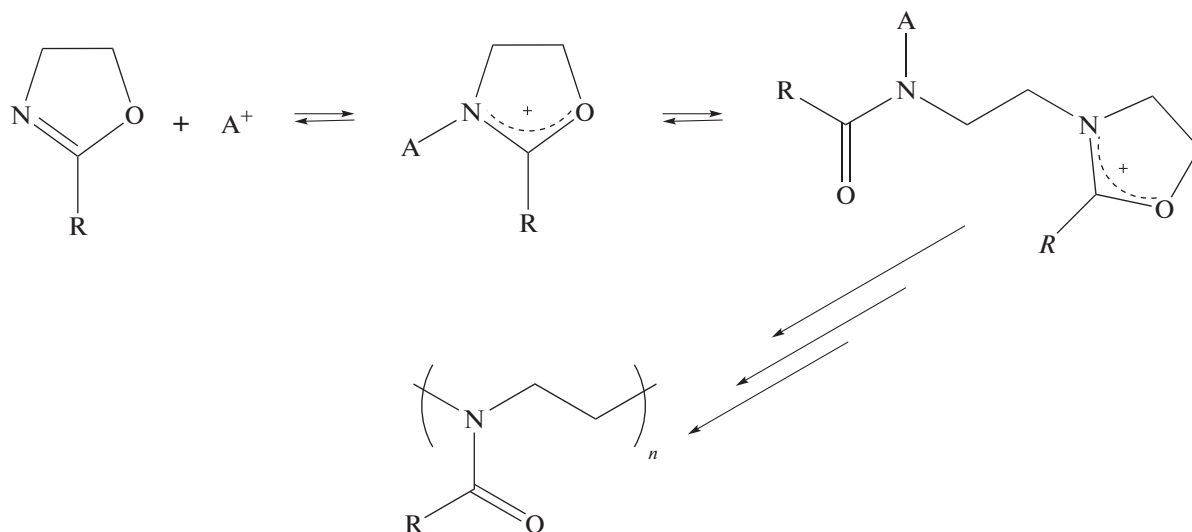
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИМИНОЭФИРЫ

Среди гетероциклических соединений, полимеризующихся по катионному механизму, интерес представляют оксазолины – пятичленные N,O-содержащие гетероциклы, а также их близкие гомологи – шестичленные 2-алкил-5,6-дигидрооксазины, относящиеся к классу циклических иминоэфиров. Наибольшее практическое применение в полимерной химии представляют замещенные во втором положении гетероцикла производные оксазолинов и оксазинов, которые могут быть получены с использованием ряда синтетических методов [73].

Катионная полимеризация с раскрытием цикла 2-оксазолинов и 2-оксазинов была открыта и впервые изучена в середине 60-х годов XX века

[74–77]. В результате исследования процессов катионной полимеризации 2-оксазолинов под действием кислот Бренстеда и кислот Льюиса было показано, что рост полиоксазолиновых цепей протекает в “живом” режиме без необратимого

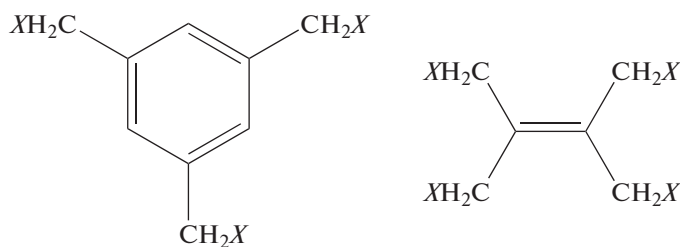
обрыва цепей, давая возможность получать поли-*N*-ацилэтиленимины с заданной молекулярной массой при варьировании мольного соотношения инициатора и мономера в системе, а также блок-сополимеры [78, 79]:



Живой характер катионной полимеризации с раскрытием цикла 2-алкил-2-оксазолинов в совокупности с низкой вероятностью протекания побочных процессов позволяют получать полимеры сложной архитектуры с заданными характеристиками и узким молекулярно-массовым распределением, используя функциональные инициаторы и обрыватели цепи. Разнообразные заместители могут быть введены во второе положение оксазолинового кольца, вследствие чего открываются широкие возможности для варьирования свойств синтезируемых поли-2-оксазолинов.

Интерес к химии полиоксазолинов, возникший начиная с 90-х годов прошлого века, вызван открытием ряда их практически важных свойств, таких как термочувствительность и биосовместимость [80].

Это послужило стимулом к развитию методов синтеза сложноструктурированных полимерных материалов на их основе, предназначенных для использования в различных сферах медицины и биотехнологии, в том числе для систем доставки лекарственных препаратов. Первые звездообразные трех- и четырехлучевые структуры поли-2-алкил-2-оксазолинов с простейшими центрами ветвления бензильного и аллильного типа были получены в 1989–1992 гг. с применением подхода “прививка от” [81–83]. Для синтеза звездообразных полимеров использованы три- и тетрафункциональные инициаторы с бензил- и аллилбромидными функциональными группами соответственно, а также трифункциональные инициаторы с бензилйодидными и бензилтолуолсульфонатными функциональными группами:



($X = Br, I, OTs$)

Впоследствии данный подход был активно использован для синтеза разнообразных звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с функциональными центрами ветвления (табл. 5). Преимуществом

разных поли-2-алкил-2-оксазолинов с функциональными центрами ветвления (табл. 5). Преимуществом

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов, полученных с применением подхода “прививка от”

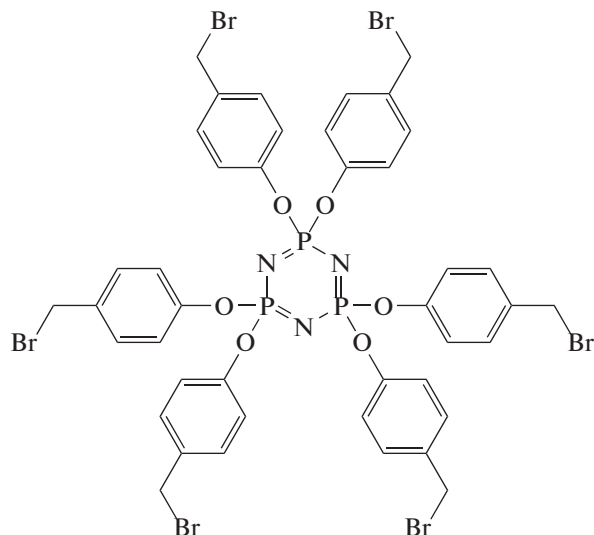
Инициатор/центр ветвления	Мономер	Число лучей, N	$M_n^{\text{луч}} \times 10^3$	$M_n^{\text{зв}} \times 10^3$	\bar{D}
Циклотрифосфазена алкил бромид [84]	MeOx	6	1.3***	10.1*	1.30
Алкил иодид/Рутений <i>tris</i> -бипиридил [85]	EtOx	6	—	26.2*	1.07
Тетрафенилпорфирина алкил хлорид [86]	MeOx	4	3.7***	15.4*	1.38
Тетрафенилпорфирина тозилат [87]	EtOx	4	4.6***	10.7*	1.18
Пентаэритрита трифторметансульфонат [88]	EtOx	4	—	21.8*	1.34
Дипентаэритрита нозилат [89]	EtOx	6	5.9**	35.6**	1.32
Полиглицидола тозилат [89]	EtOx	13	1.7**	23.2**	1.11
Каликс[4]арена сульфонила хлорид [90]	EtOx	4	2.1***	9.5**	1.17
Каликс[8]арена сульфонила хлорид [91]	EtOx	8	2.5***	22.2*	1.55

Примечание. 2-Этил-2-оксазолин (EtOx).

Среднечисленные молекулярные массы определены методами *гель-проникающей хроматографии, **статического светорассеяния и ***спектроскопии ЯМР ^1H .

шественно применяли полифункциональные инициаторы с алкилгалогенидными и сульфонатными функциональными группами.

В 1994 г. был описан синтез шестилучевого звездообразного поли-2-метил-2-оксазолина с макроциклическим циклотрифосфазеновым центром ветвления на основе гексафункционального инициатора алкилбромидного типа [84]:



В 1997 г. был предложен способ синтеза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с металлокомплексным центром ветвления [85], при этом в качестве полифункциональных инициаторов применены комплексы переходных металлов железа(II) и рутения(II) с галогенсодержащими лигандами на основе 2,2-бипиридина. Позднее в качестве полифункциональных инициаторов полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов были использованы соединения на основе тетрафенилпорфирина и силсесквиоксана [86, 92].

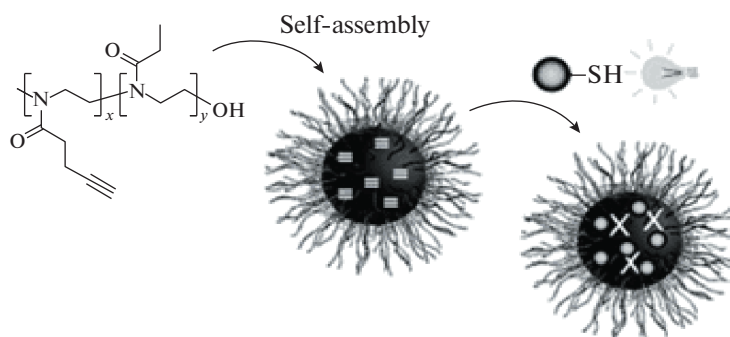
Применение алкилгалогенидов для инициирования катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов обусловлено легкостью введения галогенидных групп в структуру различных соединений. Однако нуклеофильность галогенидных противоионов приводит к тому, что рост полиоксазолиновых цепей протекает в большей степени по механизму “обрыв—реиницирование” с низкой скоростью. В связи с этим, предложено использовать соли трифторметансульфоновой кислоты в качестве сокатализаторов катионной полимеризации 2-оксазолинов, иницируемой галогенидами [93]. Показано, что скорость полимеризации значительно возрастает при добавлении в реакционную смесь трифторметансульфоната калия или серебра в результате обмена галогенидного противоиона на сульфонатный, который не проявляет нуклеофильных свойств. Это наблюдение привело к широкому использованию для инициирования катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов полифункциональных эфиров сульфокислот (*n*-толуолсульфонаты, *n*-нитробензолсульфонаты, трифторметансульфонаты), обеспечивающих быстрое иницирование полимеризации и высокую скорость роста цепей на активных центрах ионного типа [87–89]. Анализ данных молекулярно-массовых характеристик звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов, приведенных в табл. 5, демонстрирует, что полифункциональные иницирующие системы на основе эфиров сульфокислот позволяют получать звездообразные макромолекулы с разнообразными центрами ветвления и заданными структурными характеристиками, при сохранении узкого молекулярно-массового распределения в пределах $\bar{D} = 1.2–1.3$.

Использование функциональных терминирующих агентов в комбинации с полифункциона-

нальными инициаторами катионной полимеризации 2-оксазолинов позволяет получать “умные” разветвленные системы, способные к образованию супрамолекулярных ансамблей. В работе [94] синтезирован звездообразный семилучевой поли-2-этил-2-оксазолин с β -циклодекстриновым центром ветвления, с использованием пер-7-йод- β -циклодекстрина в качестве инициатора и анилина в роли терминирующего агента.

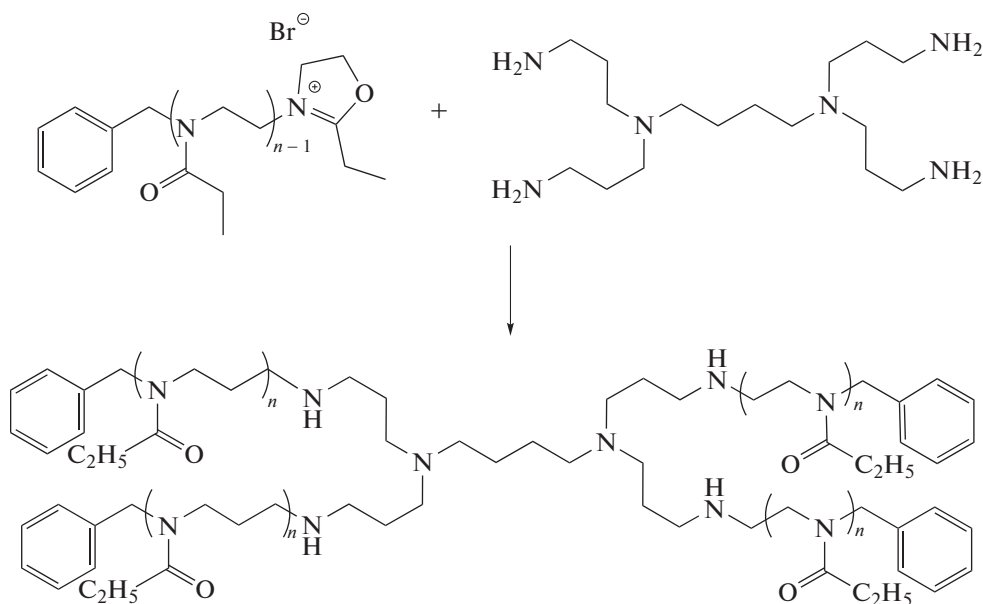
Развитие методов “клик-химии”, получивших в последнее десятилетие широкое распространение в синтезе разветвленных полимерных систем, открыло доступ к альтернативным способам син-

теза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов сложной архитектуры. Предложен эффективный способ синтеза звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов со штырым полимерным ядром по схеме “прививка через” [95]. На первой стадии сополимеризацией 2-этил-2-оксазолина и функционального мономера 2-(3-бутинил)-2-оксазолина был получен линейный блок-сополимер. Далее методом самосборки в водной среде была сформирована структура макромолекул, после чего в присутствии функциональных тиолов осуществлена шивка поли-2-(3-бутинил)-2-оксазолинового блока:



Синтез звездообразных полимеров с лучами-щетками на основе поли-2-алкил-2-оксазолинов был осуществлен с применением подхода “прививка через” [96]. При этом использована комбинация катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов, полимеризация олефинов в условиях реакции метатезиса и метод азид-алкинового [3+2]-циклоприсоединения.

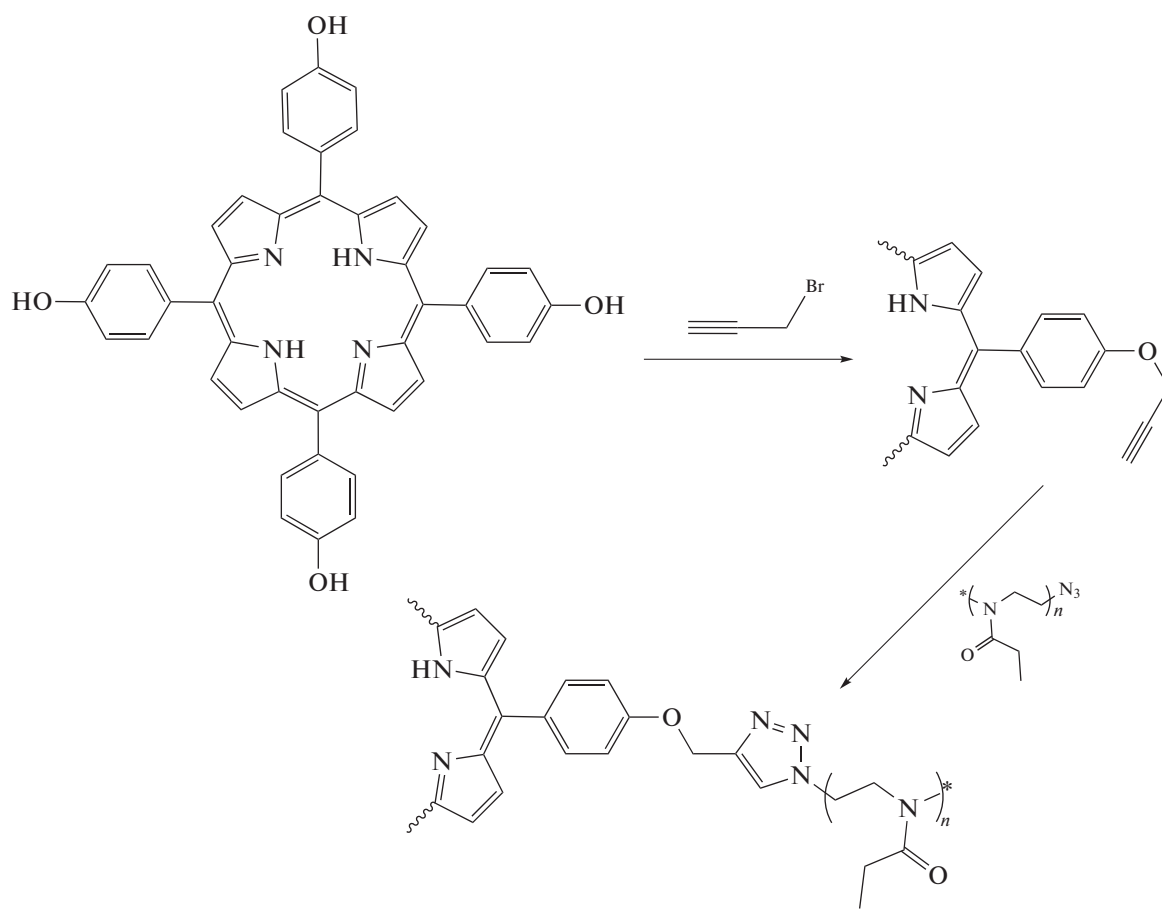
Известны работы по синтезу звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с применением подхода “прививка на”. В работе [97] для получения звездообразных структур была использована реакция обрыва “живых” цепей поли-2-этил-2-оксазолина на дендримерах первой и второй генераций, содержащих концевые аминогруппы:



Исследование кинетики терминирования катионной полимеризации 2-этил-2-оксазолина показало, что эффективность реакции понижается при увеличении длины полиоксазолиновых лучей. Этот же подход был применен для синтеза четырехлучевых поли-2-этил-5,6-дигидрооксазинов путем прививки “живых” цепей полиими-

на на гидразиде *тетраakis*-карбоксиметилкаликс [4]арена [98].

Для синтеза звездообразного поли-2-алкил-2-оксазолина с функциональным тетрафенилпорфириновым центром ветвления [99] задействована реакция азид-алкинового [3+2]-циклоприсоединения:



Полифункциональный связывающий агент был получен алкилированием тетрафенилпорфирина и его металлокомплекса пропаргилбромидом, в то время как полимеризация 2-этил-2-оксазолина была терминирована азидом натрия. Высокоэффективно протекающая реакция циклоприсоединения позволила получить образцы четырехлучевых звездообразных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($D < 1.2$).

Анализ публикаций, посвященных синтезу звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов показывает, что в большинстве работ авторы не приводят достаточно убедительных доказательств количества лучей, приходящихся на звездообразную макромолекулу. Как правило, априори принимается, что количество лучей равно числу иницирующих групп в структуре полифункционального инициатора при условии, что иницирование полимеризации происходит быстро и одновремен-

но по всем группам. Однако известны случаи, когда использование, например, октафункционального инициатора приводило к образованию лишь четырехлучевого звездообразного полимера из-за стерических препятствий [100]. Обнаружено, что стерические препятствия можно преодолеть путем введения спейсеров в структуру инициатора, пространственно разделяющих центр ветвления и иницирующие группы. Так, α -бромуксусный эфир *трет*-бутилкаликс[8]арена не может иницировать полимеризацию 2-изопропил-2-оксазолина, вместе с тем аналогичный 11-бромундекановый эфир позволяет получить восьмилучевые звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины с количественным выходом [101].

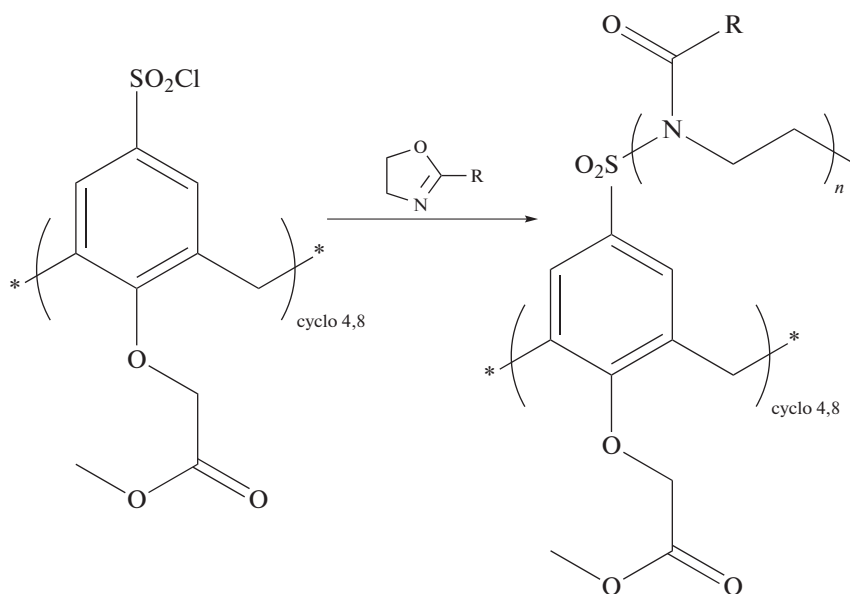
Производные каликс[4]-, каликс[8]-, а также триакаликс [4]арена широко использованы в качестве центра ветвления для синтеза звездообразных полиоксазолинов и полиоксазинов разнооб-

разного строения. Для синтеза полимеров с центральным каликсареновым центром ветвления, функционализированным по нижнему ободу, в нижний кольцевой обод соответствующих каликс[*n*]аренов вводились спейсеры с алкилбромидными и алкилсульфонилхлоридными иницирующими группами, позволяющими проводить катионную полимеризацию 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла. Полученные инициаторы были использованы в синтезе звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов, с лучами гомо-, блок- и градиентных сополимеров 2-этил-2-оксазолина и 2-изопропил-2-оксазолина [102–104], а также поли-2-этил-5,6-дигидрооксазинов [105].

Методом селективной деструкции продемонстрировано, что структура звездообразных поли-

меров соответствует заявленной восьмилучевой (для полимеров с каликс[8]ареновым центром ветвления) или четырехлучевой (для полимеров с каликс[4]ареновым и тиакаликс[4]ареновым центром ветвления). При этом полимерные лучи характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением $D = 1.4–1.5$, что подтверждает псевдоживой механизм протекания полимеризации.

Для получения звездообразных полиоксазолинов на основе каликсаренов, функционализированных по верхнему ободу, в качестве инициаторов полимеризации использовались *n*-хлорсульфонилкаликс[4, 8]арены, полученные прямым сульфохлорированием соответствующих макроциклов [90, 91, 106]:



При этом было показано [91, 107], что как ароматические, так и алифатические сульфонилгалогениды являются эффективными инициаторами катионной полимеризации оксазолинов, позволяющими проводить процесс в условиях отсутствия необратимого обрыва и получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние достижения в области органической и полимерной химии создали широкий набор инструментов, который включает различные методы контролируемой “живой” ионной полимеризации, позволяющие синтезировать звездообразные макромолекулы с беспрецедентным контролем их структуры и молекулярно-массовых характеристик. Существующие и описанные в литературе подходы позволяют получать звездо-

образные макромолекулы с заданным числом лучей ($N = 3–8$), и хорошо контролируемой в диапазоне $10^2–10^4$ молекулярной массой полимерных лучей при сохранении узкого молекулярно-массового распределения ($D = 1.1–1.5$).

Тем не менее в настоящее время существует ряд проблем, ограничивающих применение метода ионной полимеризации с раскрытием цикла в синтезе звездообразных систем. Получение звездообразных полимеров со строго заданным числом лучей все еще остается нетривиальной задачей, требующей тщательного выбора иницирующей полимеризацию функциональных групп, подбора необходимых условий для полимеризации и разработки методик синтеза звездообразных полимеров с заданными параметрами.

Процессы создания звездообразных систем с большим числом лучей ($N > 8$) являются довольно трудоемкими из-за возникновения сильного

стерического фактора, а также необходимости получения центров ветвления с заданной конфигурацией функциональных групп, ответственных за формирование звездообразной структуры. Тем не менее такие разветвленные полимерные системы представляют значительный интерес в полимерной химии, вследствие чего должны предприниматься шаги по разработке методов получения таких систем.

Синтез звездообразных полимеров с высокомолекулярными лучами, масса которых превышает $(10-20) \times 10^3$, является также одним из приоритетных направлений для развития метода ионной полимеризации с раскрытием цикла. Полимерные объекты с такими параметрами описаны лишь в малом числе работ, что свидетельствует о наличии существенных ограничений по длине полимерных лучей в звездообразных молекулах.

Ионная полимеризация в настоящее время является наиболее перспективным методом синтеза биосовместимых и биodeградируемых макромолекул, в том числе стимул-чувствительных, что особенно важно для использования полимеров в биомедицинских приложениях. В дополнение к физико-химическим свойствам, обусловленным сильно разветвленной архитектурой, звездообразные полимеры дали возможность разработать новые функциональные материалы, применение которых в различных областях науки и техники увеличивается с каждым годом. Можно полагать, что в недалеком будущем звездообразные полимеры, полученные методами ионной полимеризации, будут играть все более важную роль в материаловедении, нанотехнологии и медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ в рамках государственной поддержки ведущих научных школ (грант № 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsitsilianis C., Voulgaris D., Stepanek M., Podhajecka K., Prochazka K., Tuzar Z., Brown W.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 6868.
2. *Ishizu K., Ichimura A., Ono T.* // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 2579.
3. *Tsitsilianis C., Alexandridis P., Lindman B.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 5979.
4. *Rougier A., Rauh D., Nazrieds G.* // *Proc. Electrochem. Soc. PV2003-17. Electrochromic Materials and Applications*. 2003. P. 176.
5. *Widawski G., Rawiso M., François B.* // *Nature*. 1994. V. 369. P. 378.
6. *François B., Ederle Y., Mathis C.* // *Synth. Met.* 1999. V. 103. P. 2362.
7. *Xu H., Erhardt R., Abetz V., Mueller A.H.E., Goedel W.A.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 6787.
8. *Beil J.B., Zimmerman S.C.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 778.
9. *Youk J.H., Park M.-K., Locklin J., Advincula R., Yang J., Mays J.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2455.
10. *Nuyken O., Pask S.D.* // *Polymers*. 2013. V. 5. P. 361.
11. *Albertsson A.-C., Varma I.K.* // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 1466.
12. *Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.* // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 237.
13. *Wang Y.-C., Yuan Y.-Y., Du J.-Z., Yang X.-Z., Wang J.* // *Macromol. Biosci.* 2009. V. 9. P. 1154.
14. *Bellin I., Kelch S., Langer R., Lendlein A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. A*. 2006. V. 103. P. 18043.
15. *Knight P.T., Lee K.M., Qin H., Mather P.T.* // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. P. 2458.
16. *Dubois P., Coulembier O., Raquez J.M.* *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Weinheim: Wiley, 2009.
17. *Brunelle D.J.* *Introduction in Ring-Opening Polymerization*. Munich: Hanser Publ., 1993.
18. *Kricheldorf H.R., Dunsing R.* // *Makromol. Chem.* 1986. V. 187. P. 1611.
19. *Jedliński Z., Walach W., Kurcok P., Adamus G.* // *Makromol. Chem.* 1991. V. 192. P. 2051.
20. *Ryner M., Stridsberg K., Albertsson A.-C., H. von Schenck, Svensson M.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 3877.
21. *Shibasaki Y., Sanada H., Yokoi M., Sanda F., Endo T.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4316.
22. *Cameron D.J.A., Shaver M.P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1761.
23. *Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E.H.H., Xu J., An Z., Shanmugam S., Davis T.P., Boyer C., Qiao G.G.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 6743.
24. *Cama G., Mogosanu D.E., Houben A., Dubruel P.* *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*. Cambridge: Woodhead Publ., 2017. P. 79.
25. *Hedrick J.L., Magbitang T., Connor E.F., Glauser T., Volksen W., Hawker C.J., Lee V.Y., Miller R.D.* // *Chemistry*. 2002. V. 8. P. 3308.
26. *Gou P., Zhu W., Shen Z.* // *Front. Chem. China*. 2008. V. 3. P. 330.
27. *Wang F., Bronich T.K., Kabanov A.V., Rauh R.D., Roovers J.* // *Bioconjugate Chem.* 2005. V. 16. P. 397.
28. *Baheti P., Gimello O., Bouilhac C., Lacroix-Desmazes P., Howdle S.M.* // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 5594.
29. *Biela T., Duda A., Rode K., Pasch H.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1851.
30. *Celik A., Kemikli N., Ozturuk R., Muftuoglu A.E., Yilmaz F.* // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. P. 705.
31. *Xu J., Shi W.* // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5161.
32. *Hao Q., Li F., Li Q., Li Y., Jia L., Yang J., Fang A., Cao A.* // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P. 2236.
33. *Li H., Zhao N., Ren C., Liu S., Li Z.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 7369.
34. *Sanda F., Sanada H., Shibasaki Y., Endo T.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 680.
35. *Oledzka E., Kaliszewska D., Sobczak M., Raczak A., Nickel P., Kolodziejcki W.* // *J. Biomater. Sci.* 2012. V. 23. P. 2039.

36. Xu J., Shi W. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5161.
37. Woodruff M.A., Hutmacher D.W. // *Progr. Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 1217.
38. Zhu K.J., Song B., Yang S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 2151.
39. Kim E.S., Kim B.C., Kim S.H. // *Polym. Sci., Polym. Phys.* 2004. V. 42. P. 939.
40. Adeli M., Zarnegar Z., Kabiri R. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 1921.
41. Gorzynski L., Chen J., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14956.
42. Fiore G.L., Klinkenberg J.L., Fraser C.L. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9397.
43. Adeli M., Haag R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 5740.
44. Ni C., Zhu G., Zhu C., Yao B., Kumar D.N.T. // *Coll. Polym. Sci.* 2010. V. 288. P. 1193.
45. Kowalski A., Libiszowski J., Biela T., Cypriak M., Duda A., Penczek S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 8170.
46. Lee S.H., Kim S.H., Han Y.K., Kim Y.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 973.
47. Wang L., Dong C.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 2226.
48. Lee J.S., Choo D.J., Kim S.H., Kim Y.H. // *Polymer*. 1998. V. 22. P. 880.
49. Zuh K.J., Song B., Yang S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 2151.
50. Nicco A., Boucheron R.G. // *Eur. Polym. J.* 1970. V. 6. P. 1477.
51. Richards D.H., Eastmond G.C., Stewart M.J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*. Boca Rotan: CRC Press, 1989.
52. Duda A., Penczek S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 1636.
53. Лебедев Б.В., Мухина Н.Н., Кулагина Т.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 1978. Т. 20. № 6. P. 1297.
54. Moody V., Needles H.L. *Major Fibers and Their Properties*. Norwich: Tufted Carpet, 2004.
55. Ma L., Deng L., Chen J. // *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 2014. V. 40. P. 845.
56. Sedlacek O., Monnery B.D., Filippov S.K., Hoogenboom R., Hruby M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 1648.
57. Gnanou Y., Lutz P., Rempp P. // *Makromol. Chem.* 1988. V. 189. P. 2885.
58. Comanita B., Noren B., Roovers J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 1069.
59. Lapienis G., Penczek S. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 6630.
60. Taton D., Saule M., Logan J., Duran R., Hou S., Chaikof E.L., Gnanou Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 1669.
61. Zhu W., Ling J., Shen Z. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 844.
62. Sunder A., Mulhaupt R., Frey H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 309.
63. Vairon J.-P., Spassky N. // *Cationic Polymerizations*. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 683.
64. Piotti M.E. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Pergamon Press, 2001.
65. P. Van Caeter, Goethals E.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. P. 393.
66. van Renterghem L.M., Goethals E.J., Du Prez F.E. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 528.
67. Oike H., Yoshioka Y., Kobayashi S., Nakashima M., Tezuka Y., Goethals E.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. P. 1185.
68. Rasolonjatovo B., Pitard B., Haudebourg T., Bennevault V., Guégan P. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 689.
69. Saegusa T., Hashimoto Y., Matsumoto S. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. P. 1.
70. Parzuchowski P., Maminski M.L. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 222.
71. Guo Y.-M., Zou Y.-F., Pan C.-Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. P. 1094.
72. Sharma K., Zolotarskaya O.Yu., Wynne K.J., Yang H. // *J. Bioactive Comp. Polym.* 2012. V. 27. P. 525.
73. Gant T.G., Meyers A.I. // *Tetrahedron*. 1994. V. 50. P. 2297.
74. Tomalia D.A., Sheetz D.P. // *J. Polym. Sci. A*. 1966. V. 4. P. 2253.
75. Kagiya T., Narisawa S., Maeda T., Fukui K. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1966. V. 4. P. 441.
76. Seeliger W., Aufderhaar E., Diepers W., Feinauer R., Nehring R., Thier W., Hellmann H. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1966. V. 78. P. 875.
77. Bassiri T.G., Levy A.J., Litt M.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1967. V. 5. P. 871.
78. Kagiya T., Matsuda T. // *J. Macromol. Sci. A*. 1971. V. 5. P. 1265.
79. Saegusa T., Ikeda H., Fuji H. // *Polym. J.* 1972. V. 3. P. 176.
80. Hoogenboom R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 7978.
81. Cai G., Litt M. H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 3603.
82. Kobayashi S., Uyama H., Narita Y. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 3232.
83. Chujo Y., Sada K., Kawasaki T., Saegusa T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1301.
84. Chang J.Y., Ji H.J., Han M.J., Rhee S.B., Cheong S., Yoon M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 1376.
85. Lamba J.J.S., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 1801.
86. Jin R.-H., Motoyoshi K.-I. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1999. V. 3. P. 60.
87. Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Kickelbick G., Schubert U.S. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2010. V. 6. P. 773.
88. Plet L., Delecourt G., Hanafi M., Pantoustier N., Pembouong G., Midoux P., Bennevault V., Guegan P. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. P. 109323.
89. Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebiecka B., Dworak A. // *Polym. Int.* 2011. V. 60. P. 1001.
90. Blokhin A.N., Kirila T.Yu., Kozina N.D., Razina A.B., Filippov A.P., Ten'kovtsev A.V. // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 247.
91. Blokhin A.N., Razina A.B., Bursian A.E., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. P. 52.

92. Kim K.-M., Ouchi Y., Chujo Y. // Polym. Bull. 2003. V. 49. P. 341.
93. Weberskirch R., Hettich R., Nuyken O., Schmaljohann D., Voit B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 863.
94. Adeli M., Kalantari M., Zarnega Z., Kabiri R. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 2756.
95. Brummelhuis N., Schlaad H. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1180.
96. Alvaradejo G.G., Nguyen H.V.-T., Harvey P., Gallagher N.M., Le D., Ottaviani M.F., Jasanoff A., Delaittre G., Johnson J.A. // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. P. 473.
97. Lambermont-Thijs H.M.L., Fijten M.W.M., Schubert U.S., Hoogenboom R. // Aust. J. Chem. 2011. V. 64. P. 1026.
98. Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. P. 110637.
99. Rudolph T., Crotty S., Schubert U.S., Schacher F.H. // e-Polymers. 2015. V. 15. P. 227.
100. Stradman S., Pulkkinen P., Tenhu H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3349.
101. Tenkovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // Polymer Science B. 2012. V. 54. P. 142.
102. Kurlykin M.P., Bursian A.E., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Fibre Chem. 2015. V. 47. P. 291.
103. Kirila T., Smirnova A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Coll. Polym. Sci. 2020. V. 298. P. 535.
104. Lezov A.A., Gubarev A.S., Podsevalnikova A.N., Senchukova A.S., Lebedeva E.V., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Nekrasova T.N., Andreeva L.N., Smyslov R. Yu., Gorshkova Yu.E., Kopitsa G.P., Rădulescu A., Pipich V., Tsvetkov N.V. // Coll. Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 285.
105. Kurlykin M.P., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 1. P. 51.
106. Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 307.
107. Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.