

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гришин Д.Ф.\*

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского*

\*grishin@ichem.unn.ru

*Рассмотрены основные тенденции современного развития концепции контролируемой радикальной полимеризации, а также конкретные примеры применения методологии контролируемого синтеза высокомолекулярных соединений для получения высокотехнологичных полимеров и макромолекулярных структур, включая прекурсоры для производства углеволокна и другие перспективные полимерные композиционные материалы.*

**Ключевые слова:** синтез полимеров, радикальная полимеризация, композиционные материалы, макромолекулярный дизайн.

## SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMERS AND MACROMOLECULAR STRUCTURES UNDER CONDITIONS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION

Grishin D.F.

*N.I. Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod*

*The main trends in the modern development of the concept of controlled radical polymerization, as well as specific examples of the application of the methodology of controlled synthesis of macromolecular compounds to obtain high-tech polymers and macromolecular structures, including precursors for the production of carbon fiber and other promising polymer composite materials, are considered.*

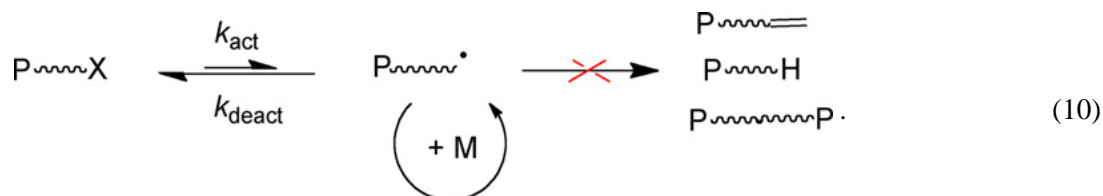
**Keywords:** polymer synthesis, radical polymerization, composite materials, macromolecular design

### Введение

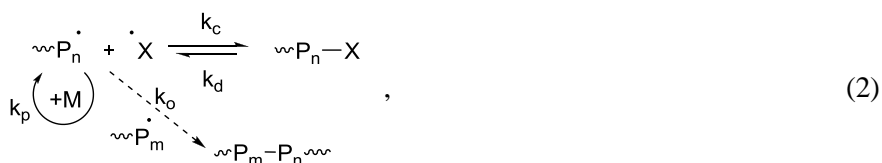
В 2020 году научная общественность отметила столетний юбилей с момента публикации пионерских работ Штаудингера в области изучения каучука, которые фактически явились основой создания полимерной химии [1]. Несомненно, что одна из наиболее ярких страниц в истории становления науки о полимерах связана с радикальной полимеризацией. Радикальная полимеризация – наиболее распространенный метод синтеза полимерных материалов в промышленности. Её отличительной особенностью является толерантность к различным функциональным группам, а также значительно меньшая по сравнению с ионной полимеризацией чувствительность к наличию примесей в мономерной среде. Высокая реакционная способность радикалов, с одной стороны, способствует протеканию полимеризации с высокими скоростями, а с другой стороны, приводит к ускорению реакций диспропорционирования и рекомбинации с их участием. В результате наблюдается низкий контроль за молекулярно-массовыми характеристиками полимеров и высокая полидисперсность образцов. Вместе с тем хорошо известно, что свойства полимеров и их применение во многом зависят от молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения (ММР), а также состава, топологии и функциональных групп, характеризующих полимер. В этой связи синтетические методы, которые позволяют осуществлять контроль над этими параметрами, имеют исключительно важное значение.

### Основные методы контролируемого синтеза макромолекул

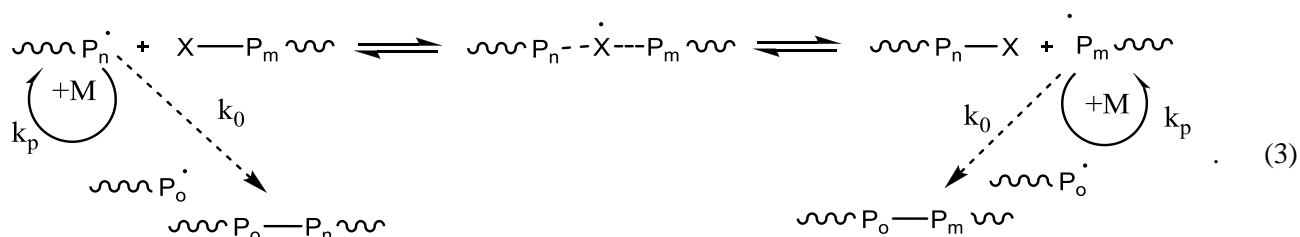
В последние 15–20 лет синтезу полимеров в условиях радикального инициирования был дан мощный импульс дальнейшего развития в виде концепции контролируемой радикальной полимеризации (КРП) или полимеризации в режиме «живых» цепей [2, 3]. Ключевой стадией этой методологии служит равновесие между растущей («живущей») радикальной цепью и её спящей («мертвой») разновидностью (схема 1), что позволяет существенно уменьшить вклад необратимого обрыва цепи в результате рекомбинации растущих макрорадикалов. Тем самым появляется возможность контроля над молекулярными массами, полидисперсностью и функциональностью полимеров.



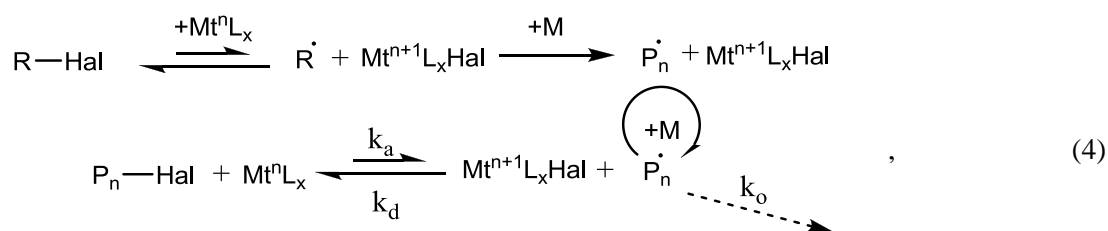
Разработанные к настоящему времени методы КРП объединяют в себе достоинства живой ионной полимеризации с преимуществами радикальных процессов. При этом с точки зрения механизма различают три основных типа КРП, дифференцированные природой процесса дезактивации: обратимое ингибирование с участием стабильных радикалов (схема 2), обратимая передача цепи (схема 3) и обратимый перенос атома (схема 4).



где  $\sim \text{P}_n \cdot$  – полимерный радикал,  $\text{X} \cdot$  – стабильный радикал,  $k_c$ ,  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_0$  – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва соответственно,  $\text{M}$  – мономер.



где  $\sim \text{P}_n \cdot$ ,  $\sim \text{P}_m \cdot$ ,  $\sim \text{P}_o \cdot$  – полимерные радикалы,  $\text{X} \cdot$  – переносимая группа,  $k_p$ ,  $k_0$  – константы скоростей роста и обрыва соответственно,  $\text{M}$  – мономер.



где  $\text{Mt}^n \text{L}_x$  – металлокомплексный катализатор;  $\text{M}$  – мономер;  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_0$  – константы скоростей реакции активации, дезактивации и обрыва цепи.

Первая методология основана на обратимой дезактивации растущего макрорадикала путем реакции обратимого обрыва полимерной цепи с участием стабильного радикала (реакция 1 схемы 2) и последующего гомолитического разрыва лабильной связи в образовавшемся интермедиате с восстановлением растущей полимерной цепи и стабильного радикала. Стабильный радикал  $\text{X} \cdot$  в конечном счете становится доминирующим радикалом в системе вследствие своей стабильности. Одним из наиболее распространенных типов стабильных радикалов, которые использовались для этих целей, были нитроксильные радикалы и в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) [5]. Позднее этот метод проведения КРП был усовершенствован путем использования оригинального подхода, связанного с генерированием стабильных нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной системе (in situ Stable Free Radical Polymerization) [6,7] в результате взаимодействия растущих макрорадикалов со спиновыми ловушками, как правило, нитронами и нитрозосоединениями:



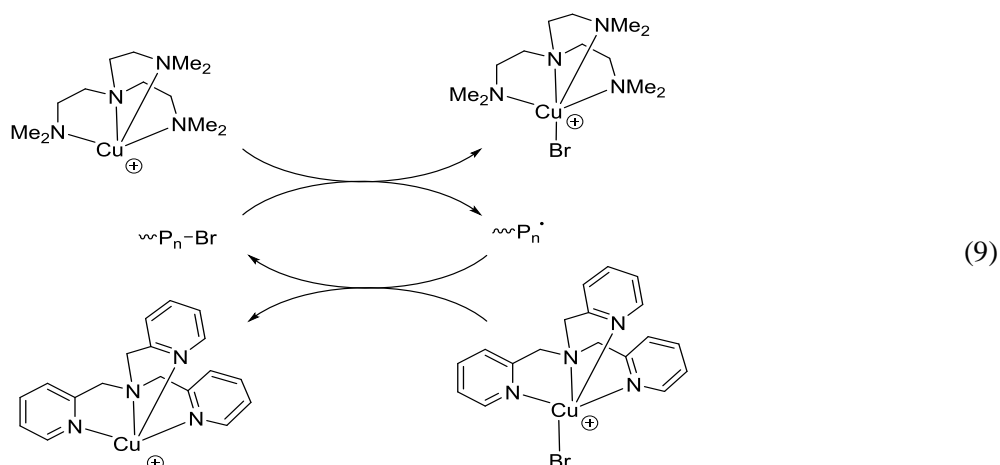


Данный метод, получивший название eATRP, успешно использован как для полимеризации (мет) акриловых мономеров [24] в режиме «живых» цепей, так и для синтеза сверхразветвленных звездообразных макромолекулярных структур. В качестве катализаторов в процессах этого типа могут выступать соединения меди, рутения и ряда других металлов. Важным достоинством указанной методологии является возможность использования очень низкой концентрации металлсодержащего катализатора, а также отсутствие необходимости в дополнительном введении восстанавливающего агента в систему. Существенный недостаток заключается в необходимости применения электрохимической ячейки для проведения процесса и фонового электролита, который в дальнейшем должен быть выделен из системы. Все это накладывает ограничения на применение данного метода в условиях промышленного синтеза полимеров.

Еще одним оригинальным методом повышения эффективности процессов ATRP является так называемый «тандемный» катализ, который предполагает одновременное использование двух различных катализаторов, отличающихся своей активностью. Присутствие в системе активного металлокомплекса, обеспечивающего быструю генерацию активных частиц, в сочетании с металлокомплексом, способным к быстрой деактивации растущих цепей, дает возможность повысить скорость полимеризации и снизить долю реакций квадратичного обрыва цепи. Предложенный подход позволяет улучшить контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров и уменьшить время синтеза полимеров, что делает данный способ синтеза привлекательным в практическом плане.

В частности, указанный подход был успешно использован для проведения синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила как прекурсоров для производства высокопрочного углеволокна – стратегически важного композиционного материала [25]. Установлено [26], что одновременное присутствие в системе комплексов меди с двумя азотсодержащими полидентатными лигандами: 2,2'-бипиридином (bpy) + трис(2-пиридинометил)амином (ТПМА), ТПМА + трис[2-(диметиламино)этил]амином (Me<sub>6</sub>TREN) или Me<sub>6</sub>TREN + bpy, позволяет увеличить скорость полимеризации по сравнению с исходными системами, содержащими лишь один из металлокомплексов при сохранении контроля над процессом. Наиболее перспективной системой для получения узкодисперсного полиакрилонитрила и проведения процесса до высоких степеней конверсии является композиция CuBr/(bpy+ТПМА), позволяющая достичь степени превращения мономера более 90 %. Каталитические системы, содержащие Me<sub>6</sub>TREN, характеризуются большей активностью с точки зрения достижения высоких значений конверсии за короткий промежуток времени (за 9 часов конверсия мономера превышает 70 %). В то же время, полимеризация в присутствии данного лиганда характеризуется затуханием и некоторым снижением степени контроля на глубоких степенях превращения, что отражается в уширении ММР полученных образцов.

С использованием метода циклической вольтамперометрии и квантово-химического моделирования был исследован механизм тандемного катализа и в частности окислительно-восстановительных превращений комплексов меди [26]. Установлено, что в системе имеет место равновесие между окисленной и восстановленной формами металлокомплексов. Комплекс CuBr/Me<sub>6</sub>TREN, обладая высокой донорной способностью, выступает в качестве активатора, в то время как CuBr<sub>2</sub>/ТПМА, являясь более сильным окислителем, играет роль деактиватора, который обратимо останавливает процесс полимеризации:

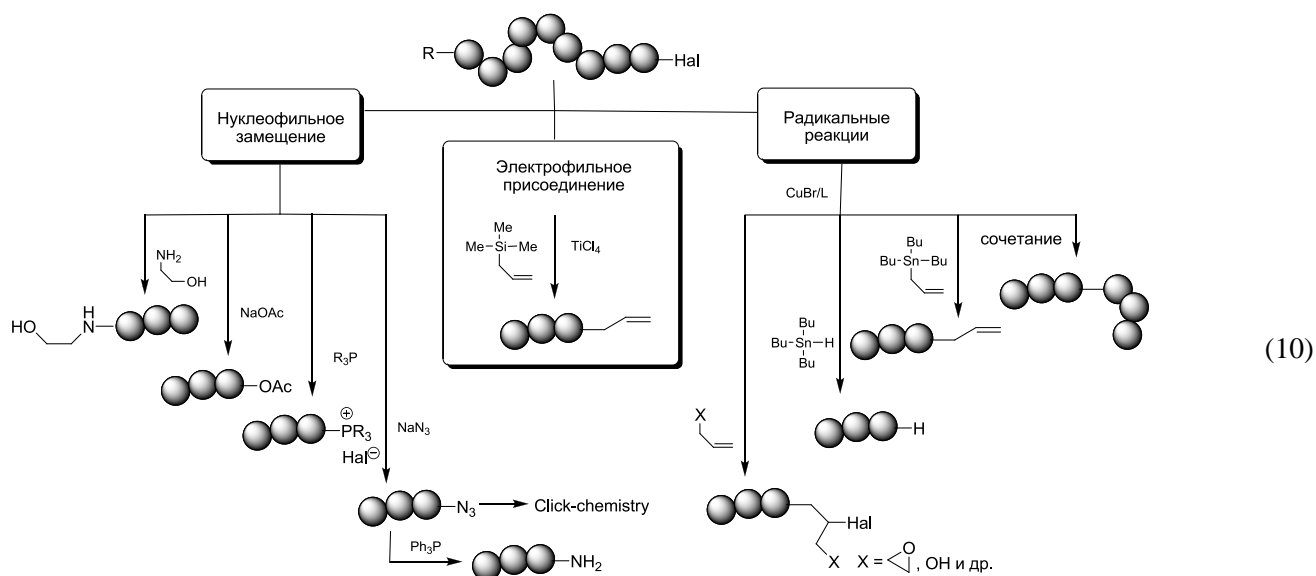


Таким образом, предложенный механизм предполагает участие обоих комплексов меди в реакции полимеризации. Один металлокомплекс является активатором, а второй – деактиватором процесса. Одновременное использование двух лигандов в процессах радикальной полимеризации по механизму ATRP, катализируемых комплексами металлов, может рассматриваться как один из способов повышения скорости процесса и степени контроля над ним. В процессе полимеризации небольшое количество высокоактивного комплекса быстро активирует процесс, генерируя растущие радикалы, в то время как комплекс-деактиватор,

взятый в большем количестве, временно переводит цепи в неактивное состояние, предотвращая их бимолекулярный обрыв, с сохранением контроля над процессом. Проведенные эксперименты и квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что данный способ проведения полимеризации пригоден для комплексов с близкими значениями редокс-потенциалов.

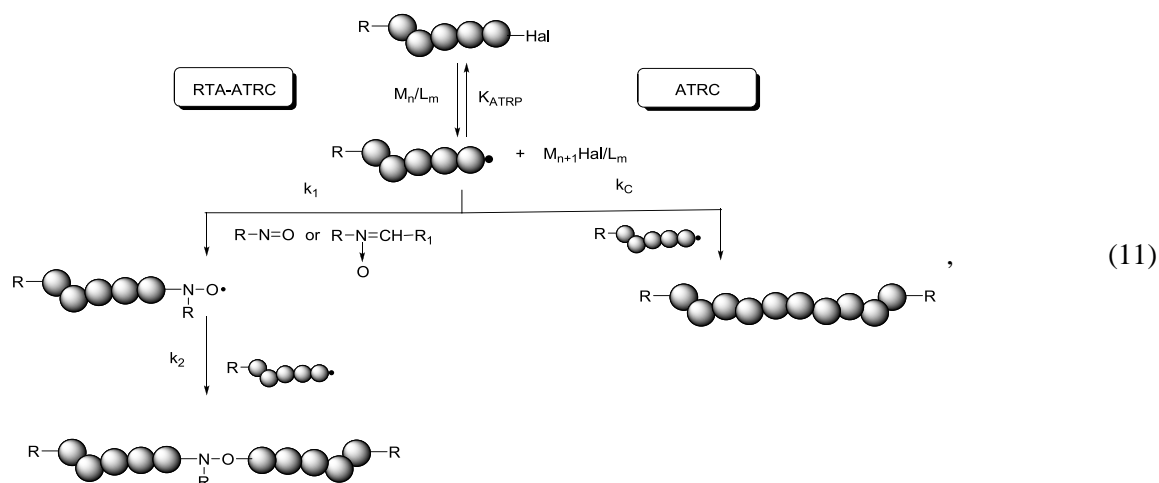
Перспективным подходом, используемым в настоящее время для повышения эффективности процессов КПП, является применение бинарных инициаторов [27]. В частности, с использованием указанного подхода удалось осуществить синтез высокомолекулярных образцов гомо- и сополимеров акрилонитрила как прекурсоров для производства углеродного волокна. Например, использование в качестве инициатора этиленгликоль-бис(2-бromoизобутират) (2f-BiB), содержащего два атома брома на концах молекулы, в сочетании с каталитической системой на основе бромида меди (I) и двух азотсодержащих лигандов (ТПМА :  $\text{Me}_6\text{TREN} = 4 : 1$ ) позволяет получать гомо- и сополимеры акрилонитрила со значением молекулярной массы выше 100 кДа. Примечательно, что применение указанного инициатора дает возможность проводить процесс до глубоких степеней превращения мономера за меньшее время по сравнению с монофункциональными аналогами. Процесс характеризуется постоянной концентрацией радикальных частиц, что характерно для контролируемой полимеризации и высоким выходом конечного продукта. Следует отметить, что введение сомономеров приводит к небольшому замедлению процесса и снижению степени контроля над ним по сравнению с гомополимеризацией акрилонитрила. Вместе с тем линейный рост ММ с конверсией и хорошее соответствие экспериментально определенной ММ с теоретически рассчитанными значениями позволяют говорить о высокой степени контроля над полимеризацией.

Отличительной особенностью полимеров, синтезируемых с участием металлокомплексов в условиях АТРП, является наличие атома галогена на конце макромолекулярной цепи. Указанный атом галогена может быть преобразован в другие концевые функциональные группы с использованием реакций нуклеофильного замещения или электрофильного присоединения, а также за счет радикальных реакций замещения или присоединения (схема 1).



Оригинальным подходом к синтезу макромолекулярных структур в условиях КПП является методология Atom Transfer Radical Coupling (ATRC), активно развиваемая в последние годы [28]. С её помощью можно синтезировать макромолекулы с симметричной структурой и удвоенной ММ, телехелатные, макроциклические и мультиблочные продукты, в том числе полимеры с различными концевыми функциональными группами. При этом особого внимания заслуживают работы, связанные с реакциями сочетания полимерных цепей, основанные на использовании спиновых ловушек, например, нитронов. Данные процессы получили название Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA ATRC). Они позволяют получать высокомолекулярные алкоксиамины с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также макромолекулярные структуры с различной топологией, которые могут участвовать в дальнейшем ступенчатом росте полимерной цепи при введении дополнительной порции мономера [29].

Схемы процессов сочетания по механизмам ATRC RTA ATRC в присутствии нитронов и нитрозосоединений представлены ниже.



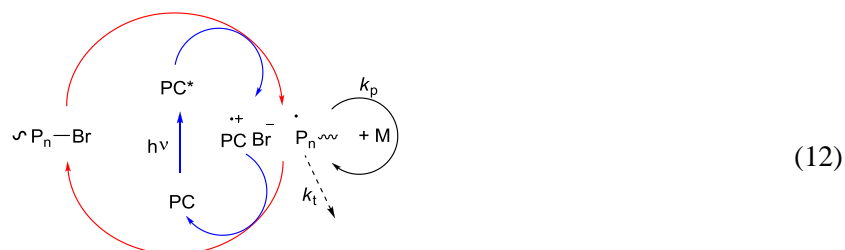
где  $K_{\text{ATRP}}$  – константа равновесия ( $K_{\text{ATRP}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$ , отношение констант скоростей активации и дезактивации;  $k_C$  – константа скорости рекомбинации;  $k_1$  – константа скорости акцептирования активных радикалов нитронами или нитрозосоединениями;  $k_2$  – константа скорости обрыва активных радикалов с участием нитроксильного радикала.

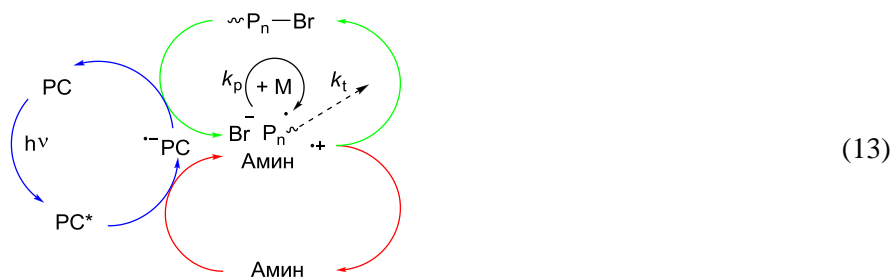
### Природоподобные технологии в контролируемом синтезе макромолекул

Анализ литературных данных, в том числе приведенных выше, однозначно свидетельствует о том, что методы ATRP и связанные с ними процессы ATRC, предполагающие использование комплексов металлов переменной валентности, являются наиболее эффективными подходами КРП в плане синтеза полимеров с заданной ММ и топологией. Вместе с тем использование металлокомплексов в ряде случаев оказывается критичным, например, в случае применения полимеров в микроэлектронике, а также биологических и медицинских технологиях, где содержание даже следовых количеств металла является недопустимым. В этой связи, разработка методов полимеризации по механизму с переносом атома без использования металлокомплексов является актуальным направлением в области контролируемого синтеза макромолекул. В иностранной литературе для характеристики этого направления КРП применяют термины Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF ATRP), Organocatalyzed ATRP (O-ATRP) [30] или Photoinduced Electron Transfer ATRP (PET-ATRP) [31]. В последние годы это направление синтетической химии полимеров привлекает особое внимание исследователей и в связи с развитием концепции «зеленой» химии.

В данной методологии, как и в случае процессов ATRP с участием металлокомплексов, в основе контроля над ММР образцов лежит обратимый перенос атома галогена между «спящей» полимерной цепью и катализатором, в роли которого в данном случае выступает не комплекс металла, а органическое соединение, как правило, полиароматическое и гетероароматическое производное. Благодаря наличию развитой системы сопряженных  $\pi$ -связей, такого рода соединения способны поглощать электромагнитное излучение, переходя при этом в возбужденное состояние. Важно, чтобы возбужденное состояние молекулы имело относительно длительное время жизни, поскольку оно должно успеть вступить в окислительно-восстановительную реакцию до возврата в основное состояние. В свою очередь, процессы окисления и восстановления фотокатализатора должны быть обратимыми, чтобы каталитический цикл смог замкнуться.

Процессы MF ATRP протекают по двум механизмам: с окислительным циклом гашения, в котором катализатор (PC) переходит в возбужденное состояние и окисляется до соответствующего катион-радикала (схема 12) и с восстановительным циклом гашения, в ходе которого катализатор в возбужденном состоянии восстанавливается до анион-радикала за счет присутствующего в системе восстановителя, например, амина (схема 13).





В качестве фотокатализаторов (PC) процессов данного типа широко используется 10-фенилфенотиазин и его аналоги, которые способны проводить контролируемый синтез полимеров на основе метакриловых мономеров под действием излучения ближнего УФ-диапазона (380 нм) [32].

Еще одним классом гетероциклических соединений, способных выступать в качестве катализаторов процесса MF ATRP, являются N,N-диарилдигидрофеназины. Полимеризация MMA в их присутствии протекает в контролируемом режиме с образованием полимеров с коэффициентами полидисперсности на уровне ~1,1 [33].

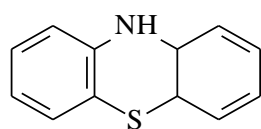
Для достижения высокой эффективности органический катализатор должен характеризоваться высоким коэффициентом экстинкции на длинах волн, соответствующих возбуждающему излучению. При этом возбужденное состояние должно обладать большим временем жизни. По этому параметру органические соединения существенно уступают комплексам переходных металлов.

С использованием указанной методологии удалось провести полимеризацию в режиме «живых» цепей ряда акриловых мономеров, включая MMA, акрилонитрил, 2-(диметиламино)метакрилат и другие непредельные соединения. Процесс полимеризации характеризуется линейным ростом ММ с конверсией, а также исходящей из нуля линейной зависимостью отношения логарифма начальной концентрации мономера к текущей концентрации, что свидетельствует о постоянстве числа растущих цепей в ходе полимеризации и является однозначным доказательством протекания синтеза полимеров в режиме «живых» цепей. Диапазон ММ синтезированных по данному методу полимеров фактически аналогичен указанному параметру для макромолекул, полученных в условиях классической ATRP с участием металлокомплексов, однако, значение коэффициентов полидисперсности в ряде случаев существенно выше, что указывает на более низкую степень контроля над процессом.

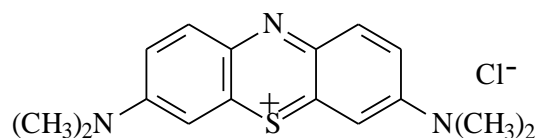
В случае, если MF ATRP протекает по восстановительному циклу гашения (схема 13), в качестве фотокатализаторов применяют традиционные для радикальной полимеризации фотоинициаторы, например, бензофенон в сочетании с третичным амином, выполняющим роль восстановителя. Под действием кванта света фотокатализатор переходит в возбужденное состояние, характеризующееся высоким окислительным потенциалом, которое окисляет амин до катион-радикала с образованием анион-радикала катализатора. Анион-радикальная форма катализатора в свою очередь восстанавливает алкилгалогенид или «спящую» полимерную цепь, инициируя или реинициируя процесс полимеризации. Образующийся галогенид-анион образует ионную пару с катион-радикалом амина. Взаимодействие ионной пары с радикалом приводит к обратимому обрыву цепи. Кроме бензофенона в качестве катализаторов в процессах этого типа были успешно применены производные тиоксантона и бензальдегида, камфорхинон, флуоресцеин и красители на его основе [34, 35].

С точки зрения экономических затрат, а также концепции «зеленой» химии использование органических катализаторов более предпочтительно, чем применение металлокомплексных регуляторов ATRP, содержащих дорогостоящие лиганды в своем составе. Кроме того, как уже указывалось выше, наличие даже следов металла в составе синтезированного полимера существенно ограничивает возможность использования полимерных материалов в электронике, биомедицине и ряде других высокотехнологичных областей. В этой связи разработка новых высокоэффективных органических (Metal-Free) катализаторов для процессов КРП весьма актуальна и практически значима. При этом особый интерес вызывают фотокаталитические системы, которые, с одной стороны, эффективны в низких концентрациях, а с другой стороны, способны инициировать процессы контролируемого синтеза макромолекул в области ближнего УФ-диапазона (350–410 нм) или видимого света (400–700 нм), поскольку интервал спектра 180–320 нм, в котором работают большинство известных фотокатализаторов, опасен для здоровья.

Среди соединений, способных поглощать свет в видимой области спектра и имеющих высокие значения коэффициентов поглощения, несомненный интерес представляют промышленные красители. Многие из них коммерчески доступны и применяются в качестве индикаторов в аналитической химии. В частности, установлено, что производное фенотиазина (ФТ) – метиленовый синий (МС) может быть применен как фотокатализатор для проведения полимеризации MMA в условиях MF ATRP [36]. В качестве инициаторов процесса синтеза макромолекул были использованы этил-2-бромизобутират, четырехбромистый углерод и другие галогенпроизводные.



фенотиазин (ФТ)



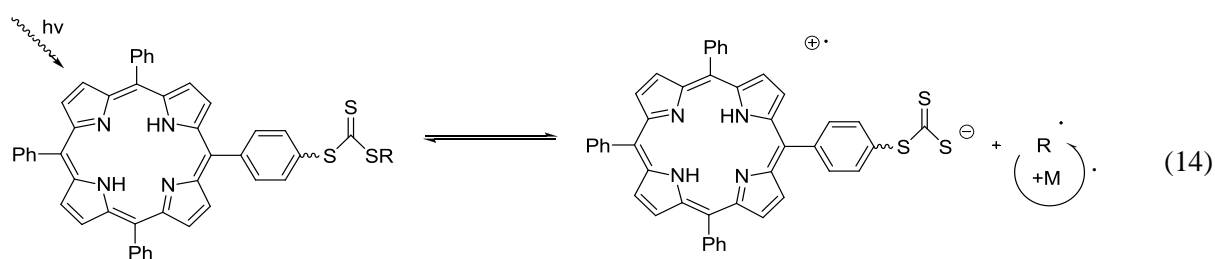
метиленовый синий (МС)

Показано, что полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью и в контролируемом режиме даже при низких концентрациях метиленового синего, причем с использованием в качестве источника излучения обычных светодиодных лент. Скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образцов определяются природой источника света (теплый белый свет, LED-лента 400–800 нм или голубой свет, LED-лента RGB типа  $470 \pm 10$  нм), а также строением инициатора и введения дополнительных активаторов. В частности, использование теплого белого света наиболее благоприятно в плане достижения высокой конверсии мономера. Электронодонорные добавки, например, алифатические амины, облегчают обратимый переход катализатора из одной формы в другую (схема 13) и тем самым ускоряют процесс полимеризации, а также способствуют формированию линейной зависимости роста ММ полимеров от конверсии, что является одним из основных признаков полимеризации в режиме «живых» цепей.

Применение фотокатализа для перевода полимерной цепи из «спящего» состояния в активное может быть успешно использовано не только в случае ATRP, но и при протекании процесса по механизму обратимой передачи цепи. Данное направление КРП, именуемое в литературе как фотоиндуцированная ОПЦ (ФИ-ОПЦ, в англоязычной литературе Photoinduced Electron Transfer, PET-RAFT) также активно развивается в последние годы [37]. В его основе лежит использование фотоиницирования для гомолиза лабильной связи углерод-серы в соответствующих аддуктах с образованием активных радикалов, которые в свою очередь способны вести процесс полимеризации по механизму обратимой передачи цепи. Таким образом, можно реиницировать процесс полимеризации без использования радикального инициатора, что позволяет добиться более высокой степени контроля над ММР. Малая чувствительность рассматриваемых систем к кислороду воздуха делает возможным их применение для проведения процесса в проточных фотореакторах или для 3D-печати [38].

Среди катализаторов процесса ФИ-ОПЦ особое место занимают порфириновые производные [39, 40], в том числе хлорофилл. Применение последнего соединения является особенно интересным с точки зрения «зеленой химии», причем в самом прямом смысле этого слова. Процесс протекает под действием излучения длинноволнового диапазона (635 нм). Преимуществом хлорофилла является его деградация на воздухе после окончания процесса, приводящая к потере окраски. Следует отметить, что для проведения полимеризации можно использовать как чистый хлорофилл, так и его экстракт, выделенный из растительного сырья без глубокой очистки. Синтезирован ряд аналогов хлорофилла, которые также можно применять в ФИ-ОПЦ. Одним из них является комплекс тетрафенилпорфирина с цинком, который способен инициировать процесс КРП широкого спектра мономеров, включая (мет)акрилаты, акриламиды и стирол.

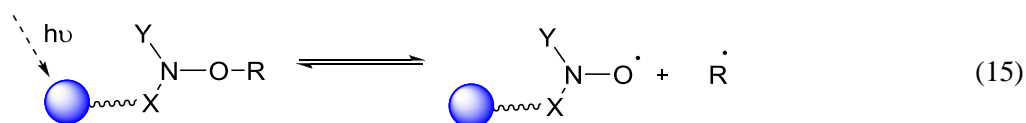
Эффективным способом повышения каталитической активности порфириновых производных является получение на их основе ОПЦ-агентов. В системах такого типа тритиокарбонатная группа, ответственная за регулирование процесса полимеризации и порфириновый фрагмент, выступающий в роли «молекулярной антенны», находятся в непосредственной близости друг от друга, что существенно повышает вероятность активации полимеризации [39, 40]. После возбуждения электромагнитным излучением протекает внутрисферный одноэлектронный перенос между двумя частями молекулы, что приводит к иницированию полимеризации (схема 14).



Облучение световым потоком может быть успешно использовано и для повышения эффективности процессов контролируемого синтеза макромолекул по механизму обратимого ингибирования. Первым примером процессов такого типа явилась фотополимеризация СТ в присутствии алкоксиаминов на основе ТЕМПО и ксантона как фотосенсибилизатора [40]. При этом процесс фотополимеризации по механизму

обратимого ингибирования можно целенаправленно регулировать (инициировать, остановить и вновь запустить) путем включения и выключения света. Процесс протекает до высокой конверсии уже при комнатной температуре, однако ММР синтезированных образцов достаточно широкое.

В целом для эффективного осуществления КРП по механизму обратимого ингибирования алкоксиамины должны быть «подключены» к подходящему сенсibiliзатору (на рисунке изображен в виде сферы):



В качестве таких групп могут выступать сопряженные системы (бензофенон, нафталин, хинолин и т. п.) [41, 42], в присутствии которых фотоиндуцированная полимеризация ММА может протекать при комнатной температуре. Процесс характеризуется линейным ростом ММ с конверсией и невысокими значениями коэффициентов полидисперсности ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,3-1,4$ ). Контролируемый характер полимеризации также подтверждается проведением постполимеризации.

В целом следует отметить, что идея использования фотокатализа для проведения КРП приближает синтетическую химию полимеров к процессам синтеза биополимеров в живой природе в результате фотосинтеза, протекающего за счет энергии солнечного излучения. Несомненно, что применение фотокатализа для проведения контролируемого синтеза макромолекул является новым значимым направлением, которое в перспективе может привести к промышленному производству функциональных полимеров широкого спектра применения, в том числе для биомедицины и электроники.

### **Заключение**

Проведенный выше анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время направленные методы получения нового типа полимеров и макромолекулярных структур непосредственно связаны с использованием достижений КРП, при этом наиболее эффективным вариантом реализации данного метода является полимеризация по механизму с переносом атома. Причем в последние годы особое внимание уделяется разработке методов полимеризации по механизму АТРР с использованием органических не содержащих металл катализаторов (Metal Free АТРР). Также значительный интерес исследователей вызывает разработка эффективных методов проведения КРП в условиях ультрафиолетового излучения ближнего диапазона и видимого света, в том числе выдаваемого промышленно выпускаемыми светодиодами, которые являются перспективными источниками излучения для фотохимии. Использование светового потока определенных длин волн может обеспечить возможность проведения контролируемого синтеза макромолекул при достаточно низких температурах, включая комнатную, что благоприятно отражается на полидисперсности, а также микроструктуре полимерных образцов.

С использованием указанных подходов синтетические методы КРП могут быть приближены к химическим процессам, протекающим в живых системах в условиях фотоиницирования и фотокатализа. Фактически речь идет о применении «природоподобных» технологий в синтезе функциональных полимеров. Высокая эффективность подобного рода процессов в сочетании с селективностью может способствовать расширению потенциала практического применения методологии КРП в плане синтеза функциональных полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик.

Несомненно, что наряду с фундаментальной составляющей данная тематика имеет четко выраженную практическую направленность в плане создания новых полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств и характеристик, включая полимеры медицинского назначения, в том числе применяемые для адресной доставки лекарственных препаратов, импланты и адгезивы нового поколения, химически усиленные полимерные фоторезисты для производства интегральных микросхем и другие функциональные полимеры, включая композитные материалы.

Конечно, в ближайшие годы КРП вряд ли заменит обычную радикальную полимеризацию в плане производства крупнотоннажных товарных полимеров. Однако совершенно очевидно, что она является изящным и эффективным инструментом для синтеза небольших объемов полимеров с особым комплексом свойств, контролируемой архитектурой и молекулярно-массовыми характеристиками.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150) и Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

### Библиография

1. Shtaudinger H. Über Polymerisation // *Europ. J. Inorg. Chem.* 1920. V. 53, N 6. P. 1073–1085.
2. Gao Y., Newland B., Matyjaszewski K., Tai H., Wang W. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers // *Nature Reviews Chemistry.* 2020. V. 4, N 4. P. 194–212.
3. Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies, Ed. by K. Matyjaszewski, H. Gao, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky. Washington: American Chemical Society, 2018. 480 p.
4. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение // *Успехи химии.* 2021. Т. 90, № 2. С. 231–264.
5. Nitroxide Mediated Polymerization From Fundamentals to Applications in Materials Science, Ed. D. Gigmes. London: The Royal Society of Chemistry, 2016. 500 p.
6. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Нитроксильные радикалы, образующиеся in situ, как регуляторы роста полимерной цепи // *Успехи химии.* 2009. Т. 78, № 6. С. 579–613.
7. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. Нитроны- новый класс регуляторов роста полимерной цепи // *Высокомогл. соед. А.* 1999. Т. 41, № 4. С. 609–614.
8. Колякина Е.В., Шоипова Ф.Х., Алыева А.Б., Гришин Д.Ф. Особенности реакций сочетания полистирола в присутствии  $\alpha$ -динитронов на основе глиоксаля // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2021. Т. 70, № 9. С. 1736–1745.
9. Hatton F.L. Recent advances in RAFT polymerization of monomers derived from renewable resources // *Polym. Chem.* 2020. V. 11, N 2. P. 220–229.
10. Lopez G., Thenappan A., Améduri B. Synthesis of chlorotrifluoroethylene-based block copolymers by iodine transfer polymerization // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4, N 1. P. 16–20.
11. Debuigne A., Poli R., Jérôme C., Jérôme R., Detrembleur C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34, N 3. P. 211–239.
12. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization // *Chem. Rev.* 2001. V. 101, N 12. P. 3689–3745.
13. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул // *Успехи химии.* 2008. Т. 77, № 7. С. 672–689.
14. Matyjaszewski K., Xia J. Atom transfer radical polymerization // *Chem. Rev.* 2001. V. 101, N 9. P. 2921–2990.
15. Grishin I.D., Kiseleva N.E., Grishin D.F. ATRP catalysed by ruthenacarboranes for successful synthesis of random and block-copolymers based on methacrylic monomers // *Journal of Polymer Research.* 2015. V. 22, N 209.
16. Ishio M., Katsube M., Ouchi M., Sawamoto M., Inoue Y. Active, versatile, and removable iron catalysts with phosphazanium salts for living radical polymerization of methacrylates // *Macromolecules.* 2009. V. 42, N 1. P. 188–193.
17. Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40, N 1. № статьи 1800616.
18. Zhu G., Zhang L., Zhang Z., Zhu J., Tu Y., Cheng Z. Zhu X. Iron-mediated ICAR ATRP of methyl methacrylate // *Macromolecules.* 2011. V. 44, N 9. P. 3233–3239.
19. Lamson M., Kopeć M., Ding H., Zhong M., Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICARATRP with low concentrations of catalyst // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2016. V. 54, N 2. P. 1961–1968.
20. Гришин И.Д., Курочкина Д.Ю., Гришин Д.Ф. Влияние природы активирующего агента на контролируемый синтез полиакрилонитрила под действием систем на основе бромида меди (I) и трис[(2-пиридил)метил]амин // *Высокомолекулярные соединения Б.* 2017. Т. 59, № 3. С. 186–196.
21. Гришин И.Д., Киселева Н.Е., Дьячихин Д.И., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2015. Т. 64, № 8. С. 1942–1948.
22. Magenau A.J.D., Kwak Y., Matyjaszewski K. ATRP of Methacrylates Utilizing  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$  and Copper Wire // *Macromolecules.* 2010. V. 43, N 23. P. 9682–9689.
23. Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J.F., Davis T.P., Whittaker M.R., Haddleton D.M. Cu(0)-mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis // *Chem. Rev.* 2016. V. 116, N 3. P. 835–877.
24. Park S., Chmielarz P., Gennaro A., Matyjaszewski K. Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54, N 1. P. 2388–2392.

25. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Контролируемый синтез гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 7. С. 712–736.
26. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. Tandem catalysis of Atom Transfer Radical Polymerization of acrylonitrile based on simultaneous use of two copper complexes // *Journal of Polymer Research*. 2021. V. 28, N 12. № статьи 457.
27. Гришин И.Д., Стахи С.А. Способ получения сополимера акрилонитрила. Патент РФ № 2697882 от 21.08.2019. Бюл. 2019. № 24.
28. Wong E.H.H., Boyer C., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C., Junkers T. Spin capturing with nitrones: radical coupling reactions with concurrent introduction of mid-chain functionality // *Chem. Commun.* 2010. V. 46, N 11. P. 1959–1961.
29. Scott C. Blackburn, Kenneth D. Myers, Eric S. Tillman. Macrocyclic poly(methyl acrylate) and macrocyclic poly(methyl acrylate-block-styrene) synthesized by radical trap-assisted atom transfer radical coupling // *Polymer*. 2015. V. 68, N 6. P. 284–292.
30. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light // *Science*. 2016. V. 352, N 6289. P. 1082–1086.
31. Discekici E.H., Anastasaki A., de Alaniz J.R., Hawker C.J. Evolution and future directions of metal-free atom transfer radical polymerization // *Macromolecules*. 2018. V. 51, N 19. P. 7421–7434.
32. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136, N 45. P. 16096–16101.
33. Shanmugam S., Boyer C. Organic photocatalysts for cleaner polymer synthesis // *Science*. 2016. V. 352, N 6289. P. 1053–1054.
34. Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y. Conventional type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization // *Polym. Chem.* 2017. V. 8, N 12. P. 1972–1977.
35. Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y. LED and visible light-induced metal free ATRP using reducible dyes in the presence of amines // *Polym. Chem.* 2016. V. 7, N 39. P. 6094–6101.
36. Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Methylene Blue and Organobromides under Visible Light Irradiation // *Iranian Polymer Journal*. 2021. V. 30, N 11. P. 1117–1126.
37. Xu J., Shanmugam S., Duong H.T., Boyer C. Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition–fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization // *Polym. Chem.* 2015. V. 6, N 12. P. 5615–5624.
38. Bagheri A., Bainbridge C.W.A., Engel K.E., Qiao G.G., Xu J., Boyer C., Jin J. Oxygen tolerant PET-RAFT facilitated 3D printing of polymeric materials under visible LEDs // *ACS Appl. Polym. Mat.* 2020. V. 2, N 2. P. 782–790.
39. Shanmugam S., Xu J., Boyer C. Utilizing the electron transfer mechanism of chlorophyll a under light for controlled radical polymerization // *Chem. Sci.* 2015. V. 6, N 2. P. 1341–1349.
40. Xu J., Shanmugam S., Boyer C. Organic Electron Donor-Acceptor Photoredox Catalysts: Enhanced Catalytic Efficiency toward Controlled Radical Polymerization // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4, N 9. P. 926–932.
41. Su J., Liu X., Hu J., You Q., Cui Y., Chen Y. Photo-induced controlled radical polymerization of methyl methacrylate mediated by photosensitive nitroxides // *Polym. Int.* 2015. V. 64, N 7. P. 867–881.
42. Guillanene Y., Versace D. L., Bertin D., Lalevee J., Fouassier J. P., Gignes D. Light sensitive alkoxyamines: Applications in nitroxide mediated photopolymerization // *Polymer preprints*. 2011. V. 52, N 3. P. 527–528.