



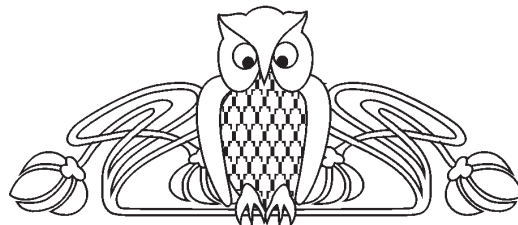
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22  
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 12–22

Обзорная статья

УДК 66.095.26-922.3:678.745.842"2005/2020"

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

## Разветвлённые полимеры N-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы



Т. А. Байбурдов<sup>1,2</sup>, С. Л. Шмаков<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «АКРИПОЛ», доцент кафедры полимеров Института химии, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров Института химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

**Аннотация.** Проведён поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2005–2020 гг., посвящённой методам получения разветвлённых полимеров и сополимеров N-изопропилакриламида в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Выявлено, что для этого в основном применяются современные методы контролируемой радикальной полимеризации – радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (РППА), полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) и полимеризация с переносом группы (ППГ). Агентами передачи цепи при ОПЦ в большинстве случаев являлись оригинальные соединения. При РППА в качестве катализатора брали CuCl, в ряде случаев использовались ядра другой химической природы (β-циклодекстрин, фталоцианин или порфириновый комплекс цинка). В ряде случаев для синтеза применялись реакции клик-химии. В зависимости от порядка синтеза различают подходы «ядро–лучи» и «лучи–ядро». Оценена перспективность применения разветвлённых полимеров N-изопропилакриламида в качестве термочувствительных материалов, оболочек для контролируемого высвобождения лекарств, фотокатализаторов, агентов целевой фотодинамической терапии и фотоэлектрического хранения информации.

**Ключевые слова:** N-изопропилакриламид, разветвлённый полимер, звездообразный полимер, гребнеобразный полимер, ОПЦ-полимеризация, радикальная полимеризация с передачей атома.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2020 г. (шифр «ГАГША»).

**Для цитирования:** Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Разветвлённые полимеры N-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Review

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

### Branched polymers of N-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature

Telman A. Bayburdov<sup>1,2</sup>, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov<sup>1,2</sup>✉, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

<sup>1</sup>ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

**Abstract.** The search and the analysis of English scientific literature from 2005 to 2020 devoted to the methods of obtaining branched polymers and copolymers of N-isopropylacrylamide were made in order to obtain novel materials with valuable properties. It was found that modern methods of controlled radical polymerization were mainly used for this purpose, namely, atom transfer radical polymerization (ATRP), polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) and group transfer polymerization (GTP). In most



cases the original compounds were the chain transfer agents in RAFT. CuCl was commonly used as a catalyst in ATRP; while in some cases cores of a different chemical nature ( $\beta$ -cyclodextrin, zinc phthalocyanine or zinc porphyrin) were used. In a number of cases, click chemistry reactions were used for synthesis. Depending on the order of the synthesis, a distinction was made between the "core-arms" and "arms-core" approaches. The prospects of using branched *N*-isopropylacrylamide polymers as thermoresponsive materials, membranes for controlled drug release, photocatalysts, and agents of targeted photodynamic therapy and photoelectric storage of information were estimated.

**Acknowledgements:** This work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2020.

**For citation:** Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Branched polymers of *N*-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Линейные полимеры на основе акриловых мономеров к настоящему времени хорошо изучены. Однако они не обладают в полной мере теми свойствами, которых требует промышленность. Поскольку синтез мономеров – крупнотоннажный процесс, то хотелось бы реализовать все потенциальные возможности каждого мономера, прежде чем заменять его на новый. Для этого можно использовать варьирование архитектуры макромолекул, в частности, переход от линейных макромолекул к разветвлённым, звездообразным и гребнеобразным, а также дендримерным. Свойства полимеров, а значит, и область их потенциального применения, сильно зависят от архитектуры макромолекул. Переход к разветвлённой архитектуре требует задействования современных методов радикальной полимеризации, поскольку необходимо контролировать процесс формирования макромолекул более точно.

Сбор и анализ научно-технической литературы на английском языке показал, что для синтеза разветвлённых (суперразветвлённых, звездообразных, гребнеобразных) полимеров акриловых мономеров в основном применяются методы контролируемой радикальной полимеризации, позволяющие контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) образующихся полимеров, и в целом – контролировать макромолекулярную архитектуру. Так, применение нашли методы радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (РППА, или ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization), полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ, RAFT – Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) и полимеризация с переносом группы (ППГ, GTP – Group Transfer Polymerization).

Наиболее популярным мономером является *N*-изопропилакриламид (*N*-иПАА), поэтому настоящий обзор посвящён именно ему.

### ОПЦ-полимеризация *N*-изопропилакриламида

В статье [1] проводили ОПЦ-сополимеризацию акрилоилтретиокарбоната, полученного катализируемым медью азид-алкиновым циклоприсоединением, с *N*-иПАА в различных соотношениях для регулирования распределения и длины разветвлений в получаемых полимерах, обладающих термочувствительностью. Присутствие соединения, способного как к обратимой передаче цепи через тиокарбонилтиогруппу, так и к её распространению через винильную группу, позволяет получать суперразветвлённые полимеры. Степень разветвления увеличивается с концентрацией агента передачи цепи (АПЦ), что показано ЯМР-спектроскопией, эксклюзионной хроматографией (ЭХ) и вискозиметрией. Разветвлённый полимер успешно использовался в качестве макро-АПЦ для ОПЦ-полимеризации второго мономера (диметилакриламида – ДМАА).

Разветвлённые полимеры имеют пониженную нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) по сравнению с линейным поли-*N*-иПАА вследствие возросшего вклада концевых гидрофобных групп. Расщепление концевой группы за счёт радикального восстановления привело к повышению температуры перехода, близкой к ожидаемой для линейного полимера. Модификация концевых групп путём радикально-индуцированного восстановления или удлинения цепи гидрофильным мономером привела к росту НКТР.

Агентом передачи цепи являлся 1-[3-(2-метил-2-доцецилсульфанилтиокарбонилсульфанилпропилокси)пропил]-1Н-[1,2,3]триазол-4-ил метилакрилам, который в статье кратко обозначался АПЦ 2.

**ОПЦ-полимеризация *N*-иПАА с АПЦ 2.** В запаянный флакон на 20 мл с магнитной мешалкой помещали *N*-иПАА (3,095 г, 27,34 ммоль), АПЦ 2 (290,0 мг, 0,547 ммоль) и азобисизобутиронитрил (АИБН) (44,8 мг, 0,273 ммоль). После продувки



азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом 1,4-диоксан (9,39 мл), и флакон перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Периодически отбирали шприцем образцы для оценки конверсии мономера с помощью ЯМР 1H и оценки молекулярной массы с помощью ЭХ. После 4 ч полимеризацию гасили охлаждением и допуском воздуха к реакционной смеси. Полученный поли-*N*-иПАА ( $M_n$  12,3 кДа;  $M_w/M_n$  1.48) выделяли осаждением в эфире и сушкой в вакууме.

**Гиперразветвлённая гомополимеризация АПЦ 2.** В герметичный флакон на 4 мл с магнитной мешалкой помещали АПЦ 2 (0,278 г, 0,525 ммоль) и АИБН (1,70 мг, 0,011 ммоль). После продувки азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом толуол (1,07 мл), и реакционный сосуд перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Также периодически отбирали шприцем образцы. Через 72 ч полимеризацию останавливали охлаждением и допуском воздуха к реакционной смеси. Полученный сверхразветвлённый поли-(2) ( $M_n$  8,74 кДа;  $M_w/M_n$  2,29) выделяли сушкой в вакууме.

**Удлинение цепи разветвлённого макро-АПЦ поли-*N*-иПАА диметилакриламидом.** В герметичный флакон на 4 мл с магнитной мешалкой помещали разветвлённый макро-АПЦ поли-*N*-иПАА (159 мг, 0,013 ммоль). После продувки азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом диметилформамид (ДМФА) (2,16 мл), ДМАА (0,67 мл, 6,46 ммоль) и концентрированный раствор АИБН в ДМФА (0,25 мл раствора с концентрацией 5,12 мМ, 0,0013 ммоль). Флакон перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Также периодически отбирали шприцем образцы. Через 18 ч полимеризацию гасили охлаждением и допуском воздуха. Полученный полимер выделяли диализом в деионизированную воду и сушкой.

В статье [2] синтезировали звездообразные полимеры *N*-иПАА с использованием четырёхлучевого ОПЦ-агента пентаэритритолтетраakis 3-(*S*-бензилтретиокарбонил)пропионат (ПТБТП). Изучали влияние архитектуры полимера и присутствия концевых групп, полученных из ОПЦ-агентов, на НКТР. Фазовый переход с НКТР звездообразного поли-*N*-иПАА значительно затруднялся присутствием гидрофобного ядра звезды и бензильных концевых групп. Эффект зависел от молекулярной массы и уменьшался, как только количество повторяющихся мономерных единиц на луч достигало ~70. Линейный поли-*N*-иПАА имеет НКТР 35°C, независимо от молекулярной массы. Ниже НКТР для звездообразного и линейного поли-*N*-иПАА наблюдалось значительное

уменьшение гидродинамического радиуса  $R_h$ , что объясняется образованием *n*-кластеров ( $n \sim 6$  для линейного полимера).

**Полимеризация.** Для получения целевой молекулярной массы 10 кДа при 80%-й конверсии готовили 4 М исходный раствор *N*-иПАА, АИБН (5,33 мМ) и ПТБТП ( $4 \times 10^{-2}$  М) в ДМФА. Аликвоты исходного раствора по 0,5 мл переносили в пробирки на 2 мл, дезоксигенировали четырьмя циклами «замораживание–откачка–оттаивание» и запаивали в вакууме. Полимеризацию проводили на водяной бане с постоянной температурой 60°C и через равные промежутки времени отбирали образцы для оценки конверсии. Высушенный поли-*N*-иПАА растворяли в ацетоне и осаждали добавлением избытка гексана.

В статье [3] синтезировали звездообразные полимеры на основе полистирол-блок-поли-*N*-иПАА/дивинилбензола (ДВБ) методом «лучи–ядро» посредством ОПЦ-полимеризации. Синтезировали линейный макро-ОПЦ-агент поли-Ст-SC(S)Ph ОПЦ-полимеризацией стирола с использованием бензилдителибензоата в качестве ОПЦ-агента и АИБН как инициатора. Последовательная ОПЦ-полимеризация *N*-иПАА с поли-Ст-SC(S)Ph в качестве макро-ОПЦ-агента давала диблок-сополимер полистирол-блок-поли-*N*-иПАА-SC(S)Ph. Реакция сочетания полистирол-блок-поли-*N*-иПАА-SC(S)Ph в присутствии ДВБ даёт звездообразные сополимеры С(полистирол-блок-поли-*N*-иПАА)<sub>*n*</sub>. С увеличением соотношения ДВБ/полистирол-SC(S)Ph доля линейных полимеров уменьшается, а звездообразных – увеличивается. Звездообразный полистирол-блок-поли-*N*-иПАА с внутренним слоем поли-*N*-иПАА и внешним слоем полистирола образовывался в течение 72 ч в растворе тетрагидрофурана (ТГФ).

В данном случае ОПЦ-полимеризация не подходит для препаративного получения звездообразных полимеров, в отличие от РППА, потому что даже после длительного времени полимеризации содержание линейных полимеров всё ещё слишком высоко.

**Синтез линейного макро-АПЦ на основе полистирола.** В герметичную стеклянную пробирку на 50 мл помещали стирол (20 г, 0,19 моль), бензилдителибензоат (0,488 г, 2 ммоль) и АИБН (0,033 г, 0,2 ммоль). После дегазации смеси с помощью трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание» пробирку герметично закрывали под вакуумом, а затем погружали на 8 ч в масляную баню, термостатированную при 110°C. Полимеризацию останавливали, погружая пробирку в баню с ледя-



ной водой. Затем полимер осаждали выливанием раствора полимера в избыток метанола при перемешивании, осадок отфильтровывали и сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение ночи. Получали полистирол-SC(S)Ph с  $M_n$  3300,  $M_w/M_n$  1.17, выход 33%.

**Синтез линейноблочного макроагента переноса полистирол-блок-*N*-иПАА.** В стеклянную пробирку на 10 мл помещали макро-АПЦ с ММ 1,3 кДа (0,278 г, 0,0485 ммоль), *N*-иПАА (0,5 г, 4,42 ммоль) и ТГФ (4 мл). Пробирку герметично закрывали под вакуумом после трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание», а затем помещали на 8 ч в масляную баню с термостатированием при 90°C. Продукт получали выливанием реакционной смеси в избыток петролейного эфира (30–60°C) при перемешивании, и отфильтрованный полимер сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение ночи. Получали полистирол-блок-поли-*N*-иПАА с  $M_n$  9,6 кДа,  $M_w/M_n$  1,34, выход 38%.

**Синтез звездообразных полимеров.** ДВБ и ОПЦ-агент, полистирол-SC(S)Ph, вводили в ОПЦ-полимеризацию в различных соотношениях для установления оптимальных условий получения звездообразных полимеров. Для каждого образца готовили шесть растворов в ТГФ (1,2 г) с различными молярными соотношениями ДВБ: полистирол-SC(S)Ph с  $M_n$  3,3 кДа (5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 35:1, 40:1, отн. 0,6 г полистирол-SC(S)Ph), и в каждый раствор добавляли АИБН (3,0 мг) в качестве инициатора. Растворы дегазировали тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание»; пробирку герметично закрывали под вакуумом и погружали на 12 ч в масляную баню с термостатированием при 110°C. Полимеризацию останавливали, погружая пробирку в баню с ледяной водой. Затем полимер осаждали выливанием раствора в избыток метанола при перемешивании, отфильтрованный осадок сушили в вакуумной печи.

#### **РППА-полимеризация *N*-изопропилакриламида**

В статье [4] синтезировали два типа четырёх-лучевых звездообразных поли-*N*-иПАА – ковалентно связанного и нековалентно связанного Ru(II)-хелатного, обозначившиеся (3) и (5) соответственно. Применяли метод РППА для получения лучей поли-*N*-иПАА с азидо-концевыми группами с использованием (2-азидоэтил)-2-хлорпропионамида (АЭХП) в качестве инициатора. Полимер (3) впоследствии получали клик-реакцией этого соединения с многофункци-

ональным линкером тетра-[(5-гексинилоилокси)метил] метаном. Ru-Комплекс (5) поли-*N*-иПАА в форме звезды с четырьмя лучами получали клик-методом и хелированием, включающим клик-реакцию с 2,6-диэтинилпиридином с образованием макролиганда 2,6-бис(1-поли-*N*-иПАА-1,2,3-триазол-4-ил)пиридина (4) и хелирующую реакцию с RuCl<sub>3</sub>.

Термочувствительные свойства полученных полимеров исследовали по оптическому пропусканию раствора полимера при изменении температуры и в точке помутнения ( $T_c$ ) при интенсивности пропускания 50%. При одинаковой молярной массе гидрофильная концевая группа повышает точку помутнения  $T_c$ , а гидрофобная – понижает. Четырёхлучевой звездообразный поли-*N*-иПАА с гидрофильным ядром имел более высокую  $T_c$  из-за влияния комплексов Ru (II), расположенных на границе глобул поли-*N*-иПАА, образованных после фазового перехода, тем самым стабилизируя эти глобулы.

**Синтез тетра-[(5-гексинилоилокси)метил]метана.** К смеси пентаэритрита (220 мг, 1,62 ммоль) и ДМАП (0,786 г, 6,43 ммоль) в сухом дихлорметане (18 мл) медленно добавляли 5-гексинилоилхлорид (1,00 г, 7,66 ммоль) при 0°C в атмосфере азота, и смесь перемешивали в течение 30 мин при 0°C. После дальнейшего перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 4 сут образовавшуюся соль удаляли фильтрованием, и фильтрат промывали насыщенным водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, водным раствором NaCl и дистиллированной водой. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали для удаления растворителя. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель, *n*-гексан – этилацетат = 3/1 об.) с получением светло-жёлтой вязкой жидкости. Выход 410 мг (50%).

**Синтез поли-*N*-иПАА с азидными концевыми группами (1).** В трёхгорлой колбе с мешалкой в 2-пропанол (40,0 мл) растворяли *N*-иПАА (25,1 г, 221 ммоль) и CuCl (1,46 г, 14,7 ммоль). Смесь дегазировали в течение 30 мин барботированием аргона. Добавляли дегазированный исходный раствор трис-2-диметиламиноэтиламина (Me<sub>6</sub>TREN) в 2-пропанол (8,43 мл, 1,74 М, 14,7 ммоль). После 10-минутного перемешивания приливали дегазированный исходный раствор *N*-2-азидоэтил-2-хлорпропионамида (АЭХП) в 2-пропанол (9,29 мл, 1,58 М, 14,7 ммоль) для начала полимеризации. Смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем реакцию гасили, продувая воздух. Смесь про-



пускали через колонку с диоксидом кремния и ТГФ в качестве элюента для удаления медного катализатора. Раствор полимера концентрировали и переосаждали в избыток *n*-гексана. Остаток фильтровали и сушили в вакууме в течение ночи, получая соединение (**1a**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 16,5 г (66%).  $M_n = 2,1$  кДа;  $M_w/M_n = 1,24$ ;  $M_w = 3,5$  кДа.

Поддерживались соотношения  $[AЭХП]_0/[CuCl]_0/[Me_6TREN]_0 = 1/1/1$  и  $N$ -иПАА/2-пропанол = 0,5 (мас.). Начальное соотношение  $[N$ -иПАА] $_0/[AЭХП]_0$  варьировали в диапазоне 15–275 для регулирования молярной массы луча поли- $N$ -иПАА. Полимеризация приводила к конверсиям мономеров 69–97%. Молярные массы ( $M_{n, ямп}$ ) полученных соединений лежали в диапазоне 2,1–30 кДа, а отношения  $M_w/M_n$  находились в диапазоне 1,11–1,27.

**Синтез поли- $N$ -иПАА с концевыми группами 4-[(3-этилокси)карбонил]пропил-1Н-1,2,3-триазиолила (2).** Метод А: в колбе на 15 мл растворяли этил-5-гексинилоат (63,8 мг, 0,455 ммоль), соединение (**1b**) ( $M_{n, ямп} = 3,3$  кДа, 500 мг, 0,152 ммоль) и CuCl (90 мг, 0,910 ммоль) в ТГФ (1,5 мл) и герметично закрывали резиновой крышкой. После барботирования смеси аргоном в течение 20 мин вводили дегазированный  $N, N, N', N'', N'''$ -пентаметилдиэтилен триамин (ПМДЭТА) (158 мг, 0,910 ммоль). Клик-реакцию проводили в течение 40 ч при комнатной температуре, а затем гасили, продувая смесь воздухом. Смесь пропускали через короткую колонку с диоксидом кремния и ТГФ в качестве элюента для удаления медного катализатора. Полимер очищали препаративной ЭХ и лиофилизировали из водного раствора с получением линейного поли- $N$ -иПАА (**2b**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 225 мг (49%).  $M_n = 3,76$  кДа;  $M_w = 6$  кДа,  $M_w/M_n = 1,13$ .

**Синтез четырёхлучевого звездообразного поли- $N$ -иПАА (3).** Метод А применяли к соединению (**1b**) ( $M_n = 3,3$  кДа, 2,00 г, 0,928 ммоль), тетра-[(5-гексинилоилокси) метил] метану (59,5 мг, 0,116 ммоль), CuCl (276 мг, 2,79 ммоль), ПМДЭТА (964 мг, 5,57 ммоль) и ТГФ (7,0 мл). Реакция шла в течение 24 ч с получением соединения (**3b**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 65,0 мг (61%).  $M_n = 14,7$  кДа;  $M_w = 25,8$  кДа;  $M_w/M_n = 1,17$ .

В статье [5] для инициирования РППА-полимеризации  $N$ -иПАА использовали новый тип инициатора (Glu-Br), синтезированный из  $\alpha$ -D-глюкозы и 2-бромизобутилбромида. При-

меняли смесь растворителей ДМФА/вода, полиамин НМТЭТА в качестве лиганда и CuCl в качестве катализатора. Звездообразный полимер Glu-поли- $N$ -иПАА с ядром из  $\alpha$ -D-глюкозы получали при начальном молярном соотношении  $[N$ -иПАА] $_0:[Glu-Br]_0:[CuCl]_0:[НМТЭТА]_0 = 100:1:5:1$ . Полидисперсность продукта была низкой (1,15–1,47).

НКТР полученного звездообразного полимера (23,9–25,8°C) увеличивалась с ростом молекулярной массы. По сравнению с поли- $N$ -иПАА (НКТР 32°C), НКТР для Glu-поли- $N$ -иПАА была ниже ввиду гидрофобного взаимодействия концевых групп полимера с ядром  $\alpha$ -D-глюкозы. При добавлении  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) в водный раствор полимера Glu-поли- $N$ -иПАА с концентрацией 2 мг/мл между ними образуется комплекс, и температура фазового перехода полимера существенно увеличивается (с 24,8 до 28°C). Звездообразный термочувствительный полимер Glu-поли- $N$ -иПАА обладает способностью «обёртывать» небольшие молекулы флуоресцеина и может найти применение для контролируемого высвобождения лекарств.

**Синтез инициатора Glu-Br.** В трёхгорлой колбе на 100 мл растворяли  $\alpha$ -D-глюкозу (1 г, 0,0056 моль) в смешанном безводном растворителе пиридин (6 мл) + хлороформ (20 мл). Раствор перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и помещали на ледяную баню. По каплям добавляли 2-бромид изобутилбромида (7,72 г, 0,034 моль), затем смесь кипятили с обратным холодильником на масляной бане в течение 3 ч при 80°C, после чего продолжали реакцию при комнатной температуре в течение 3 сут. Продукты экстрагировали эфиром и промывали ледяной водой и 0,1 М раствором бикарбоната натрия, а затем сушили над безводным сульфатом магния, вакуумной перегонкой получали бледно-жёлтый неочищенный продукт, наконец, перекристаллизацией в метаноле получали белый твёрдый продукт (1,52 г, выход 28,8%).

**Синтез звездообразных полимеров.** РППА  $N$ -иПАА проводили в смешанном растворителе ДМФА+вода (20/3, об.) при 25°C. Сначала в конец пробирки в форме буквы «Н» (Н-пробирки) помещали CuCl (0,088 г), в другой конец помещали инициатор Glu-Br, растворённый в смешанном растворителе ДМФ (3 мл) + деионизированная вода (1,2 мл) после трёх циклов «замораживание–откачка–размораживание», затем в конец Н-пробирки с CuCl под защитой азота микрошприцем добавляли лиганд НМТЭТА (0,05 мл)



и ДМФ (2 мл), через некоторое время раствор смешивали с *N*-иПАА (2 г), растворённым в ДМФ (3 мл), и пробирку запаивали. Реакцию проводили в течение 2–12 ч на водяной бане при 25°C. После реакции реакцию смесь быстро охлаждали жидким азотом и прекращали реакцию путём контакта с воздухом. Смесь разбавляли ДМФА и удаляли ионы меди на колонке с оксидом алюминия, получая бесцветный прозрачный раствор. Непрореагировавший мономер удаляли диализом с последующей вакуумной перегонкой для удаления растворителя. Через 4 сут получали Glu-поли-*N*-иПАА, затем его сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч.

#### **РППА-полимеризация *N*-изопропилакриламида с ядрами другой природы**

В ряде работ *N*-изопропилакриламид применяли как мономер для построения лучей звездообразных макромолекул, ядра которых имели иную химическую природу. При таком синтезе находили применение реакции клик-химии.

В работе [6] синтезировали звездообразные полимеры поли-*N*-иПАА с 7 и 21 лучами, содержащие ядра β-циклодекстрина (β-ЦД), путём сочетания РППА и клик-реакций. Использовали прекурсоры гептакис (6-дезоксид-β-азидо)-β-циклодекстрин (β-ЦД-(N3)<sub>7</sub>) и гептакис [2,3,6-три-О-(2-азидопропионил)]-β-циклодекстрин (β-ЦД-(N3)<sub>21</sub>). Посредством РППА *N*-иПАА с использованием пропаргил-2-хлорпропионата в качестве инициатора синтезировали ряд линейных прекурсоров алкин-поли-*N*-иПАА с алкинильно-функционализированными концами линейных прекурсоров с различной степенью полимеризации. Последующие клик-реакции алкин-поли-*N*-иПАА с β-ЦД-(N3)<sub>7</sub> и β-ЦД-(N3)<sub>21</sub> приводили к получению звездообразных полимеров с 7 и 21 лучами: β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)<sub>7</sub> и β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)<sub>21</sub>.

Звездообразные полимеры имели значительно более низкие НКТР ( $T_c$ ) и энтальпии фазового перехода по сравнению с их линейными прекурсорами.  $T_c$  для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)<sub>21</sub> и β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)<sub>7</sub> значительно росла с увеличением длины лучей поли-*N*-иПАА, что указывает на образование *n*-кластеров из сегментов поли-*N*-иПАА непосредственно на поверхности ядра β-ЦД ввиду высокой плотности прививки цепи.

Синтез звездообразного поли-*N*-иПАА с 7 и 21 лучами с помощью клик-реакций. Смесь прекурсора – алкин-поли-*N*-иПАА<sub>20</sub> (2,4 г, 1,0 ммоль), β-ЦД-(N3)<sub>7</sub> (39 мг, 0,21 ммоль азид-

ных групп) или β-ЦД-(N3)<sub>21</sub> (32 мг, 0,21 ммоль азидных групп) и ДМФ (5 мл) помещали в колбу с магнитной мешалкой, закрывали резиновой крышкой, откачивали воздух и трижды заполняли азотом. Затем добавляли CuBr (100 мг, 0,7 ммоль), порошок меди (20 мг) и 2,2-дипиридил (312 мг, 2 ммоль). После перемешивания в атмосфере N<sub>2</sub> при 60°C в течение 48 ч добавляли азидофункционализированную смолу Merrifield. Смесь перемешивали при 60°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры и осаждения из ДМФА в диэтиловый эфир продукт растворяли в метилхлориде и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Элюент упаривали досуха, а затем продукт сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.  $M_{n,GPC}$  33,3 кДа,  $M_w/M_n$  1,04 для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА<sub>20</sub>)<sub>7</sub>;  $M_{n,GPC}$  56,4 кДа,  $M_w/M_n$  1,03 для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА<sub>20</sub>)<sub>21</sub>.

Следует отметить, что β-циклодекстрин применяется не только как ядро звездообразной макромолекулы, но и как фрагмент на конце цепи. Так, в статье [7] путём РППА и последовательных клик-реакций синтезировали олигомер поли-*N*-иПАА, содержащий один адамантильный (АД) и два β-циклодекстриновых фрагмента на концах цепи, АД-поли-*N*-иПАА-(β-ЦД)<sub>2</sub>.

Авторы [8] в качестве инициатора РППА брали цинк(II) тетра-(2-хлорпропиониламидо)фталоцианин (ТАФЦЦI). Используя CuBr/трис-2-диметиламиноэтиламин как каталитическую систему, провели РППА *N*-иПАА с получением звездообразного поли-*N*-иПАА с ядром из фталоцианина цинка и лучами поли-*N*-иПАА (ТАФЦ-ПАА). ММР продукта было узкое.

НКТР водных растворов ТАФЦ-ПАА увеличивались ввиду включения фталоцианинового ядра и уменьшались по мере роста молекулярной массы. Полимер обладал фотокаталитической активностью, разлагая родамин В в присутствии перекиси водорода в видимом свете.

Синтез инициатора цинк(II) тетра-(2-хлорпропиониламидо)фталоцианина (ТАФЦЦI). В колбу с 20 мл ДМФА добавляли ZnТАФЦ (0,64 г, 1 ммоль), 4-диметиламинопиридин (ДМАП) (24 мг), триэтиламин (1,2 мл) и охлаждали до 0°C в атмосфере азота. К раствору по каплям добавляли 2-хлорпропионилхлорид (0,8 мл, 8 ммоль), смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, а затем 48 ч при комнатной температуре. После фильтрации фильтрат упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в CHCl<sub>3</sub> и промывали 5% водным раствором NaCO<sub>3</sub> и водой, затем сушили над безводным сульфатом магния.



После удаления растворителя продукт очищали колоночной хроматографией ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /метанол, 10:1). Выход 0,86 г, 87%.

Синтез звездообразного полимера (ТАФЦ-ПАА). После деоксигенирования барботированием азота *N*-иПАА (1,13 г, 10 ммоль),  $\text{CuBr}$  (29 мг, 0,2 ммоль),  $\text{Me}_6\text{TREN}$  (22 мкл, 0,2 ммоль) растворяли в 5 мл смеси ДМФА+вода (9:1, об.) с последующей дегазацией тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание». Затем в реакционную колбу добавляли дезоксигенированный раствор ТАФЦС1 (50 мг, 0,05 ммоль) в ДМФА (0,5 мл) для начала полимеризации. Реакцию проводили в течение 8 ч при 70°C в атмосфере азота и прекращали доступом воздуха. Затем реакционную смесь разбавляли ТГФ и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Полученный полимер очищали диализом через целлофановую трубку в ДМФА. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме в течение 24 ч с получением полимера ТАФЦ-ПАА.

В статье [9] с помощью РППА синтезировали звездообразный поли-*N*-иПАА с цинк-порфирином в качестве ядра –  $\text{ZnTGFPP-PAAs}$ , где ТГФП – 5,10,15,20-тетра(4-гидроксифенил)-21Н,23Н-порфин. Инициатором служил мезо-тетра-(*n*-бромпропионилфенил) порфирин цинка (II) ( $\text{ZnTGFPP-Br}$ ), каталитической системой –  $\text{CuBr}$ /трис(2-димеоэтил) амин ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ). ММР было узким, полимеризация хорошо контролировалась.

НКТР водных растворов  $\text{ZnTGFPP-РАМ}$  оказались более низкими по сравнению с гомополимером *N*-иПАА, что связано с включением гидрофобного порфиринового ядра. Фотокаталитическая активность  $\text{ZnTGFPP-ПАА}$  подтверждалась разложением метиленового синего в присутствии пероксида водорода в видимом свете. Полимер является надёжным функциональным катализатором фотодеградаций красителей.

Синтез 5,10,15,20-тетра(4-(2-бромпропокси)фенил)-21Н,23Н-порфирина цинка ( $\text{ZnTGFPP-Br}$ ).  $\text{ZnTGFPP}$  (300 мг, 0,405 ммоль), триэтиламин (2 ммоль, 1,13 мл) и смешанный растворитель этиловый эфир + дихлорметан (100 мл, 1:1 об.) смешивали в атмосфере азота на ледяной бане. По каплям в течение 15 мин добавляли 2-бромпропионилбромид (2 ммоль, 0,83 мл) в дихлорметане (10 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 ч. Затем реакционную смесь трижды промывали деионизированной водой, и органический слой сводили до минимума в вакууме. Полученный раствор очищали флэш-хроматографией на ди-

оксиде кремния ( $\text{SiO}_2$ , элюент – петролейный дихлорметан/метанол 200:1 об.). После удаления растворителя порфирин выделяли в виде пурпурного порошка.

Синтез звездообразного поли-*N*-иПАА с  $\text{ZnTGFPP-Br}$  в качестве ядра ( $\text{ZnTGFPP-ПАА}$ ). *N*-иПАА (224 мг, 2,00 ммоль),  $\text{CuBr}$  (15,84 мг, 0,08 ммоль) и  $\text{Me}_6\text{TREN}$  (19,2 мкл, 0,08 ммоль) растворяли в 2 мл смеси ДМФА+вода (2:1 об.) после деоксигенирования барботированием азота с последующей дегазацией тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание». Затем в реакционный сосуд добавляли дезоксигенированный раствор  $\text{ZnTGFPP-Br}$  (12,8 мг, 0,01 ммоль) в ДМФА (0,5 мл) для дальнейшей полимеризации. Реакцию проводили в течение 12 ч при 60°C в атмосфере азота и прекращали выдержкой на воздухе. Затем реакционную смесь разбавляли ТГФ и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Полученный полимер очищали диализом с использованием целлофановой трубки в ДМФА. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме в течение 24 ч, получая чистый  $\text{ZnTGFPP-ПАА}$ .

В более поздней статье те же авторы [10] синтезировали звездообразный и диблок-сополимер поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси] гексилметакрилат)-β-поли-*N*-иПАА с цинк-порфириновым ядром (поли-азо-β-поли-*N*-иПАА) рядом последовательных РППА. Синтез включал получение промежуточного поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси] гексилметакрилата с цинк-порфириновым ядром (пор-поли-Азо) путём РППА, а затем продукт использовали в качестве макроинициатора для РППА *N*-иПАА с получением поли-Азо-β-поли-*N*-иПАА. ММР было узкое, полимеризация хорошо контролируется. Звездообразный диблок-сополимер поли-Азо-β-поли-*N*-иПАА может найти применение в целевой фотодинамической терапии и для фотоэлектрического хранения информации.

К рассматриваемой теме примыкает статья [11], где мономером являлся *N,N*-диэтилакриламид. Проведён синтез циклических и звездообразных поли-*N,N*-диэтилакриламидов (полиДЭАА) для выяснения влияния топологии на термочувствительные свойства. Для полимеризации с переносом группы (ППГ) *N,N*-диэтилакриламида с использованием триспентафторфенилборана  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в качестве органокатализатора и силилкетеновых аминалей с гидроксильными, этинильными и винильными группами в качестве функциональных инициаторов и производных 2-фенилакрилата с гидрок-



сильными, этинильными и бромными группами в качестве функциональных терминаторов, были получены  $\alpha$ -,  $\omega$ - и  $\alpha$ ,  $\omega$ -концевые функционализации полиДЭАА с контролируемыми молекулярными массами и узкими ММР. Функционализированный на  $\omega$ -конце полиДЭАА с азидогруппой и функционализированный на  $\alpha$ ,  $\omega$ -концах полиДЭАА с этинильной и азидогруппами использовали в качестве исходных материалов для меж- и внутримолекулярных клик-реакций, катализируемых медью (I) и приводящих к трёхлучевым звездообразным и циклическим полиДЭАА (з3-полиДЭАА и ц-полиДЭАА соответственно). Термочувствительные свойства этих полиДЭАА со степенью полимеризации 26–29, 50–52 и 78–80 оценивали по температуре помутнения и по изменениям энтальпии ( $\Delta H$ ) молекул воды на молярную мономерную единицу с помощью высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (микро-ДСК). Топология полимеров значительно влияла на их термочувствительные свойства с точки зрения зависимости молекулярной массы и чувствительности к фазовому переходу, среди которых циклическая и звездообразная архитектуры привели к более низкотемпературному фазовому переходу по сравнению с линейным аналогом.

Синтез циклического и звездообразного поли-*N,N*-диэтилакриламида. Для синтеза циклического полиДЭАА использовали Si-полиДЭАА-Br в качестве исходного полимера. Осуществляли химическое превращение  $\omega$ -бромной группы в азидогруппу и снятие защиты с триметилсилильной группы у этинильной группы; Si- $\equiv$ -полиДЭАА-Br обрабатывали азидом натрия в ДМФА при 90°C в течение 16 ч с последующим снятием защиты с триметилсилильной группы с использованием ТВАФ в смешанном растворителе ТГФ+MeOH.

Внутримолекулярную клик-реакцию  $\equiv$ -полиДЭАА- $N_3$  проводили в ДМФА при 90°C в условиях  $[CuBr]_0/[ПМДЭТА]_0/[ \equiv\text{-полиДЭАА-}N_3 ]_0 = 150/300/1$  и  $[ \equiv\text{-полиДЭАА-}N_3 ]_0 = 3,0$  мМ с медленным добавлением (0,3 мл/ч). За ходом клик-реакции следили по ИК-Фурье спектрам. Продукт подвергали препаративной ЭХ для разделения двух продуктов. После удаления продукта с высокой молекулярной массой очищенный полимер показал мономодальное распределение. Молекулярные массы очищенных полимеров 2,67, 5,19 и 7,14 кДа были явно ниже, чем для  $\equiv$ -полиДЭАА- $N_3$  (2,95, 5,63 и 8,42 кДа соответственно). Характеристическая вязкость очищенных полимеров, измеренная с помощью ЭХ

с вискозиметром, имела более низкие значения: 4,1 и 5,9 мл/г, чем у линейных аналогов, которые участвовали в синтезе циклических полимеров (5,6 и 6,8 мл/г).

Для синтеза 3-лучевого звездообразного полиДЭАА (з3-полиДЭАА) с использованием метода «лучи–ядро», межмолекулярную клик-реакцию полиДЭАА- $N_3$  и молекулы ядра с тремя этинильными группами проводили в условиях  $[CuBr]_0/[ПМДЭТА]_0/[ \text{полиДЭАА-}N_3 ]_0/[ \text{этинильное ядро} ]_0 = 10/20/3,6/1$  в ДМФА при 90°C. Сырой продукт очищали препаративной ЭХ для удаления остаточного непрореагировавшего полиДЭАА- $N_3$ .

$M_{n, SEC}$  увеличилась при изменении макромолекулярной архитектуры полиДЭАА с линейной на звездообразную, например, с 1,46 до 3,19, с 2,10 до 5,22 и с 2,66 до 7,58 кДа.

#### Полимеризация замещённых акриламидов с переносом группы

Полимеризация с переносом группы (ППГ) *N,N*-дизамещённого акриламида с использованием органокатализатора и инициатора силилкетенацетата (СКА) или силилкетенаминаля (СКАм) является одним из методов живой (контролируемой) анионной полимеризации для получения *N,N*-ПАА и его диблок-сополимеров. ППГ *N,N*-диэтилакриламида (ДЭАА) с использованием трис-пентафторфенилборана  $B(C_6F_5)_3$  – универсальный метод получения  $\alpha$ -,  $\omega$ - и  $\alpha$ ,  $\omega$ -функционализированных полиДЭАА с помощью молекулярного дизайна СКА и СКАм и терминаторов  $\alpha$ -фенилакрилата.

В работе [12] синтезировали серию трёх-, четырёх- и шестилучевых звездообразных поли-*N,N*-диэтилакриламидов (з-полиДЭАА<sub>3</sub>, з-полиДЭАА<sub>4</sub> и з-полиДЭАА<sub>6</sub> соответственно) и поли-ДЭАА-блок-поли-*N,N*-диметилакриламидов (з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)<sub>3,4,6</sub> и з-(полиДМАА-блок-полиДЭАА)<sub>3,4,6</sub>) полимеризацией с переносом группы типа «ядро–лучи» с использованием ядерных инициаторов, имеющих три, четыре и шесть ацеталей силилкетена соответственно.

Водные растворы з-полиДЭАА и з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА) имели более низкие НКТР, которые оценивали по точке помутнения ( $T_c$ ). Для з-полиДЭАА с различной средневесовой молекулярной массой ( $M_w$ )  $T_c$  изменялась незначительно, в пределах 1°C. Водный раствор з-(полиДМАА-блок-полиДЭАА) сначала показывает фазовый переход с НКТР, а затем фазовый переход с верхней критической





температурой растворения (ВКТР). Для звездообразного диблокполимера ПАА, 3-(полиДЭАА-блок-полиДМАА) имел место фазовый переход с НКТР, который в основном аналогичен таковому для соответствующих линейных полимеров.

Звездообразные *N*- и *N,N*-ПАА обычно синтезируют с использованием метода «лучи-ядро». Авторы стремились расширить метод ППГ «ядро-лучи», включив синтез звездообразного *N,N*-ПАА, то есть 3-полиДЭАА и его двойных гидрофильных блок-сополимеров акриламида. В настоящей работе синтезированы 3-полиДЭАА с тремя, четырьмя и шестью лучами (3-полиДЭАА<sub>3</sub>, 3-полиДЭАА<sub>4</sub> и 3-полиДЭАА<sub>6</sub> соответственно) с помощью ППГ, катализируемой  $V(C_6F_5)_3$ , с использованием инициаторов ядра с тремя, четырьмя и шестью группами СКА (3-СКА<sub>3</sub>, 3-СКА<sub>4</sub> и 3-СКА<sub>6</sub> соответственно), звездообразные блок-сополимеры, состоящие из цепочек полиДЭАА и полиДМАА, 3-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)<sub>3,4,6</sub> и 3-(полиДМАА-блок-полиДЭАА)<sub>3,4,6</sub>, исследовано влияние числа лучей, состава сополимера, последовательности полимерных цепей и молекулярной массы на термочувствительность 3-полиДЭАА и его блок-сополимеров.

Синтез звездообразных полиДЭАА. ДЭАА (413 мкл, 3,0 ммоль), 3-СКА<sub>3</sub> (20 мкл, 10 мкмоль; 0,50 М в  $CH_2Cl_2$ ) и  $CH_2Cl_2$  (2,51 мл) приливали в пробирку в перчаточном боксе с последующим добавлением раствора  $V(C_6F_5)_3$  (60 мкл, 3,0 мкмоль; 0,05 М в  $CH_2Cl_2$ ). Полимеризацию останавливали добавлением небольшого количества смеси 2-PrOH+пиридин. Конверсию ДЭАА оценивали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР (аликвоты). Полимерный продукт очищали диализом против метанола с использованием целлофановой трубки, после чего лиофилизировали с получением 3-полиДЭАА<sub>3</sub> в виде белого твёрдого вещества. Выход 354 мг (92,6%).  $M_w = 44,4$  кДа;  $M_w/M_n = 1,13$ .

Синтез звездообразного блок-сополимера. ДЭАА (165 мкл, 1,2 ммоль), 3-СКА<sub>3</sub> (20 мкл, 10 мкмоль; 0,50 М в  $CH_2Cl_2$ ), и  $CH_2Cl_2$  (997 мкл) добавляли в пробирку в перчаточном боксе. Затем добавляли исходный раствор  $V(C_6F_5)_3$  (60 мкл, 3,0 мкмоль; 0,05 М в  $CH_2Cl_2$ ) для запуска полимеризации. После завершения полимеризации ДЭАА (2,5 ч) к смеси дополнительно добавляли ДМАА (123 мкл, 1,2 ммоль) для продолжения блок-сополимеризации в течение 1 ч. Затем полимеризацию останавливали добавлением небольшого количества смеси 2-PrOH+пиридин. Полученный полимер очищали диализом против метанола с

использованием целлофановой трубки. После удаления метанола продукт растворяли в деионизированной воде и очищали лиофилизацией с получением 3-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)<sub>3</sub> в виде белого твёрдого вещества. Выход 308 мг (99,0%).  $M_w = 33,3$  кДа;  $M_w/M_n = 1,17$ .

Синтез звездообразного полиДЭАА (3-полиДЭАА). Для получения 3-полиДЭАА авторы синтезировали многофункциональные инициаторы (3-СКА<sub>3</sub>, 3-СКА<sub>4</sub> и 3-СКА<sub>6</sub>). ППГ ДЭАА, катализируемую  $V(C_6F_5)_3$ , проводили в  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре в атмосфере аргона. Молярное соотношение 3-СКА и  $V(C_6F_5)_3$  ( $[3-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0$ ) значительно влияет на скорость полимеризации и ММР полученных полимеров, и для синтеза 3-полиДЭАА целесообразно относительно высокое молярное отношение. Трёх-, четырёх- и шестилучевые 3-полиДЭАА (3-полиДЭАА<sub>3</sub>, 3-полиДЭАА<sub>4</sub> и 3-полиДЭАА<sub>6</sub> соответственно) были синтезированы путём варьирования соотношения  $[3-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0$  в диапазоне 0,3–1,0 для каждого значения отношения  $[ДЭАА]_0/[3-СКА]_0$ . Синтез 3-полиДЭАА<sub>3</sub> проводили при  $[ДЭАА]_0/[3-СКА]_0 = 60, 120, 240, 300$  и 600. Средневесовая молекулярная масса ( $M_{w, MALS}$ ) 3-полиДЭАА<sub>3</sub> составляла 9,4, 18,7, 37,6, 44,4 и 97,1 кДа, что неплохо соответствовало расчётным значениям (8,6, 17,8, 36,6, 43,1, 96,8 кДа соответственно). Значения  $M_w/M_n$  лежали в диапазоне 1,13–1,27. Результаты <sup>1</sup>H ЯМР показали, что ППГ типа «ядро-лучи» хорошо подходит для синтеза звездообразных ПАА и полиметакрилата.

Синтез звездообразных блок-сополимеров. Для синтеза блок-сополимера, состоящего из полиДЭАА и полиДМАА, применяли ППГ в сочетании с методом последовательного добавления мономеров. ППГ, катализируемую  $V(C_6F_5)_3$  с использованием инициаторов 3-СКА, осуществляли последовательным добавлением ДЭАА и ДМАА в  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре. При синтезе шестилучевого звездообразного блок-сополимера 3-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)<sub>6</sub> ППГ ДЭАА при условиях  $[ДЭАА]_0/[3-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0 = 120/1/0,6$  даёт «живой» 3-полиДЭАА<sub>6</sub> с  $M_{w, MALS} 18,9$  кДа и  $M_w/M_n 1,19$  после израсходования всего мономера. Затем к полимеризационной системе с «живым» 3-полиДЭАА<sub>6</sub> добавили ДМАА (120 эквив.) для получения 3-(полиДЭАА<sub>20</sub>-блок-полиДМАА<sub>20</sub>)<sub>6</sub> с  $M_{w, MALS} 33,8$  кДа и  $M_w/M_n 1,18$ . В обоих случаях ЭХ показала узкое унимодальное распределение, а молекулярная масса 3-полиДЭАА<sub>6</sub> существенно



смещалась в область более высоких значений после второй полимеризации. Последовательный метод ППГ хорошо провёл синтез звездообразных блок-сополимеров, состоящих из гидрофильной цепи полиДМАА и термочувствительной цепи полиДЭАА. ППГ «ядро–лучи» рекомендуется использовать в качестве одного из методов для синтеза звездообразных ПАА наряду с полиметилметакрилатом и его производными.

Таким образом, можно заключить, что переход от линейной архитектуры полимеров N-иПАА к разветвлённой при использовании современных методов контролируемой радикальной полимеризации позволяет получать продукты с ценными свойствами, поэтому синтез разветвлённых полимеров является актуальной современной темой исследований. Целью, как правило, является получение материалов с новыми или улучшенными свойствами. Ядра звездообразных макромолекул могут иметь как ту же химическую природу, что и лучи, так и отличную ( $\beta$ -циклодекстрин, фталоцианин цинка, цинк-порфирин). Широко варьируются агенты передачи цепи и промежуточные соединения.

#### Список литературы

1. Vogt A. P., Sumerlin B. S. Tuning the Temperature Response of Branched Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by RAFT Polymerization // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 7368–7373.
2. Plummer R., Hill D. J. T., Whittaker A. K. Solution Properties of Star and Linear Poly(N-isopropylacrylamide) // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 24. P. 8379–8388.
3. Zheng G., Pan C. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-*b*-N-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 2802–2810.
4. Chen Y., Xiao N., Fukuoka M., Yoshida K., Duan Q., Satoh T., Kakuchi T. Synthesis and thermoresponsive properties of four-arm star-shaped poly(N-isopropylacrylamide)s bearing covalent and non-covalent cores // *Polym. Chem*. 2015. Vol. 6. P. 3608–3616.
5. Cui Y., Xu Y., Zhang J., Duan Q. Synthesis and thermosensitive property of star poly(N-isopropylacrylamide) with  $\alpha$ -D-glucose-based group // *J. Polym. Res*. 2016. Vol. 23. P. 23.
6. Xu J., Liu S. Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with  $\beta$ -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. 2009. Vol. 47. P. 404–419.
7. Ge Z., Liu H., Zhang Y., Liu S. Supramolecular Thermoresponsive Hyperbranched Polymers Constructed from Poly(N-Isopropylacrylamide) Containing One Adamantyl and Two  $\beta$ -Cyclodextrin Terminal Moieties // *Macromol. Rapid Commun*. 2011. Vol. 32. P. 68–73.
8. Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star-shaped poly(N-isopropylacrylamide) via atom transfer radical polymerization and its photocatalytic oxidation of Rhodamine B // *Macromol. Res*. 2012. Vol. 20. P. 508–514.
9. Qiu N., Li Y., Han S., Cui G., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star poly(N-isopropylacrylamide) with end-group of zinc-porphyrin via ATRP and its photocatalytic activity under visible light // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2014. Vol. 283. P. 38–44.
10. Qiu N., Li Y., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T. A photo- and thermo-responsive star-shaped diblock copolymer with a porphyrin core prepared via consecutive ATRPs // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 47912–47918.
11. Kikuchi S., Chen Y., Ichinohe E., Kitano K., Sato S., Duan Q., Shen X., Kakuchi T. Synthesis and Thermoresponsive Property of Linear, Cyclic, and Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s Using  $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Group Transfer Polymerization as Facile End-Functionalization Method // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. P. 4828–4838.
12. Li J., Kikuchi S., Sato S., Chen Y., Xu L., Song B., Duan Q., Wang Y., Kakuchi T., Shen X. Core-First Synthesis and Thermoresponsive Property of Three-, Four-, and Six-Arm Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s and Their Block Copolymers with Poly(N,N-dimethylacrylamide) // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, № 19. P. 7207–7217.

#### References

1. Vogt A. P., Sumerlin B. S. Tuning the Temperature Response of Branched Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by RAFT Polymerization. *Macromolecules*, 2008, vol. 41, pp. 7368–7373.
2. Plummer R., Hill D. J. T., Whittaker A. K. Solution Properties of Star and Linear Poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8379–8388.
3. Zheng G., Pan C. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-*b*-N-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 2802–2810.
4. Chen Y., Xiao N., Fukuoka M., Yoshida K., Duan Q., Satoh T., Kakuchi T. Synthesis and thermoresponsive properties of four-arm star-shaped poly(N-isopropylacrylamide)s bearing covalent and non-covalent cores. *Polym. Chem.*, 2015, vol. 6, pp. 3608–3616.
5. Cui Y., Xu Y., Zhang J., Duan Q. Synthesis and thermosensitive property of star poly(N-isopropylacrylamide) with  $\alpha$ -D-glucose-based group. *J. Polym. Res.*, 2016, vol. 23, pp. 23.
6. Xu J., Liu S. Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with



- $\beta$ -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, vol. 47, pp. 404–419.
7. Ge Z., Liu H., Zhang Y., Liu S. Supramolecular Thermoresponsive Hyperbranched Polymers Constructed from Poly(N-Isopropylacrylamide) Containing One Adamantyl and Two  $\beta$ -Cyclodextrin Terminal Moieties. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, vol. 32, pp. 68–73.
  8. Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star-shaped poly(N-isopropylacrylamide) via atom transfer radical polymerization and its photocatalytic oxidation of Rhodamine B. *Macromol. Res.*, 2012, vol. 20, pp. 508–514.
  9. Qiu N., Li Y., Han S., Cui G., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star poly(N-isopropylacrylamide) with end-group of zinc-porphyrin via ATRP and its photocatalytic activity under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2014, vol. 283, pp. 38–44.
  10. Qiu N., Li Y., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T. A photo- and thermo-responsive star-shaped diblock copolymer with a porphyrin core prepared via consecutive ATRPs. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 47912–47918.
  11. Kikuchi S., Chen Y., Ichinohe E., Kitano K., Sato S., Duan Q., Shen X., Kakuchi T. Synthesis and Thermoresponsive Property of Linear, Cyclic, and Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s Using  $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Group Transfer Polymerization as Facile End-Functionalization Method. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, pp. 4828–4838.
  12. Li J., Kikuchi S., Sato S., Chen Y., Xu L., Song B., Duan Q., Wang Y., Kakuchi T., Shen X. Core-First Synthesis and Thermoresponsive Property of Three-, Four-, and Six-Arm Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s and Their Block Copolymers with Poly(N,N-dimethylacrylamide). *Macromolecules*, 2019, vol. 52, no. 19, pp. 7207–7217.

Поступила в редакцию 02.11.2020, после рецензирования 16.11.2020, принята к публикации 20.11.2020  
Received 02.11.2020, revised 16.11.2020, accepted 20.11.2020