

НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОЛ-ЕНОВЫХ РЕАКЦИЙ

© Гусейнов Гасым Зульфали оглу (а), Гасанов Ариф Гасан оглу (б)
Гурбанова Фидан Сахиб гызы (с)

- (а) Бакинский Государственный Университет, старший преподаватель кафедры «Нефтехимия», доктор химических наук, qasim_Huseynov@mail.ru, Баку
- (б) Лаборатория «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, aqasanov@mail.ru, Баку
- (с) Лаборатория «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, научный сотрудник, докторант, fidannkpi@gmail.com, Баку

Аннотация. В предложенной статье показаны основные закономерности реакции тиол-енового взаимодействия, ее основные механизмы, маршруты реакции и области их применения. Показаны условия протекания реакции, инициаторы и катализаторы реакций, а также возможность их осуществления в зависимости от условий среды. Приведены фотоиницированных тиол-еновых реакций, полимерных тиол-еновых реакций. А также перспективы их применения в клик-химии (химия щелчка). В том числе показаны примеры тиол-еновых реакций с участием замещенных алкенов и влияние различных функциональных заместителей на протекание реакций.

Ключевые слова: тиол-еновые реакции, тиолы, меркаптаны, алкены, алкины, непредельные соединения, полимеризация.

SOME AREAS OF APPLICATION OF THIOL-ENE REACTIONS

© Guseynov Gasym Zulfali (a), Gasanov Arif Gasan (b), Gurbanova Fidan Sahib (c)

- (a) Doctor of chemical sciences, professor, senior lecturer of the department of Petrochemistry, Baku State University, qasim_Huseynov@mail.ru, Baku
- (b) Doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, aqasanov@mail.ru, Baku
- (c) Researcher of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, fidannkpi@gmail.com, Baku

Abstract. In the proposed article shows the basic laws of the reaction of thiol-group interaction, its main mechanisms, reaction routes and their application. The conditions of the reaction, initiators and catalysts of reactions, as well as the possibility of their implementation depending on the conditions of the environment are shown. The photoreinated thiol reactions, polymer thiol reactions are given. As well as the prospects for their use in click-chemistry (clicking chemistry).

Including examples of thiol-ven reactions involving replaced alkenes and the influence of various functional deputies on the course of the reakitsy are shown.

Key words: thiole reactions, thiols, mercaptans, alkens, alkinins, unsaturated compounds, polymerization.

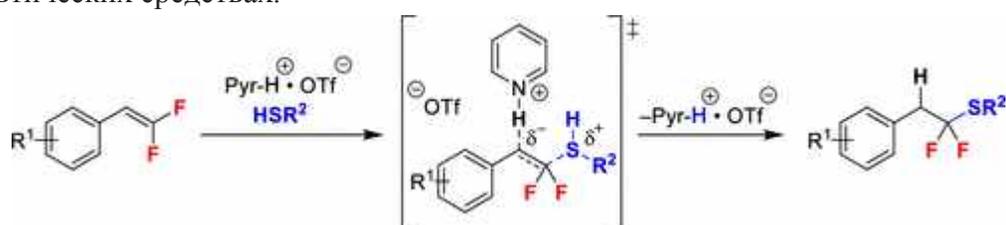
Целью представленной работы является изучение основных факторов, оказывающих влияние на протекание тиол-еновых реакций, а также определение основных областей применения этой реакции в различных сферах производства. Показаны перспективы применения тиол-ено(ин)овых реакции в полимерной химии, фотоиндуцируемых процессах, а также в клик-химии.

Фотоиницированная химия тиол-енов является перспективным методом для использования в химическом синтезе и смежных науках [1]. Ввиду масштабирования процесс был успешно переведен в непрерывный проточный режим с убедительными результатами по селективности, эффективности и производительности. Ряд выбранных тиолов и енов подвергали взаимодействию с использованием 2,2-диметокси-2-фенилацетона (DMPA) в качестве радикального инициатора для реакции на источник УФ-светодиода с длиной волны 365 нм. Были оценены параметры процесса и химическая перекрестная реактивность различных субстратов. Оптимизация условий дала высокую продуктивность тиоэфира, полученного в результате модельной реакции между бензилтиолом и 1-децемом при проведении в чистых условиях. Надежность этого метода была продемонстрирована при его непрерывной работе в течение длительного периода времени, при этом выход продукта достигал постоянных выходов 90–92 %, как только был установлен оптимальный режим. Соответствующая пространственно-временная производительность составила 9,75 кг/л ч, что является впечатляющим значением, которое еще раз демонстрирует потенциал расширения.

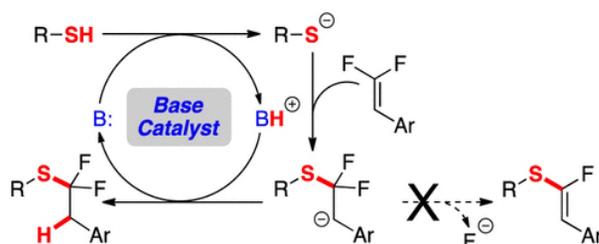


Замещение атомов водорода на фтор в биоактивных молекулах может существенно влиять на физико-химические, фармакокинетические и фармакодинамические свойства [2]. Однако современные методы синтеза не позволяют легко получить доступ ко многим фторированным фрагментам, что затрудняет использование этих групп. Таким образом, разработка новых методов введения фторированных функциональных групп имеет решающее значение для разработки следующего поколения биологических зондов и терапевтических средств. Синтез одной из таких субструктур, α,α -дифторалкилтиоэфира, обычно требует специальных условий, которые требуют установки на ранней стадии. Поздний и кон-

вергентный подход к доступу к α,α -дифторалкилтиоэфиром может включать нуклеофильное присоединение тиолов к β,β -дифторстиролам. К сожалению, в основных условиях нуклеофильное присоединение к β,β -дифторстиролам приводит к образованию анионного промежуточного продукта, который может подвергаться легкому отщеплению фторида с образованием α -фторвинилтиоэфиров. Чтобы преодолеть это разложение, авторы работы используют каталитическую систему на основе кислоты, чтобы облегчить одновременное нуклеофильное присоединение и протонирование нестабильного промежуточного продукта. В конечном итоге оптимизированные мягкие условия позволяют получить желаемые α,α -дифторалкилтиоэфиры с высокой селективностью и выходами от умеренных до превосходных. Эти α,α -дифторалкилтиоэфиры менее нуклеофильны и более окислительно стабильны по сравнению с нефторированными тиоэфирами, что позволяет предположить потенциальное применение этой неизученной функциональной группы в биологических зонах и терапевтических средствах.



Реакция нуклеофильного присоединения арилтиолов к легкодоступным β,β -дифторстиролам дает α,α -дифторалкилтиоэфиры [3]. Реакция протекает через нестабильное анионное промежуточное соединение, склонное к удалению фторида и образованию α -фторвинилтиоэфиров. Однако использование основного катализа позволяет преодолеть легкое удаление β -фторида, образуя α,α -дифторалкилтиоэфиры с отличными выходами и селективностью.



В работе [4] описан новый последовательный двухстадийный фото- и термический процесс получения клик-тиол-ен/тиол-эпоксидных терморепактивных материалов. Коммерчески доступные диглицидиловый эфир бисфенола А (DGEBA), триаллилизотиоцианурат (ТАИС) и пентаэритриттетраakis (3-меркаптопропионат) (PETMP) были объединены для получения адаптированных материалов с 75, 50 и 25% тиол-ен/тиол-эпоксидной сеткой. Для запуска радикальной тиол-еновой полимеризации использовали фотоинициатор, а для запуска тиол-эпоксидной клик-реакции, катализируемой основанием, использовали предшественник латентного амина. В качестве эталонов были приготовлены чистые тиол-еновые и тиол-эпоксидные материалы. Использование предшественника латентного амина в адекватной пропорции и в подходящих условиях реакции позволило нам получить двойную систему с двумя четко определенными стадиями, стабильными промежуточными материалами и хорошо контролируемой структурой после первой стадии отверждения и в конце процесса отверждения. Этот процесс преодолевает некоторые ограничения, наблюдаемые в аналогичных системах отверждения, о которых сообщалось ранее, например, отсутствие

задержки на второй стадии отверждения, что приводит к нестабильным материалам на промежуточной стадии. Обе химические реакции были изучены методами FTIR и калориметрии. Латентный период различных составов изучали с помощью ДСК и реометрии. Полученные материалы были охарактеризованы методами термомеханического анализа и термогравиметрии.

Сообщается [5] о катализируемом алкалоидом хинного дерева присоединении тиофенола к быстро взаимопревращающимся арил-нафтохинонам, что приводит к образованию стабильных биарилатропоизомеров при восстановительном метилировании. Был оценен ряд тиофенолов и нафтохиноновых субстратов, и авторы наблюдали селективность до 98,5:1,5 э.р. Контроль окислительно-восстановительных свойств хинона позволил изучить стереохимическую стабильность каждой степени окисления субстратов. Полученные энантиобогащенные продукты также можно продвигать дальше через последовательность реакций, подобную $S_N Ar$, для получения стабильных производных с превосходным энантио-ретенированием.



Обзорная работа [6] освещает недавние применения тиол-еновой химии «щелчка» в качестве эффективного инструмента как для синтеза полимеров/материалов, так и для их модификации. Статья охватывает примеры из литературы, опубликованной с середины 2013 года. Он не претендует на исчерпывающий характер, а скорее служит для освещения многих новых и интересных приложений, в которых исследователи применили тиол-еновую химию в передовой макромолекулярной инженерии и химии материалов.



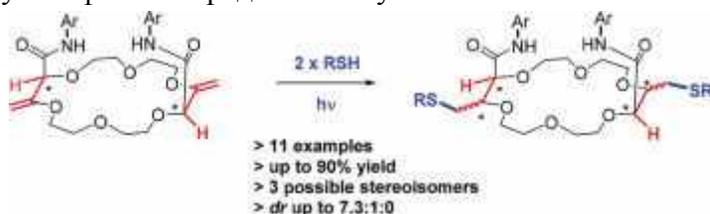
Универсальная природа фотоиндуцированной тиол-еновой химии сделала ее одной из самых популярных реакций при проектировании полимерных сеток [7]. В настоящей работе детально изучено строение однородных тиол-еновых и сложных бинарных тиол-акрилатных сеток методом фотополимеризации циклоалифатических и линейных алкилтиолов с аллильным мономером и его акриловым аналогом. Наряду с кинетикой сшивки, с помощью ИК-Фурье-спектроскопии исследуется баланс между ступенчатым ростом и механизмом роста цепи в двух разных системах. Эксперименты по ЯМР в слабом поле проводятся, чтобы получить представление о динамике цепей и структуре фотополимерных сеток. Кроме того, определяются свойства на растяжение и температура стеклования, чтобы коррелировать свойства сетки с механическими характеристиками.

Реакцией тиол-енового «клика» синтезирован новый тип сверхразветвленного полиуретана с концевыми карбоксильными группами (НВР-СООН) [8]. Карбоксильные группы НВР-СООН были дополнительно модифицированы глицидилметакрилатом при различных

соотношениях подачи с получением ряда сверхразветвленных полиуретанакрилатных олигомеров, содержащих карбоксильные группы (НВРUA-COОН). Структуру продуктов охарактеризовали методами ИК-Фурье, ^1H -ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Фоточувствительные группы этих синтезированных НВРUA-COОН были измерены с помощью УФ-Вид спектрофотометра. Было показано, что НВРUA-COОН имеют резкие полосы поглощения около 205 нм. Светочувствительность характеризовали методом FT-IR с различным временем отверждения. Термические свойства образцов характеризовались методами ДСК и ТГА. Кроме того, также были исследованы растворимость и вязкость НВРUA-COОН. Эти синтезированные сверхразветвленные полиуретанакрилатные олигомеры, содержащие карбоксильные группы, которые имеют четко определенные структуры с очень узкой полидисперсностью, могут использоваться во многих областях, таких как покрытия, клеи и фоторезисты и т.д.

Отмечается [9], что клик-химия вызвала большой интерес благодаря широкому спектру преимуществ, включая широкий спектр применения, упрощенные условия эксперимента, быструю скорость реакции, более высокую конверсию функциональных групп, экологичность и селективность. И концепция клик-химии способствовала развитию синтетической химии, в частности, в отношении фармацевтического производства и биомедицинских материалов, что привело к появлению наиболее полезного и многообещающего синтетического метода. Кроме того, химия тиол-ен/ин-клик, в которой в качестве каталитической среды используется видимый свет или УФ-свет, представляет собой сравнительно новый вид клик-химии по сравнению с некоторыми типами традиционных реакций. Кроме того, свойства творческой реакции обусловлены сочетанием фотоиницируемой химической реакции с вышеупомянутой традиционной клик-химией, что обеспечивает гибкий подход к протеканию реакции в пределах ориентированной области и функциональной группы. В этом обзоре освещаются недавние исследования по получению функциональных полимерных микросфер, четко определенного амфипатического блока, материалов, используемых в молекулярных устройствах, желаемых дендритных полимеров и химической модификации с помощью химии тиол-ен/ин-клик. Кроме того, даны проблемы и решения для будущего развития химии тиол-ен/ин-клик.

Двойное гидротиирование макроциклов бисенолового эфира достигнуто в фотоопосредованных условиях [10]. Тиол-еновые реакции обеспечивают полностью региоселективную антимарковниковскую пост-функционализацию. Благодаря использованию этандитиола в качестве реагента была достигнута диастереоселективность от умеренной до превосходной, что привело к образованию макроциклов, содержащих четыре определенных стереоцентра, всего за три стадии из 1,4-диоксана, тетрагидрофурана (ТГФ) или тетрагидропирана (ТГП). Стереоселективное двойное гидротиирование макроциклов бисенолового эфира достигнуто в фотоопосредованных условиях.



Исследовано влияние аминов на кинетику и эффективность реакций радикально-опосредованного тиол-енового сочетания (ТЕС). Варьируя тиоловый реагент и аминную

добавку, было показано, что амины замедляют реакции, опосредованные тиильным радикалом, когда амин достаточно основной, чтобы депротонировать тиол с образованием тиолат-аниона, например, когда в реакцию ТЕС включается слабоосновный амин тетраметилэтилендиамин, между бутил-2-меркаптоацетатом и аллиловым эфиром при концентрации 5 мол.% конечная конверсия снижалась с количественной до <40%. Альтернативно, никакого эффекта не наблюдается при использовании менее кислого тиолбутил-3-меркаптопропионата. Тиолат-анион был установлен как замедляющая форма благодаря введению в составы добавок аммония и тиолатной соли. В качестве причины снижения количества каталитических радикалов и скорости КЭО установлено образование двухсерных трехэлектронно-связанных дисульфид-анионов-радикалов (ДРА) в результате реакции тиильного радикала с тиолат-анионом. Термодинамические и кинетические тенденции в образованиях ДРА были рассчитаны с использованием теории функционала плотности и моделирования реакции как процесса ассоциативного переноса электрона. Эти тенденции хорошо коррелируют с экспериментальными тенденциями замедления различных тиолат-анионов в реакциях ТЕС [11].

Обзорная работа [12] посвящена относительно новому и перспективному подходу к синтезу новых органических соединений и полимерных материалов, основанному на концепции «клик-химии». Описаны несколько типов «щелчковых реакций» (циклоприсоединение, раскрытие нуклеофильного кольца, неальдольная карбонильная химия и присоединение к множественным углерод-углеродным связям) и приведены соответствующие примеры. В обзоре в основном рассмотрены «тиол-еновые» реакции, основанные на присоединении тиола к ненасыщенным функциональным группам органических молекул, их условия и механизмы. Показана разнообразная и широкая сфера применения тиол-еновой «клик-химии», в том числе для получения биосовместимых материалов и материалов для культивирования и инкапсулирования клеток; синтез блок-сополимеров; разработка разлагаемых материалов, а также новых гомогенных и гибридных сетевых структур; хроматография, синтез гликополимеров, иммобилизация белков, стабилизация/функционализация капсул и многослойных систем, функционализированные микро- и наногели, наномедицина, разработка противоопухолевых препаратов.

Одностадийная фотохимическая тиол-еновая реакция была успешно использована для получения высокофункциональных полиолов. Различные коммерчески доступные меркаптопропионаты, трис(3-меркаптопропионат) триметилпропана, тетраакис(3-меркаптопропионат) пентаэритрита и гексаакис(3-меркаптопропионат) пентаэритрита подвергали взаимодействию со связью С=C аллилгидроксильных соединений под УФ-облучением в присутствии 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, в качестве фотоинициатора. В этих реакциях использовались аллилгидроксильные соединения: аллиловый спирт, глицерин-1-аллиловый эфир и 2-гидрокси-2-метилпропиофенон. Все эти реакции давали количественные выходы в течение 1-3 часов. Эти полиолы также характеризуются стандартными аналитическими методами [13].

Полиол на основе высокоолеинового подсолнечного масла получен тиол-еновым сочетанием и применен при получении эластичных пенополиуретанов [14]. Фотохимически инициируемую тиол-еновую клик-реакцию проводили под УФ-облучением с использованием 2-меркаптоэтанола. Полиол биологического происхождения с гидроксильным числом

201,4 мг КОН/г использовали в качестве 30 мас.% заместителя нефтехимического полиэфирполиола в рецептурах эластичных пенопластов. Обе эталонные пены, а также пены, модифицированные полиолом биологического происхождения, имели различные изоцианатные индексы (0,85, 0,95, 1,05). Гибкие пенопласты сравнивали по их термомеханическим свойствам и анализировали с помощью ИК-Фурье и СЭМ-микроскопии. Модификация полиолом на биологической основе привела к получению пенопластов с превосходными свойствами сжатия, более высоким коэффициентом поддержки и более низкой упругостью, чем эталонные пенопласты. Кривые ТГА и ИК-Фурье подтвердили наличие уретан/мочевины и эфирных связей в полиуретановой матрице. Кроме того, с помощью ДСК наблюдалась двойная температура стеклования, соответствующая мягким и твердым сегментам полиуретана, что доказывает морфологию расслоения фаз.

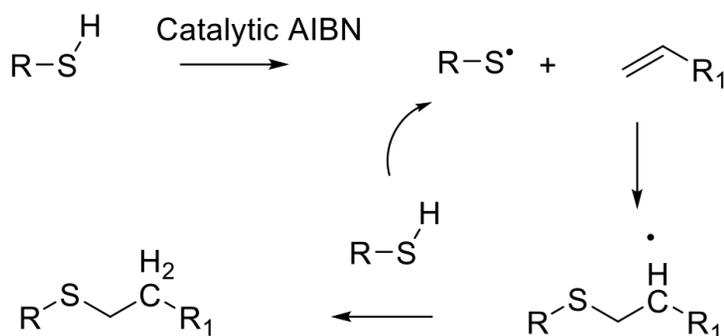
Представлена кинетическая модель фотополимеризации с поперечными связями тиола и ена, включающая учет реакции роста цепи ена, т.е. гомополимеризации [15]. Кинетическая модель основана на описании средних длин цепей, полученных из дифференциальных уравнений типа уравнений коагуляции Смолуховского. Метод моментов был применен для получения усредненных свойств тиол-еновых реакционных систем. Модель предсказывает молекулярно-массовое распределение активных и неактивных частиц в предгелевом режиме тиолонов, а также точки гелеобразования в зависимости от параметров синтеза. Показано, что, когда гомополимеризация не допускается, средние молекулярные массы и конверсия точки гелеобразования определяются типичными уравнениями, действительными для ступенчатой полимеризации. Увеличение степени гомополимеризации также увеличивает среднюю молекулярную массу и смещает точку гелеобразования в сторону более низких конверсий и более короткого времени реакции. Показано также, что отношение распространения тиольного радикала к кинетическому параметру передачи цепи (k_p/k_{tr}) влияет на время гелеобразования t_{gr} . Гелеобразование происходит раньше по мере увеличения соотношения k_p/k_{tr} за счет преимущественной атаки тиольных радикалов на винильные группы и образования более стабильных углеродных радикалов. Также обнаружено, что точка геля в тиол-еновых реакциях очень чувствительна к степени циклизации, особенно если функциональность мономера низкая. Среднечисловая длина цепи углеродных радикалов \bar{X}_1 (сплошные кривые) и тиольных радикалов \bar{X}'_1 (пунктирные кривые) в зависимости от конверсии винильной группы x M в процессе тиол-еновой полимеризации. Расчеты проводились для шести различных соотношений k_p/k_{tr} . увеличенное изображение Среднечисленная длина цепи углеродных радикалов \bar{X}_1 (сплошные кривые) и тиольных радикалов \bar{X}'_1 (пунктирные кривые) в зависимости от конверсии винильной группы x M в процессе тиолирования. еновая полимеризация. Расчеты проводились для шести различных соотношений k_p/k_{tr} .

Полимеризация тиола и ена в последнее время вызывает все больший интерес из-за меньшего ингибирования кислорода во время полимеризации и улучшения механических свойств конечного материала. К сожалению, широкое промышленное применение ограничивают и такие серьезные недостатки, как неприятный запах и плохая стабильность при хранении [16]. В рамках этой работы авторы продемонстрировали, что комбинация классического радикального стабилизатора с кислотными состабилизаторами дает значительно лучшую стабильность при хранении, чем отдельная система. Это свидетельствует о большом прогрессе в промышленном принятии этой технологии. Авторы статьи применили этот

метод ступенчатой ростовой полимеризации для формирования биосовместимых и биоразлагаемых гидрогелей для двухфотонной индуцированной полимеризации высокого разрешения. Поэтому желатин и гиалуроновая кислота были модифицированы полимеризуемыми низкоцитотоксичными винилэфирными группами. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия доказала успешную трехмерную запись гидрогелей с микрометровым разрешением.

Радикально-опосредованная фотополимеризация тиол-ина используется для формирования сильно сшитых полимерных сетей [17]. Показано, что этот механизм реакции аналогичен фотополимеризации тиол-ена; однако каждая алкиновая функциональная группа способна вступать в последовательную реакцию с двумя тиоловыми функциональными группами. Тиол-иновая реакция включает последовательное распространение тиольного радикала либо с алкиновой, либо с виниловой функциональной группой с последующим переносом цепи радикала на другой тиол. Было установлено, что скорость присоединения тиольного радикала к алкину составляет примерно одну треть от скорости присоединения к винилу. Полимеризация с ростом цепи алкиновых и виниловых функциональных групп наблюдалась только для реакций, в которых алкин изначально находился в избытке. Анализ начальных скоростей полимеризации продемонстрировал зависимость почти первого порядка от концентрации тиола, что указывает на то, что передача цепи является стадией, определяющей скорость. Дальнейший анализ показал, что скорость полимеризации масштабируется со скоростью инициирования до показателя степени 0,65, отклоняясь от классической зависимости квадратного корня, предсказанной для прекращения, происходящего исключительно за счет бимолекулярных реакций. Тетрафункциональный тиол подвергся фотополимеризации с бифункциональным алкином, образуя по своей сути более высокую плотность поперечных связей, чем аналогичная тиол-еновая смола, демонстрируя более высокую температуру стеклования (48,9 по сравнению с $-22,3^{\circ}\text{C}$) и модуль упругости (80 по сравнению с 13 МПа). Кроме того, универсальный характер этой химии облегчает постполимеризационную модификацию остаточных реакционноспособных групп для получения материалов с уникальными физическими и химическими свойствами.

В общем случае механизм тиол-еновой(иновой) реакции можно представить в виде нижеприведенной схемы:



Таким образом, в представленной работе нами рассмотрены основные направления тиол-еновых реакций и области их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janssens P., Debrouwer W., Aken K. Thiol–Ene Coupling in a Continuous Photo-Flow Regime // *ChemPhotoChem*. 2018. Vol. 2. N 10. Pp. 884-889
2. Sorrentino J.P., Orsi D., Altman R. Acid-Catalyzed Hydrothiolation of *gem*-Difluorostyrenes to Access α,α -Difluoroalkylthioethers // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86. N 3. Pp. 2297-2311
3. Orsi D., Easley B., Lick A. Base Catalysis Enables Access to α,α -Difluoroalkylthioethers // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 7. Pp. 1570-1573
4. Guzman D., Ramis X., Francos X. Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence // *RSC Advances*. 2015. Vol. 123. N 5. Pp. 101623-101633
5. Maddox S.M., Dawson G.A., Rochester N. Enantioselective Synthesis of Biaryl Atropisomers via the Addition of Thiophenols into Aryl-Naphthoquinones // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. N 6. Pp. 5443-5447
6. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 1. Pp. 17-36
7. Sahin M., Ayalur-Karunakaran S., Manhart J. Thiol-Ene versus Binary Thiol–Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers // *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19. N 4. Pp. 1600620-1600627
8. Wensong H. Application of Thiol-ene “click” Chemistry to Preparation of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Oligomers Containing Carboxyl Groups // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2015. Vol. 28. N 3. Pp. 419-427
9. Qing L., Shaojie Ch., Zhang Q. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 32. N 10. Pp. 1846-1852
10. Brun E., Zhang F., Guenee L. Photo-induced thiol–ene reactions for late-stage functionalization of unsaturated polyether macrocycles: regio and diastereoselective access to macrocyclic dithiol derivatives // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18. N 2. Pp. 250-254
11. Love D., Kim K., Goodrich J. Amine Induced Retardation of the Radical-Mediated Thiol-Ene Reaction via the Formation of Metastable Disulfide Radical Anions // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 5. Pp. 2912-2919
12. Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryansky V.V. Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials // *Polymer Science. Series B*. 2022. Vol. 64. N 2. Pp. 1-16
13. Ionescu M., Garcia-Gomer A., Spidel T. One-step synthesis of highly functional polyols by photochemical thio-ene click chemistry // *Journal of Undergraduate Chemistry Research*. 2023. Vol. 22. N 1. Pp. 14-18
14. Dworakowska S., Cornille A., Bogdal D. Thiol-Ene Coupling of High Oleic Sunflower Oil towards Application in the Modification of Flexible Polyurethane Foams // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. N 2. Pp. 628-634
15. Okay O., Bowman Ch. Kinetic Modeling of Thiol-Ene Reactions with Both Step and Chain Growth Aspects // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2005. Vol. 14. N 4. Pp. 267-277
16. Qin X-H., Esfandiari P., Ligon S. Rage stable thio-ene formulations and advanced applications thereof // *RadTech Europe Conference*. 2013. Basel. Switzerland. Pp. 13-17

17.Fairbanks B.D., Scott T., Kloxin Ch. Thiol–Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42. N 1. Pp. 211-217

REFERENCES

- 1.Janssens P., Debrouwer W., Aken K. Thiol–Ene Coupling in a Continuous Photo-Flow Regime // *ChemPhotoChem*. 2018. Vol. 2. N 10. Pp. 884-889
- 2.Sorrentino J.P., Orsi D., Altman R. Acid-Catalyzed Hydrothiolation of *gem*-Difluorostyrenes to Access α,α -Difluoroalkylthioethers // *J. Org. Chem*. 2021. Vol. 86. N 3. Pp. 2297-2311
- 3.Orsi D., Easley B., Lick A. Base Catalysis Enables Access to α,α -Difluoroalkylthioethers // *Org. Lett*. 2017. Vol. 19. N 7. Pp. 1570-1573
- 4.Guzman D., Ramis X., Francos X. Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence // *RSC Advances*. 2015. Vol. 123. N 5. Pp. 101623-101633
- 5.Maddox S.M., Dawson G.A., Rochester N. Enantioselective Synthesis of Biaryl Atropisomers via the Addition of Thiophenols into Aryl-Naphthoquinones // *ACS Catal*. 2018. Vol. 8. N 6. Pp. 5443-5447
- 6.Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 1. Pp. 17-36
- 7.Sahin M., Ayalur-Karunakaran S., Manhart J. Thiol-Ene versus Binary Thiol–Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers // *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19. N 4. Pp. 1600620-1600627
- 8.Wensong H. Application of Thiol-ene “click” Chemistry to Preparation of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Oligomers Containing Carboxyl Groups // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2015. Vol. 28. N 3. Pp. 419-427
- 9.Qing L., Shaojie Ch., Zhang Q. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 32. N 10. Pp. 1846-1852
- 10.Brun E., Zhang F., Guenee L. Photo-induced thiol–ene reactions for late-stage functionalization of unsaturated polyether macrocycles: regio and diastereoselective access to macrocyclic dithiol derivatives // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18. N 2. Pp. 250-254
- 11.Love D., Kim K., Goodrich J. Amine Induced Retardation of the Radical-Mediated Thiol-Ene Reaction via the Formation of Metastable Disulfide Radical Anions // *J. Org. Chem*. 2018. Vol. 83. N 5. Pp. 2912-2919
- 12.Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryansky V.V. Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials // *Polymer Science. Series B*. 2022. Vol. 64. N 2. Pp. 1-16
- 13.Ionescu M., Garcia-Gomer A., Spidel T. One-step synthesis of highly functional polyols by photochemical thio-ene click chemistry // *Journal of Undergraduate Chemistry Research*. 2023. Vol. 22. N 1. Pp. 14-18
- 14.Dworakowska S., Cornille A., Bogdal D. Thiol-Ene Coupling of High Oleic Sunflower Oil towards Application in the Modification of Flexible Polyurethane Foams // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. N 2. Pp. 628-634
- 15.Okay O., Bowman Ch. Kinetic Modeling of Thiol-Ene Reactions with Both Step and Chain Growth Aspects // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2005. Vol. 14. N 4. Pp. 267-277

16. Qin X.-H., Esfandiari P., Ligon S. Rage stable thio-ene formulations and advanced applications thereof // RadTech Europe Conference. 2013. Basel. Switzerland. Pp. 13-17

17. Fairbanks B.D., Scott T., Kloxin Ch. Thiol–Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks // Macromolecules. 2009. Vol. 42. N 1. Pp. 211-217