

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОЛ - ИНОВЫХ РЕАКЦИЙ (ОБЗОР)

© Гурбанова Фидан Сахиб гызы (а), Гасанов Ариф Гасан оглу (b),
Гусейнов Гасым Зульфали оглу (с), Алиева Садагат Талат гызы (d)

- (a) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, н.с., fidannkpi@gmail.com, г. Баку
- (b) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, доктор химических наук, зав. лабораторией, aqasanov@mail.ru, г. Баку.
- (c) Кафедра «Нефтехимия» Бакинского Государственного Университета, доктор химических наук, профессор, старший преподаватель, qasym_Huseynov@mail.ru, г. Баку
- (d) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, aliyeva_50@mail.ru, г. Баку.

Аннотация. В представленной статье рассмотрены результаты исследований в области тиол-иновых реакций. Показаны основные области применения этих реакций, в частности в реакциях клик-химии и полимеризационных процессах. Отмечены важнейшие направления применения продуктов тиол-иновых реакций – алкенилсульфидов.

Ключевые слова: тиол-иновая реакция, меркаптаны, алкины, алкенилсульфиды, полимеризационные процессы, клик-химия.

MAIN AREAS OF APPLICATION OF THIOL-YNE REACTIONS (REVIEW)

© Gurbanova Fidan Sahib (a), Hasanov Arif Hasan (b),
Huseynov Gasym Zulfali (c), Aliyeva Sadagat Talat (d)

- (a) doctoral student, researcher of laboratory "Cycloolefins" IPCP, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, fidannkpi@gmail.com, Azerbaijan, Baku.
- (b) doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" IPCP. Ministry of Science and Education of Azerbaijan, aqasanov@mail.ru, Azerbaijan, Baku.
- (c) doctor of chemical sciences, professor, senior lecturer at the department of Petrochemistry, Baku State University, qasym_Huseynov@mail.ru, Azerbaijan, Baku.
- (d) candidate of chemical sciences, senior researcher of laboratory "Cycloolefins" IPC,P Ministry of Science and Education of Azerbaijan, aliyeva_50@mail.ru, Azerbaijan, Baku.

Annotation. This article discusses the results of research in the field of thiol-yne reactions. The main areas of application of these reactions are shown, in particular in click chemistry reactions and polymerization processes. The most important areas of application of the products of thiol-yne reactions – alkenyl sulfides - are noted.

Key words: thiol-yne reaction, mercaptans, alkynes, alkenyl sulfides, polymerization processes, click chemistry.

Тиол-иновая реакция представляет собой органическую реакцию между тиолом и алкином, продуктом которой является алкенилсульфид. Впервые о реакции было сообщено в 1949 году с использованием тиоуксусной кислоты в качестве реагента. Она используется в клик-химии и в полимеризации, особенно с дендримерами (рис. 1).

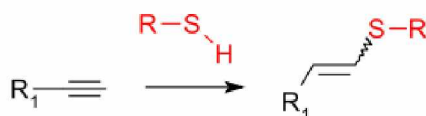


Рис. 1. Схема тиол-иновых реакций

Эта реакция присоединения анти-Марковниковского типа обычно осуществляется радикальным инициатором или УФ-облучением и протекает через сульфанильные радикалы. При моноприсоединении образуется смесь (*E/Z*)-алкенов. В этой работе нами рассмотрены основные области применения реакции тиол-инового типа. Так, в работе [1] сообщается о синтезе двух пористых сверхсшитых полимеров посредством тиол-иновой реакции с жесткими тетраэдрическими и псевдооктаэдрическими основными структурами. Измерения сорбции газообразным азотом при 77 К выявили площадь поверхности по БЭТ до 650 м²/г. Эти сетки также показали высокую термическую стабильность, а также нерастворимость в обычных органических растворителях.

Реакция присоединения 1,4-конъюгата между активированными алкинами или ацетиленовыми акцепторами Михаэля и нуклеофилами (нуклеофильная реакция Михаэля) является исторически ценным органическим преобразованием [2]. Несмотря на общую полезность и эффективность, результаты могут широко варьироваться и часто тесно зависят от конкретных условий реакции. Тем не менее, благодаря усовершенствованиям в дизайне реакций, включая разработку катализаторов и расширение области применения субстратов за счет включения большего количества электрофильных алкинов, теперь многие примеры имеют характеристики, соответствующие клик-химии. Хотя в этих конъюгатных присоединениях могут участвовать несколько видов нуклеофилов, обычно используются повсеместно встречающиеся нуклеофилы, такие как тиолы, амины и спирты, и, следовательно, они являются одними из наиболее хорошо развитых. В течение многих лет эти конъюгатные добавки в основном относились к органической химии, но в последние несколько десятилетий их использование распространилось на другие области, такие как биоорганическая химия и химия полимеров. В этих областях они особенно полезны для реакций биоконъюгации и ступенчатой полимеризации соответственно из-за их превосходной эффективности, ортогональности и реакционной способности в окружающей среде. Ожидается, что эта реакция будет проявляться во все более различающихся настройках приложений, поскольку она продолжает проявляться в виде реакции клик-химии.

Отмечается, что клик-химия менее чем за десять лет привлекла значительное внимание благодаря своим уникальным преимуществам, таким как простые условия, высокая эффективность реакции, высокий выход, легкая последующая обработка и высокая селективность в отношении получаемых продуктов [3]. В последнее время, как новая и эффек-

тивная реакция щелчка, химия тиол-ен/ин-клика вызвала большой интерес и, вероятно, станет основным направлением развития клик-химии. С другой стороны, синтез высокоэффективных функциональных полимерных материалов является одной из горячих тем исследования новых материалов. В этом обзоре авторы представляют характеристики, преимущества и механизм реакции химии тиол-ен/ин-клика. Освещены успехи исследований химии тиол-ен/ин-клика в синтезе функциональных полимеров с упором на синтез линейных, сверхразветвленных, сшитых и других типов функциональных полимеров с помощью этого метода. Также подробно обсуждаются особенности мономеров, особенности продуктов и потенциальное применение различных типов функциональных полимерных материалов, синтезированных реакцией тиол-ен/ин-клика.

В обзоре [4] освещаются недавние применения тиол-иновой реакции в синтезе и модификации полимеров, а также приводятся некоторые репрезентативные примеры ее применения в низкомолекулярной (био)органической химии. Дается краткое введение в историю тиол-иновой реакции с последующим описанием механизма обычного радикально-опосредованного проявления реакции. За этим следует обзор его использования в синтезе и модификации сетки/геля в качестве инструмента для синтеза полимеров и модификации сополимеров; его применимость при получении дендримеров и сверхразветвленных полимеров и, наконец, то, как его использовали в качестве инструмента для модификации и функционализации поверхности.

Актуальной темой являются исследования по использованию реакции тиол-енового клика для синтеза серосодержащих полимеров с топологической структурой и расширенными функциональными свойствами. Однако применение тиол-иновой реакции при получении функциональных полимеров ограничено, и тиол-иновая клик-полимеризация требует дальнейшего развития [5]. В этом обзоре авторы суммировали недавние исследования по использованию тиол-иновой клик-полимеризации для синтеза полимеров с топологической структурой. Серосодержащие полимеры были легко получены фото- и термоинициируемой, амин-опосредованной и катализируемой переходными металлами тиол-ин-клик-полимеризацией. Эти полимеры перспективны для использования в качестве средств доставки лекарств, оптических материалов с высоким показателем преломления, фотоэлектрических материалов, биоматериалов и т. д.

Радикально опосредованная тиол-ин полимеризация дополняет более известные тиол-ен радикальные полимеризационные процессы, с дополнительным преимуществом расширенной функциональности [6].

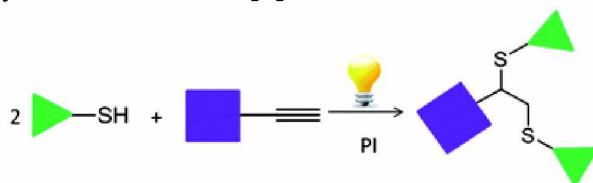


Рис. 2. Схема тиол-иновой полимеризации

Полимеризация «тио-клик» представляет собой хорошо расширенную концепцию клик-полимеризации [7]. Среди клик-полимеризаций тиол-ин-клик-полимеризация менее развита и все еще находится на начальной стадии. Как правило, для катализа тиол-ин-клик-полимеризации необходимы УФ-свет, повышенная температура, амины или комплексы переходных металлов, что значительно усложняет экспериментальную операцию

и ограничивает ее применение. В этой работе была разработана простая и мощная тиол-ин-клик-полимеризация, которую можно проводить в очень мягких условиях без использования внешнего катализатора. Простое смешивание ароматических диенов и дитиолов с эквивалентным молярным соотношением в ТГФ при 30°C легко приводит к получению растворимых поли(винилсульфидов) с регулярной функциональной структурой с высокими молекулярными массами (M_w до 85 200) с отличными выходами (до 97%) уже через 2 часа. Кроме того, не обнаружено продукта двойного присоединения этинильной группы. Эта безкатализаторная тиол-ин-клик-полимеризация значительно упростила условия реакции и облегчает получение функциональных материалов, применяемых в различных областях.

Являясь неотъемлемой частью клик-химии, тиол-иновые реакции имеют большое значение в синтезе органических веществ и материалов [8]. Тем не менее, эффективных стратегий реакций тиолов с внутренними алкинами с отличным регио- и стереоконтролем все еще недостаточно. В этой работе авторы сообщают о регио- и стереоспецифическом гидротииолировании богатых электронами тиоалкинов, которому способствует добавка органического основания, которое может протекать чрезвычайно быстро в атмосфере окружающей среды и при комнатной температуре, давая продукты β -*транс*-присоединения с почти количественными выходами. Предполагается, что двойная природа атома серы в привлечении и отдаче электронов имеет решающее значение для определения регио- и стереоспецифичности. Эта система толерантна к широкому спектру тиолов и тиоалкинов и демонстрирует большой потенциал в синтезе полимеров. В сочетании с его превосходными характеристиками в различных экологически безопасных растворителях, особенно в смесях воды и диметилсульфоксида, которые обычно используются в биологических исследованиях, ожидается применение этой недавно созданной реакции щелчка в различных областях.

Нефть содержит большое количество гетероатомных соединений, но сегодня большинство из них не используются эффективно. Постоянное развитие концепции устойчивого развития требует переосмысления использования ископаемых ресурсов с улучшенной химической полезностью. Для инициирования исследований, направленных на вовлечение активных соединений нефти в химические превращения, необходим новый аналитический метод обнаружения продуктов [9]. В этой работе авторы изучают клик-реакцию тиолов с алкинами, приводящую к образованию α -винилсульфидов непосредственно в нефтяной среде. Реакцию проводили с использованием катализатора (IMes)Pd(acac)Cl, который продемонстрировал толерантность к компонентам нефти. В данном исследовании концентрация тиолов колебалась от 1 М до 0,01 М (от 8% до 0,1%). Для обнаружения продуктов в низких концентрациях использовали специальный алкин, меченный имидазольным фрагментом. Такой подход позволил наблюдать образование винилсульфидов методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS), что дает возможность для дальнейшей оптимизации условий реакции и будущих разработок по прямому участию компонентов нефти в химических реакциях.

Макроциклы очаровывают ученых уже более полувека благодаря своей эстетически привлекательной структуре и широкому использованию в химических, материальных и биологических исследованиях. Однако эффективное приготовление макроциклов остается постоянной проблемой исследований в органическом синтезе из-за высоких энтро-

пийных потерь, связанных с процессом замыкания цикла [10]. В этой работе авторы сообщают о фотокатализируемой тиол-иновой реакции щелчка для создания разнообразных серосодержащих макроциклов (до 35-членного кольца) и линейных C2-связанных 1,2-(SS/SP/SN) функционализированных молекул, начиная с простейшего алкина, ацетилен. Предварительные механистические эксперименты подтверждают процесс радикально-полярного кроссоверного дигидроотиолирования, опосредованный видимым светом. Эта простая в эксплуатации реакция также пригодна для синтеза металлоорганических комплексов, бис-сульфоксидного лиганда и плевомутилинового антибиотика тиамулина, что обеспечивает практический путь синтеза ценных соединений из исходного газообразного ацетилена.

Гидроотиолирование активированных алкинов представляется привлекательным и мощным способом функционализации тиолов, несущих катехолы [11]. Реакции способствовал гетерогенный катализатор, состоящий из наночастиц меди, нанесенных на TiO_2 (CuNPs/ TiO_2) в 1,2-дихлорэтаноле (1,2-DCE) при нагревании при 80°C . Катализатор можно было восстановить и повторно использовать в трех последовательных циклах, что показало небольшое снижение его каталитической активности. Производные тиола, несущие катехоловые фрагменты, полученные путем универсального присоединения по Михаэлю, подвергались взаимодействию с различными активированными алкинами, такими как метилпропионат, пропиоловая кислота, пропиоламид или 2-этинилпиридин. Показано, что в большинстве изученных случаев реакция регио- и стереоселективна по отношению к антимаковниковскому Z-винилсульфиду. Наконец, некоторые полученные производные катехола были протестированы в качестве лигандов при получении наночастиц координационного полимера, используя преимущества их различных координационных центров с такими металлами, как железо и кобальт.

Разработки в области химии синтетических полимеров направлены на удовлетворение огромного спроса на создание эффективных, высокопроизводительных и простых в эксплуатации химических методов, которые можно легко адаптировать к макромолекулярному уровню [12]. В этом отношении реакции на основе тиолов были обновлены за последние два десятилетия и широко используются в химии полимеров. Среди них большой интерес приобрели тиол-иновые реакции из-за высокой скорости реакции с образованием сложных макромолекулярных структур, таких как линейные/нелинейные полимеры и сетчатые структуры, причем реакции могут протекать как в органических, так и в водных средах. Что еще более важно, тиол-иновые реакции могут протекать как по нуклеофильному, так и по радикальному пути, что открывает замечательные возможности регулирования синтеза полимеров для желаемых применений. В настоящее время нуклеофильные тиол-иновые реакции часто используются на макромолекулярном уровне, поскольку реакции просто запускаются с помощью основания или протекают в слабощелочных средах, не требуя какого-либо внешнего регулятора (т.е. тепла и света). Более того, недавние исследования показали, что нуклеофильные тиол-иновые реакции не только обеспечивают еще более быструю полимеризацию, но также приводят к быстрому конструированию гидрогелей с уникальными свойствами и подготовке реакций динамического обмена связью на основе тиол-алкиноновых реакций. В этой обзорной статье разработки нуклеофильных тиол-иновых реакций были обобщены с точки зрения синтеза, модификации и применения.

Показано [13], что реакция образования связи углерод-сера имеет первостепенное значение для проектирования функционализированных материалов, а также для биохимических применений. Использование дорогих катализаторов на основе металлов и последующее загрязнение примесями металлов являются серьезными недостатками существующих методологий. В этой работе авторы описывают первый экологически чистый безметалловый фотоокислительно-восстановительный путь реакции тиол-инового клика. При использовании эозина Y в качестве дешевого и легкодоступного катализатора продукты сочетания C–S были получены с высокими выходами (до 91%) и превосходной селективностью (до 60 : 1). Был разработан фотореактор, напечатанный на 3D-принтере, для создания массивов параллельных реакций со стабилизацией температуры для улучшения производительности каталитической системы.

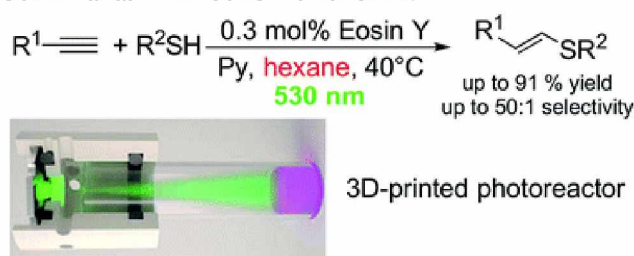


Рис. 3. Реакция тиол-инового клика в присутствии фотореактора (3D-принтер)

Исследования по использованию реакции тиол-енового клика для синтеза серосодержащих полимеров с топологическим строением и современными технологиями достаточно хорошо изучены на современном этапе. Однако применение тиол-иновой реакции при получении функционального полимера остается нерешенным вопросом и тиол-иновая клик-полимеризация требует дальнейшего развития [14]. В этом обзоре авторы суммировали недавние исследования по использованию тиол-иновой клик-полимеризации для синтеза полимеров с топологической структурой. Серосодержащие полимеры были легко получены фото- и термоинициируемой, опосредованной амином и катализируемой переходными металлами тиол-иновой клик-полимеризацией. Эти полимеры перспективны для использования в качестве средств доставки лекарств, оптических материалов с высоким показателем преломления, фотоэлектрических материалов, и биоматериалов и т. д.

Радикально-опосредованная фотополимеризация тиол-ина используется для формирования сильно сшитых полимерных сетей [15]. 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, от-

клоняясь от классической зависимости квадратного корня, предсказанной для прекращения, происходящего исключительно за счет бимолекулярных реакций. Тетрафункциональный тиол подвергался 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 °С) и модуль упругости (80 по сравнению с 13 МПа). Кроме того, универсальный характер этой химии облегчает пост-полимеризационную модификацию остаточных реакционноспособных групп для получения материалов с уникальными физическими и химическими свойствами.

Сообщается [16], что тиол-реакционный линейный полиуретан синтезирован из винилсульфидсодержащего диола и коммерческого диизоцианата. Диол был получен из 10-ундецинола, жирного соединения, полученного из алкина, с использованием гидротиирования в качестве ключевой стадии реакции. 10-Ундецинол получали восстановлением метилового эфира 10-ундециновой кислоты, который получали последовательным бромированием, дегидробромированием соответствующей алкеновой жирной кислоты. Показано, что модификация раствора и поверхностного полимера флуоресцентным тиолом прошла успешно.

Разработана новая методология отверждения, основанная на сочетании тиолиновой и тиол-эпоксидной клик-реакций [17]. Процесс отверждения состоит из первой фотоиницируемой тиол-иновой реакции, за которой следует термический тиол-эпоксидный процесс. В качестве алкинового субстрата синтезирован новый сверхразветвленный поли(этиленимин) с пропаргильными концевыми группами (ПЭИин) реакцией коммерческого поли(этиленимина) (ПЭИ) и глицидилпропаргилового эфира. Эволюцию отверждения различных смесей ПЭИина и диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) со стехиометрическим количеством тетратиола (ПЭТМП) контролировали с помощью ДСК. Новые гибридные материалы были охарактеризованы методами термомеханического анализа, термогравиметрии и электронной микроскопии и сравнены с чистыми тиолиновыми и тиол-эпоксидными материалами. T_g s полностью отвержденных материалов увеличивается с увеличением доли эпоксиды в рецептуре. Тиол-иновая сетка улучшает пластичность разрушения материалов.

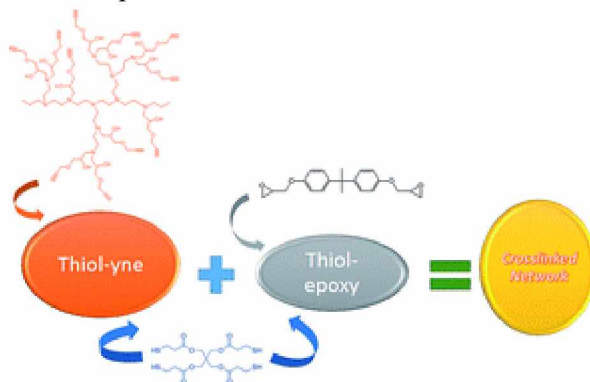


Рис. 4. Схема образования тиол-инового полимера

Авторы работы [18] сообщают о высокоэффективном подходе к получению дендримеров, используя преимущества ортогональной характеристики присоединения азамайкла и тиол-иновых реакций. Дендример пятого поколения был синтезирован в пять стадий без процедур защиты/активации. Реакции протекают в щадящих условиях, без по-

бочных продуктов, а целевые продукты легко очищаются экстракцией или осаждением без хроматографии. Структуру дендримеров каждого поколения охарактеризовали с помощью ЯМР-спектроскопии, эксклюзионной хроматографии и масс-спектрометрии. Полученные дендримеры могут иметь периферийные аминные или алкиновые группы. Авторы продемонстрировали, что эти группы можно использовать для избирательного и специфического конъюгирования с различными функциональными группами.

Тиол-ен и тиол-ин реакции исследуются как эффективные пути к быстрому производству разнообразных монодисперсных макропористых и непористых функциональных шариков [19]. В прямом методе полимер-шарики, содержащие амин, гидроксил и карбоксил группы были получены реакцией тетрафункционального тиола с рядом моно- и/или многофункциональных -енов/-инов, содержащих желаемый функционал группы. тиол-ен и тиол-ин реакции проводились в простом самодельном микрофлюидном устройстве, использующем тиол-ен/ин мономеры в соотношении 1:1 тиола к π-связи. Пористые функциональные шарики были приготовлены с использованием мономера в сочетании с фотоинициатором. Оптические и сканирующая электронная микроскопия изображения продемонстрировали монодисперсность шариков сферической формы размером от 210 до 600 мкм. Шарики были охарактеризованы с точки зрения температуры стеклования, измерения площади поверхности и состава. Доступная амин- и гидроксил-загрузка в гранулах составляет от 0,23 до 0,69 ммоль/г и от 0,24 до 0,64 ммоль/г соответственно, как определено экспериментально. Данная работа демонстрирует применимость тиол-ен и тиол-ин реакций в микрофлюиде как мощный инструмент для быстрого создания функциональных шариков для различных применений.

В работе [20] был разработан мягкий, эффективный и простой метод с использованием видимого света для создания 1,2-диарилвинилсульфидов в условиях без катализаторов и добавок. Образование небольших количеств тиольных радикалов под воздействием видимого света позволяет синтезировать 1,2-диарилвинилсульфиды с хорошим выходом и отличной толерантностью к функциональным группам.

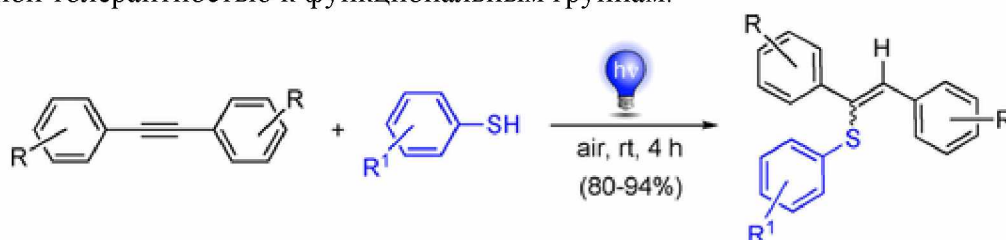


Рис. 5. Синтез 1,2-диарилвинилсульфидов при отсутствии катализаторов и добавок

Сообщается [21], что реакция присоединения 1,4-конъюгата между активированными алкинами или ацетиленовыми акцепторами Михаэля и нуклеофилами (*m.e.* нуклеофильная реакция Михаэля) является исторически полезным органическим преобразованием. Несмотря на общую полезность, эффективность и результаты могут широко варьироваться и часто тесно зависят от конкретных условий реакции. Тем не менее, благодаря усовершенствованиям в дизайне реакций, включая разработку катализаторов и расширение области применения субстратов за счет включения большего количества электрофильных алкинов, теперь многие примеры имеют характеристики, соответствующие химии клика. Хотя в этих конъюгатных присоединениях могут участвовать не-

сколько видов нуклеофилов, обычно используются повсеместно встречающиеся нуклеофилы, такие как тиолы, амины и спирты, и, следовательно, они являются одними из наиболее хорошо развитых. В течение многих лет эти конъюгатные добавки в основном относились к органической химии, но в последние несколько десятилетий их использование распространилось на другие области, такие как биоорганическая химия и химия полимеров. В этих областях они особенно полезны для реакций биоконъюгации и ступенчатой полимеризации соответственно из-за их превосходной эффективности, ортогональности и реакционной способности в окружающей среде. Ожидается, что эта реакция будет проявляться во все более различающихся настройках приложений, поскольку она продолжает проявляться в виде реакции клика.

Масштабное получение графена имеет большое значение из-за его потенциального применения в различных областях [22]. В этой работе авторы сообщают о простом методе одновременного отшелушивания и восстановления оксида графена (GO) до восстановленного GO (rGO) с использованием дофамина с алкинильными концевыми группами в качестве восстановителя. Реакцию проводили в мягких условиях с получением rGO, функционализированного производным дофамина. Химическая реакционная способность алкинильной функции была продемонстрирована пост-функционализацией двумя тиолированными предшественниками, а именно 6-(ферроценил)гексантиолом и 1H,1H,2H,2H-перфтордекантиолом. Для характеристики полученных поверхностей использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, УФ/Вид спектроскопметрию, рамановскую спектроскопию, измерения проводимости и циклическую вольтамперометрию.

В работе [23] ассоциативная конверсия электронов предлагается в качестве ключевого этапа, определяющего селективность тиол-инового взаимодействия. Разработанный синтетический подход стал эффективным инструментом для доступа к широкому спектру продуктов: были получены четыре типа винилсульфидов с высокими выходами и селективностью. Авторы сообщают о практически важном региоселективном присоединении тиол-ина без переходных металлов и образовании требовательного продукта марковниковского типа посредством радикального фотоокислительно-восстановительного процесса. Фотохимический процесс непосредственно контролировался методом масс-спектрометрии в специально разработанном приборе ESI-MS с возбуждением зеленым лазером в распылительной камере. Предложенный механизм реакции подтверждается экспериментами и расчетами DFT.

Описан чрезвычайно быстрый и не требующий инициаторов подход к созданию супергидрофильно-супергидрофобных микроструктур с помощью УФ-индуцированной последовательной химии тиол-инового клика [24]. Фотопаттернирование можно выполнять при комнатной температуре в различных растворителях, включая воду, а также использовать для изготовления пептидов высокой плотности или клеточных микрочипов.

Синтетические гидрогелевые материалы дают возможность настраивать механические свойства получаемых сетей, контролируя молекулярную структуру предшественников полимеров [25]. В этой работе авторы демонстрируют, что нуклеофильная тиол-иновая реакция клика представляет собой высокоэффективный химический процесс для формирования надежных гидрогелевых материалов с высоким содержанием воды (около 90%) и настраиваемой жесткостью и механическими свойствами. Примечательно, что оптимизация молекулярной массы и геометрии предшественников поли(этиленгликоля)

(ПЭГ) позволяет получить доступ к материалам с прочностью на сжатие до 2,4 МПа, которые можно многократно сжимать до напряжения $> 90\%$. Помимо этого, авторы демонстрируют возможность доступа к гидрогелям с модулями упругости от 0,2 до 7 кПа. Более того, авторы также показали, что с помощью простого процесса смешивания предшественников можно получить промежуточную жесткость во всем этом диапазоне с минимальными изменениями в структуре гидрогеля. Эти характеристики делают нуклеофильную тиол-иновую добавку отличным методом приготовления гидрогелей для использования в качестве универсальных синтетических биоматериалов.

Сообщается [26] о легкой реакции тиол-инового типа, запускаемой сульфониевым центром. После легкого пропаргилирования тиоэфиров полученный сульфоний может легко присоединяться к тиолам в водной среде при температуре окружающей среды. Дальнейшее применение этой реакции к незащищенным пептидам, несущим соседние метионин и цистеин, может обеспечить легкое внутримолекулярное добавление для создания циклических пептидов с большей стабильностью, хорошей устойчивостью к глутатиону и повышенным клеточным поглощением. Кроме того, пропаргилированный сульфоний можно использовать в качестве надежных и универсальных зондов для нацеливания на биомолекулы, содержащие цистеины.

Реакции тиол-ен/ин-клик играют значительную роль в создании связей углерод-серы (C-S), и растет интерес к использованию фотоокислительно-восстановительного катализа в видимом свете для их образования [27]. В данном исследовании анизотропные 1D наностержни Bi_2S_3 были получены с использованием простого метода кипячения с использованием полиола и применены в качестве катализаторов реакций тиол-ен/ин-клик при облучении видимым светом. Разработанный метод обладает высокой совместимостью и толерантностью к различным субстратам с отличным выходом продукта. Кроме того, тиол-еновые и -иновые реакции достигли максимальных значений TON 93 и 95 соответственно. Были проведены детальные механистические исследования, подтвержденные исследованиями ЯМР, улавливанием радикалов с использованием TEMPO и анализом продуктов ESI-MS. Способность наностержней Bi_2S_3 катализировать тиол-ен/иновые реакции обусловлена, прежде всего, созданием фотовозбужденных дырок, которые способствуют образованию тиольных радикалов. Этот метод можно масштабировать до граммового синтеза бензилстирилсульфида с отличным химическим выходом 90%. Наностержни 1D Bi_2S_3 также продемонстрировали структурную и морфологическую стабильность на протяжении пяти реакционных циклов, сохраняя при этом благоприятную фотокаталитическую активность. Преимуществами разработанной методики являются широкий спектр субстратов, мягкие условия реакции, масштабный синтез и отсутствие необходимости в свободнорадикальных инициаторах.

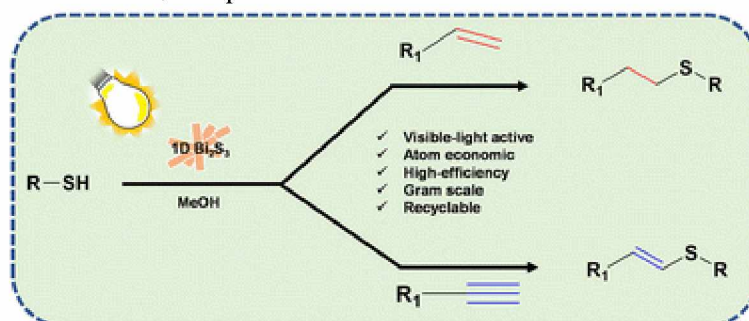


Рис. 6. Схема реакций тиол-ен/инового клика

В работе [28] авторы демонстрируют, что антимарковниковская селективная реакция тиол-ин-клика (ТУС) может быть достигнута между фенилацетиленами и тиофенолами, используя недавно идентифицированное нековалентное взаимодействие S-H $\cdots\pi$ без использования каких-либо катализаторов, добавок и растворителей. Анализ орбиталей естественной связи (NBO) также подтвердил, что S-H $\cdots\pi$ и кооперативные взаимодействия π - π -стакинга способствуют развитию этой региоселективной реакции. Продукты гидро-тиолирования были выделены с выходами, близкими к количественным. Также концепция самосортировки была продемонстрирована при взаимодействии стирола, фенилацетилена и тиофенолов в одном сосуде. Было обнаружено, что из-за более сильного предпочтения S-H $\cdots\pi$ этинила \equiv H над водородной связью винил $=$ H образование продукта ТУС доминирует над продуктом тиол-ен-клика (ТЕС).

Отмечается [29], что белки способны необратимо собирать биологически активные лиганды из строительных блоков, несущих дополнительные реактивные функции, благодаря их пространственной близости, посредством кинетического целенаправленного синтетического процесса (также называемого химией кликов *in situ*). Хотя образующиеся таким образом связи в основном пассивны, было показано, что некоторые из них вносят значительный вклад в связывание белка, например, посредством образования водородных связей и взаимодействий штабелирования. Биосовместимые реакции и клик-химия являются огромным источником вдохновения для разработки таких новых лигаций, направленных на белки. В этом исследовании сообщается о индуцированном близостью тиол-иновом синтезе ингибиторов карбоангидразы. Этот пример не только расширяет арсенал подходящих реакций кинетического целевого синтеза (КТГС), но и полученный продукт демонстрирует неожиданные фотофизические свойства. Соответствующая винилсульфидная связь, конъюгированная с кумариновым ядром, оказалась вовлеченной в односторонний процесс фотоизомеризации Z в E. Дальнейшие исследования, основанные на теоретических расчетах, показали, что точная настройка природы заместителей кумаринового фрагмента позволяет получить двунаправленный фотохимический процесс и тем самым открыть новый фотопереключающий фрагмент, проявляющий, кроме того, флуоресцентные свойства. Благодаря спектральной перестройке производных кумарина эта работа должна открыть новые возможности для разработки систем фотопереключателей на основе винилсульфида с модульными фотофизическими свойствами.

Таким образом, приведенный обзор результатов исследований в области изучения тиол-иновых реакций показывает, что среди целого ряда областей применения тиол-иновых реакций особо выделяются полимерная химия и биоорганическая химия, включающие синтез новых полимеров и получение новых лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lang M., Schade A., Brase S. Synthesis of three-dimensional porous hyper-crosslinked polymers via thiol-yne reaction / Lang M., Schade A., Brase S. // Beilstein Journal of Org. Chem. - 2016. - Vol. 29. - No 12. - Pp. 2570-2576
2. Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. // Chem. Rev. - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

3. Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. Synthesis of Functional Polymer Materials via Thiol-Ene/Yne Click Chemistry / Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. // *Progress in Chemistry*. - 2012. - Vol. 24. - No 2-3. - Pp. 395-404

4. Lowe B. Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification / Lowe B. // *Polymer*. - 2014. - Vol. 55. - No 22. - Pp. 5517-5549

5. Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. Thiol-yn click polymerization / Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin*. - 2013. - Vol. 58. - Pp. 2711-2718

6. Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis / Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. // *Journal of Materials Chemistry*. - 2010. - Vol. 20. - No 23. - Pp. 4745-4750

7. Bicheng Y., Mei J., Wang J. Catalyst-Free Thiol-Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s / Bicheng Y., Mei J., Wang J. // *Macromolecules*. - 2014. - Vol. 47. - No 4. - Pp. 1325-1333

8. Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. Regio- and stereospecific thiol-thioalkyne reaction facilitated by organic base / Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. // *ChemRxiv*. - 2023. - No 1. - Pp. 36-42

9. Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. ESI-MS Analysis of Thiol-yne Click Reaction in Petroleum Medium / Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. // *Molecules*. - 2021. - Vol. 26. - No 10. - Pp. 2896-2902

10. Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. Thiol-Yne click chemistry of acetylene-enabled macrocyclization / Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. // *Nature Communications*. - 2022. - Vol. 13. - No 1. - Pp. 5001-5007

11. Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols / Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. // *RSC Advances*. - 2021. - Vol. 11. - No 4. - Pp. 2074-2082

12. Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. Nucleophilic Thiol-yne reaction in Macromolecular Engineering: From synthesis to applications / Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. // *European Polymer Journal*. - 2020. - Vol. 137. - No 8. - Pp. 109926-109932

13. Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction / Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. // *Chemical Science*. - 2016. - Vol. 7. - No 11. - Pp. 6740-6745

14. Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. Thiol-yne click polymerization / Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin*. - 2013. - Vol. 58. - No 22. - Pp. 2711-2718

15. Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks / Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. // *Macromolecules*. - 2009. - Vol. 42. - No 1. - Pp. 211-217

16. Gonzalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. Thiol-yne Reaction of Alkyne-derivatized Fatty Acids / Gonzalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. // *Journal of Renewable Materials*. - 2013. - Vol. 194. - No 8. - Pp. 187-194

17. Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. Thiol-yne/thiol-epoxy hybrid crosslinked materials based on propargyl modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglyc-

idylether of bisphenol A resins / Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. // RSC Advances. - 2016. - Vol. 6. - No 66. - Pp. 61576-61584

18. Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. Facile synthesis of dendrimers combining aza-Michael addition with Thiol-yne click chemistry / Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. // Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry. - 2013. - Vol. 51. - No 3. - Pp. 708-715

19. Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. Thiol-ene and thiol-yne chemistry in microfluidics: a straightforward method towards macroporous and nonporous functional polymer beads / Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. // Polymer Chemistry. - 2010. - Vol. 1. - No 5. - Pp. 685-692

20. Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. Visible-Light-Driven Thiol-yne Reaction: A Practical Synthesis of (1,2-diarylviny)(aryl/alkyl)sulfides / Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. // ChemPhotoChem. - 2020. - Vol. 4. - No 4. - Pp. 291-293

21. Worch J.C., Stubbs C., Price M. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J.C., Stubbs C., Price M. // Chem. Rev. - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

22. Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. Thiol-yne click reactions on alkynyl-dopamine-modified reduced graphene oxide / Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. // Chemistry. - 2013. - Vol. 19. - No 26. - Pp. 8673-8678

23. Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. Selectivity control in thiol-yne click reactions *via* visible light induced associative electron upconversion / Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. // Chemical Science. - 2020. - Vol. 11. - No 37. - Pp. 10061-10070

24. Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. Surface Patterning via Thiol-Yne Click Chemistry: An Extremely Fast and Versatile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns / Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. // Advanced Materials Interfaces. - 2014. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 15-22

25. Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. Efficient In Situ Nucleophilic Thiol-yne Click Chemistry for the Synthesis of Strong Hydrogel Materials with Tunable Properties / Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. // ACS Macro Lett. - 2017. - Vol. 6. - No 2. - Pp. 93-97

26. Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. A Sulfonium Triggered Thiol-yne Reaction for Cysteine Modification / Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. // J. Org. Chem. - 2020. - Vol. 85. - No 3. - Pp. 1698-1705

27. Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. Visible light-driven photocatalytic thiol-ene/yne reactions using anisotropic 1D Bi₂S₃ nanorods: a green synthetic approach / Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. // Nanoscale. - 2023. - Vol. 15. - No 35. - Pp. 14551-14563

28. Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. S-H... π Driven Anti-Markovnikov Thiol-Yne Click Reaction / Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2018. - Vol. 7. - No 9. - Pp. 1849-1855

29. Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. Metalloenzyme-Mediated Thiol-Yne Addition Towards Photoisomerizable Fluorescent Dyes / Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. // Chemistry - A European Journal. - 2022. - Vol. 28. - No 62. - Pp. 2180-2186

REFERENCES

1. Lang M., Schade A., Brase S. Synthesis of three-dimensional porous hyper-crosslinked polymers via thiol-yne reaction / Lang M., Schade A., Brase S. // *Beilstein Journal of Org. Chem.* - 2016. - Vol. 29. - No 12. - Pp. 2570-2576
2. Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. // *Chem. Rev.* - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776
3. Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. Synthesis of Functional Polymer Materials via Thiol-Ene/Yne Click Chemistry / Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. // *Progress in Chemistry.* - 2012. - Vol. 24. - No 2-3. - Pp. 395-404
4. Lowe B. Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification / Lowe B. // *Polymer.* - 2014. - Vol. 55. - No 22. - Pp. 5517-5549
5. Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. Thiol-yn click polymerization / Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin.* - 2013. - Vol. 58. - Pp. 2711-2718
6. Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis / Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. // *Journal of Materials Chemistry.* - 2010. - Vol. 20. - No 23. - Pp. 4745-4750
7. Bicheng Y., Mei J., Wang J. Catalyst-Free Thiol-Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s / Bicheng Y., Mei J., Wang J. // *Macromolecules.* - 2014. - Vol. 47. - No 4. - Pp. 1325-1333
8. Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. Regio- and stereospecific thiol-thioalkyne reaction facilitated by organic base / Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. // *ChemRxiv.* - 2023. - No 1. - Pp. 36-42
9. Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. ESI-MS Analysis of Thiol-yne Click Reaction in Petroleum Medium / Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. // *Molecules.* - 2021. - Vol. 26. - No 10. - Pp. 2896-2902
10. Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. Thiol-Yne click chemistry of acetylene-enabled macrocyclization / Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. // *Nature Communications.* - 2022. - Vol. 13. - No 1. - Pp. 5001-5007
11. Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols / Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. // *RSC Advances.* - 2021. - Vol. 11. - No 4. - Pp. 2074-2082
12. Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. Nucleophilic Thiol-yne reaction in Macromolecular Engineering: From synthesis to applications / Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. // *European Polymer Journal.* - 2020. - Vol. 137. - No 8. - Pp. 109926-109932
13. Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction / Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. // *Chemical Science.* - 2016. - Vol. 7. - No 11. - Pp. 6740-6745
14. Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. Thiol-yne click polymerization / Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin.* - 2013. - Vol. 58. - No 22. - Pp. 2711-2718
15. Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks /

Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. // *Macromolecules*. - 2009. - Vol. 42. - No 1. - Pp. 211-217

16. Gonsalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. Thiol-yne Reaction of Alkyne-derivatized Fatty Acids / Gonsalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. // *Journal of Renewable Materials*. - 2013. - Vol. 194. - No 8. - Pp. 187-194

17. Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. Thiol-yne/thiol-epoxy hybrid crosslinked materials based on propargyl modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglycidylether of bisphenol A resins / Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. // *RSC Advances*. - 2016. - Vol. 6. - No 66. - Pp. 61576-61584

18. Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. Facile synthesis of dendrimers combining aza-Michael addition with Thiol-yne click chemistry / Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2013. - Vol. 51. - No 3. - Pp. 708-715

19. Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. Thiol-ene and thiol-yne chemistry in microfluidics: a straightforward method towards macroporous and nonporous functional polymer beads / Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. // *Polymer Chemistry*. - 2010. - Vol. 1. - No 5. - Pp. 685-692

20. Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. Visible-Light-Driven Thiol-yne Reaction: A Practical Synthesis of (1,2-diarylvinyl)(aryl/alkyl)sulfides / Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. // *ChemPhotoChem*. - 2020. - Vol. 4. - No 4. - Pp. 291-293

21. Worch J.C., Stubbs C., Price M. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J.C., Stubbs C., Price M. // *Chem. Rev.* - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

22. Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. Thiol-yne click reactions on alkynyl-dopamine-modified reduced graphene oxide / Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. // *Chemistry*. - 2013. - Vol. 19. - No 26. - Pp. 8673-8678

23. Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. Selectivity control in thiol-yne click reactions *via* visible light induced associative electron upconversion / Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. // *Chemical Science*. - 2020. - Vol. 11. - No 37. - Pp. 10061-10070

24. Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. Surface Patterning via Thiol-Yne Click Chemistry: An Extremely Fast and Versatile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns / Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. // *Advanced Materials Interfaces*. - 2014. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 15-22

25. Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. Efficient In Situ Nucleophilic Thiol-yne Click Chemistry for the Synthesis of Strong Hydrogel Materials with Tunable Properties / Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. // *ACS Macro Lett.* - 2017. - Vol. 6. - No 2. - Pp. 93-97

26. Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. A Sulfonium Triggered Thiol-yne Reaction for Cysteine Modification / Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. // *J. Org. Chem.* - 2020. - Vol. 85. - No 3. - Pp. 1698-1705

27. Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. Visible light-driven photocatalytic thiol-ene/yne reactions using anisotropic 1D Bi₂S₃ nanorods: a green synthetic approach / Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. // *Nanoscale*. - 2023. - Vol. 15. - No 35. - Pp. 14551-14563

28.Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. S–H··· π Driven Anti-Markovnikov Thiol-Yne Click Reaction / Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2018. - Vol. 7. - No 9. - Pp. 1849-1855

29.Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. Metalloenzyme-Mediated Thiol-Yne Addition Towards Photoisomerizable Fluorescent Dyes / Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. // Chemistry - A European Journal. - 2022. - Vol. 28. - No 62. - Pp. 2180-2186