

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА АЛЮМИНИЯ С ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСКВИОКСАНОМ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

А.А. Капустина, В.В. Либанов, Н.П. Шапкин, К.В. Побожев

Алевтина Анатольевна Капустина (ORCID 0000-0003-0343-5336)*, Виталий Викторович Либанов (ORCID 0000-0001-6135-7159), Николай Павлович Шапкин (ORCID 0000-0002-4287-8917), Константин Викторович Побожев (ORCID 0000-0001-7159-2777)

Департамент химии и материалов, Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, Российская Федерация, 690090
E-mail: kapustina.aa@dvfu.ru *, libanov.vv@dvfu.ru, shapkin.np@dvfu.ru, pobozhev.kv@students.dvfu.ru

Изучено взаимодействие полифенилсилесквиоксана с ацетилацетонатом алюминия в условиях механохимической активации. Активацию проводили в планетарной мельнице «Pulverisette 6» в течение 3 мин при частоте вращения 600 об./мин. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки равнялось 1,8. Получены растворимые полиалюмофенилсилоксаны с содержанием алюминия от 2,7% до 7,3%. Проведено сравнение полученных результатов с результатами механохимических синтезов на основе оксида алюминия и полифенилсилесквиоксана. Установлено, что при использовании ацетилацетоната алюминия массовая доля растворимого полиалюмофенилсилоксана и содержание алюминия в нем увеличиваются по сравнению с аналогичными синтезами, в которых использовался оксид алюминия. Показана зависимость состава полученных продуктов от исходного мольного соотношения полифенилсилесквиоксана и ацетилацетоната алюминия. Установлено, что при исходном соотношении Si:Al = 1:1 образуется фракция состава, близкого к заданному. Увеличение мольной доли ацетилацетоната алюминия в исходной смеси в два раза по отношению к полифенилсилесквиоксану приводит к уменьшению содержания алюминия в растворимых фракциях, отсутствию фракции с заданным соотношением кремния к алюминию и появлению нерастворимой фракции. Высказано предположение, что увеличение загруженности активатора препятствовало процессам диффузии и сдерживало взаимодействие реагентов. Состав полученных продуктов изучен методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, электронной микроскопии. С помощью метода электронной микроскопии одной из растворимых фракций показано, что на поверхности содержание атомов кремния больше, а атомов алюминия меньше средних значений, полученных в ходе химического элементного анализа. Различие в составе внешних и внутренних слоев, по-видимому, связано с глобулярной структурой полимера, обнаруженной с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Ключевые слова: полифенилсилесквиоксан, трис-(2,4-пентандионат) алюминия, полиалюмофенилсилоксаны, механохимическая активация

THE STUDY OF THE INTERACTION OF ALUMINUM ACETYLACETONATE WITH POLYPHENYLSILSESQUIOXANE WITH THE HELP OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

A.A. Kapustina, V.V. Libanov, N.P. Shapkin, K.V. Pobozhev

Alevtina A. Kapustina (ORCID 0000-0003-0343-5336)*, Vitaliy V. Libanov (ORCID 0000-0001-6135-7159), Nikolay P. Shapkin (ORCID 0000-0002-4287-8917), Konstantin V. Pobozhev (ORCID 0000-0001-7159-2777)

Department of General, Inorganic and Elementorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, Sukhanova st., 8, Vladivostok, 690090, Russia

E-mail: kapustina.aa@dvfu.ru *, libanov.vv@dvfu.ru, shapkin.np@dvfu.ru, pobozhev.kv@students.dvfu.ru

The interaction of polyphenylsilsesquioxane with aluminum acetylacetonate under conditions of mechanochemical activation in a Pulverisette 6 planetary monomill with a frequency of 600 rpm for three minutes was studied. The ratio of the nozzle mass to the payload mass was 1.8. Soluble polyaluminumphenylsiloxanes with an aluminum content of 2.7% to 7.3% have been obtained. The obtained results are compared with the results of mechanochemical syntheses based on aluminum oxide and polyphenylsilsesquioxane. It has been established that when using aluminum acetylacetonate, the mass fraction of soluble polyaluminumphenylsiloxane and the aluminum content in it increase in comparison with similar syntheses in which aluminum oxide was used. The dependence of the composition of the obtained products on the initial molar ratio of polyphenylsilsesquioxane and aluminum acetylacetonate is shown. It has been established that at the initial ratio Si:Al = 1:1, a fraction with a composition close to the specified one is formed. An increase in the molar fraction of aluminum acetylacetonate in the initial mixture by a factor of two with respect to polyphenylsilsesquioxane leads to a decrease in the aluminum content in soluble fractions, the absence of a fraction with a given ratio of silicon to aluminum, and the appearance of an insoluble fraction. It has been suggested that an increase in the workload of the activator hindered the diffusion processes and hindered the interaction of the reagents. The composition of the products obtained was studied by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy, and electron microscopy. Using the method of electron microscopy of one of the soluble fractions, it was shown that the content of silicon atoms on the surface is higher, and aluminum atoms are lower than the average values obtained in the course of chemical elemental analysis. The difference in the composition of the outer and inner layers is apparently associated with the globular structure of the polymer, which was detected using a scanning electron microscope.

Key words: polyphenylsilsesquioxane, tris-(2,4-pentanedionate) aluminum, polyaluminumphenylsiloxanes, mechanochemical activation

Для цитирования:

Капустина А.А., Либанов В.В., Шапкин Н.П., Побожев К.В. Изучение взаимодействия ацетилацетоната алюминия с полифенилсилесквиоксаном в условиях механохимической активации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 59–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6660.

For citation:

Kapustina A.A., Libanov V.V., Shapkin N.P., Pobozhev K.V. The study of the interaction of aluminum acetylacetonate with polyphenylsilsesquioxane with the help of mechanochemical activation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 59–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6660.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время набирает популярность использование такого метода, как механохимическая активация, особенно в области органической, элементоорганической и высокомолекулярной химии [1-6]. В связи с этим большое число работ посвящено изучению различных условий механохимического синтеза (время активации, скорость вращения, количество помольных шаров, загрузка барабана) [7-13]. Однако на ход механоактивации влияют не только устанавливаемые параметры активаторов, но и строение исходных полимеров. Например, авторы работы [14] показали, что объемные и звездчатые полимеры имеют более высокую чувствительность к механическому напряжению по сравнению с линейным полимером, имеющим аналогичную молекулярную массу.

В обзоре [15] авторы указывают на возможность механохимического синтеза координационных полимеров, а также показывают, что данный

метод является универсальным и приводящим к более высоким выходам по сравнению с традиционными «растворными» методами. Механохимический синтез имеет повышенную стехиометрическую и топологическую селективность.

Набирают популярность и работы по изучению синтеза элементоорганосилоксанов в условиях механохимической активации [16-20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum BX (Perkin Elmer) в бромиде калия в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записывали на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE 400 МГц (Bruker) на соответствующих рабочих частотах. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан, в качестве растворителя – дейтерированный хлороформ (CDCl₃). Спектры ²⁷Al ЯМР записывали на твердотельном ЯМР-спектрометре

Bruker AVANCE AV 300 (Bruker). Анализ поверхности полученных соединений проводился с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000 (Япония) с приставкой энергодисперсионного микроанализа.

Полифенилсилсесквиоксан (ПФССО).

Раствор 100,75 г (0,5 моль) фенилтрихлорсилана в 150 мл серного эфира добавляли по каплям к смеси 150 мл серного эфира и 250 мл дистиллированной воды, помещенной в колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Синтез вели при постоянном охлаждении колбы до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Органический эфирный слой промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили над безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняли, продукт сушили в вакуумном шкафу при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получено вещество состава $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}(\text{OH})_{0,18}]_n$ с выходом 93,7%. Найдено/Вычислено, %: Si 21,2/21,2, C 54,5/54,5%.

Трис-(2,4-пентандионат) алюминия (ацетилацетонат алюминия). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали раствор, содержащий 0,5 моль хлорида алюминия, 1,5 моль гидрокарбоната натрия и 1,5 моль ацетилацетона. К колбе присоединяли обратный холодильник и кипятили в течение 30-40 мин. Выпавшие кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе. Получено вещество состава $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ с выходом 67,0%, $t_{\text{пл}}=191-194\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдено/вычислено, %: Al 8,5/8,3; C 37,2/37,0.

Синтез 1. Механохимическую активацию реагентов проводили в планетарной шаровой мельнице «Pulverisette 6» с частотой 600 об./мин (10 Гц). Время активации составляло 3 мин. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки равнялось 1,8. В активатор вводили 0,025 моль ПФССО и 0,025 моль ацетилацетоната алюминия. Исходное соотношение Si/Al составляло 1:1. После активации реакционную смесь растворяли в сухом толуоле. Растворимую фракцию 1 получали осаждением гексаном из толуольного раствора (объем гексана 100 мл). Растворимую фракцию 2 выделили после отгонки растворителей. Массовые доли и элементный анализ фракций приведены в табл. 1.

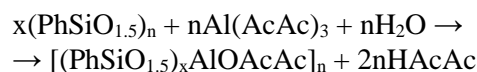
Синтез 2. Осуществляли аналогично синтезу 1, но в активатор вводили 0,025 моль ПФССО и 0,050 моль ацетилацетоната алюминия. Исходное соотношение Si/Al составляло 1:2. Получена нерастворимая в толуоле фракция 1 и две растворимые фракции, выделенные аналогично синтезу 1.

Массовые доли и элементный анализ фракций приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе осуществлено механохимическое взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с ацетилацетонатом алюминия в течение 3 мин при исходном соотношении Si/Al = 1:1 (синтез 1) и Si/Al = 1:2 (синтез 2).

Предполагаемая схема происходящих реакций:



После активации реакционные смеси представляли собой порошки белого цвета. Продукт синтеза 1 полностью растворялся в толуоле и был разделен на 2 растворимые фракции. Первая (фракция 1) получена осаждением из толуольного раствора гексаном, вторая (фракция 2) выделена после отгонки растворителей. Обе фракции – порошкообразные вещества белого цвета. В синтезе 2 получена 1 нерастворимая в толуоле фракция (фракция 1) и две растворимые (фракции 2 и 3), выделенные аналогично растворимым фракциям синтеза 1. Растворимые фракции синтеза 2 – порошкообразные вещества светло желтого цвета. Нерастворимая фракция синтеза 2 – порошкообразное вещество белого цвета. Результаты элементного анализа продуктов представлены в табл. 1.

Согласно данным элементного анализа в первой фракции, полученной осаждением гексаном, соотношение кремния к алюминию в 2 раза превышает заданное, относительная массовая доля этой фракции 65,4%. Во второй фракции соотношение кремния к алюминию практически равно заданному.

Таблица 1

Элементный состав продуктов синтезов 1-2
Table 1. Elemental composition of products of synthesis 1-2

№ синтеза	Фракция, w (%)	Найдено %			Вычислено %, для $[(\text{PhSiO}_{1,5})_x(\text{AlOAcAc}) \cdot m\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]$				
		Si	Al	C	Si/Al=x	Si	Al	C	m
1	1 65,4	11,0	4,6	56,9	2,2	11,0	4,6	53,7	1,58
	2 34,6	8,9	7,3	54,5	1,1	8,9	7,4	51,3	0,67
2	1 24,6	15,1	3,0	52,4	4,7	15,7	3,1	54,7	0,9
	2 42,5	13,3	2,7	55,1	4,75	13,3	2,7	54,9	2,45
	3 32,9	0,8	6,5	61,6	0,11	0,7	6,2	57,5	1,0

При увеличении исходного количества ацетилацетоната алюминия в 2 раза (синтез 2) получены две растворимые, выделенные аналогично синтезу 1, и одна нерастворимая в толуоле фракция. Соотношение Si/Al во всех фракциях синтеза 2 превышает заданное. Растворимые фракции синтеза 2 содержат меньшее количество алюминия, чем в аналогичных фракциях синтеза 1, несмотря на то, что исходное количество алюминия было в этом синтезе увеличено в два раза. По-видимому, это связано с тем, что увеличение загруженности активатора препятствовало процессам диффузии и сдерживало взаимодействие. Сведения о зависимости результатов механохимического синтеза от степени загруженности активатора имеются в литературе [21]. Растворимые фракции содержали сорбированные молекулы ацетилацетона, о чем свидетельствует заниженное содержание кремния и алюминия по сравнению с вычисленным для звена, не содержащего ацетилацетон.

ЯМР спектр на ядрах ^{27}Al (рис. 1) содержит сигналы от -1 до -15 м.д., соответствующие октаэдрическому окружению атома алюминия, что подтверждает наличие молекул ацетилацетона, координированных на атоме алюминия. Сигнал при -11,28 м.д. соответствует атому алюминия, соединенному с тремя силоксановыми фрагментами и ацетилацетонатным заместителем, сигнал при -9,9 м.д. – атому алюминия, соединенному с двумя силоксановыми фрагментами и двумя ацетилацетонатными группами, сигнал в области -1,28 м.д. свидетельствует о наличии атома алюминия, соединенного с одним силоксановым фрагментом, гидроксильной и ацетилацетонатной группами.

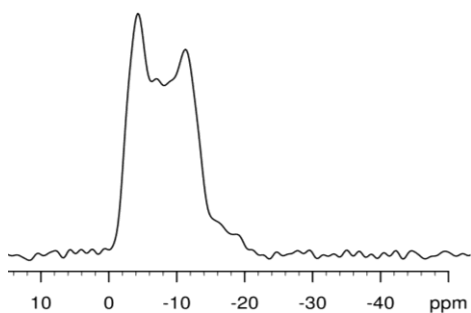


Рис. 1. ^{27}Al ЯМР спектр фракции 1 синтеза 1
Fig. 1. ^{27}Al NMR spectrum of fraction 1 of synthesis 1

Исследование элементного состава этой фракции с помощью метода электронной микроскопии (табл. 2) показало, что на поверхности содержание атомов кремния больше, а атомов алюминия меньше, чем средние значения, полученные в ходе химического элементного анализа, приведенные в табл. 1.

Таблица 2

Данные энергодисперсионного микроанализа растворимой фракции 1 синтеза 2

Table 2. Data of energy dispersive microanalysis of the soluble fraction 1 of synthesis 2

Химический элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
Углерод	59,49	66,26
Кислород	29,47	24,64
Кремний	17,29	8,24
Алюминий	1,75	0,87

Приведенный в табл. 2 элементный состав растворимой фракции 1 синтеза 2 соответствует формуле $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{9,5}(\text{AlOAcAc}) \cdot 2,8\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]$, вычислено: Si 16,9%, Al 1,7%, C 58,2%.

Возможно, различие в составе внешних и внутренних слоев связано с глобулярной структурой полимера, которая видна на снимке, полученном с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 2).

Растворимая фракция 2 синтеза 2, согласно данным элементного анализа, представляла собой не вступивший в реакцию ацетилацетонат алюминия с небольшой примесью полиалюмофенилсилоксана. Снимок этой фракции (рис. 3), полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа, отличается от снимка фракции 1.

Нерастворимая в толуоле фракция синтеза 2 мало отличается по составу от растворимой фракции 1 этого синтеза. ИК спектры этих фракций (рис. 4 и 5) тоже практически не отличаются друг от друга. Возможно, нерастворимость этой фракции в толуоле обусловлена ее большей молярной массой или большей степенью сшитости структуры.

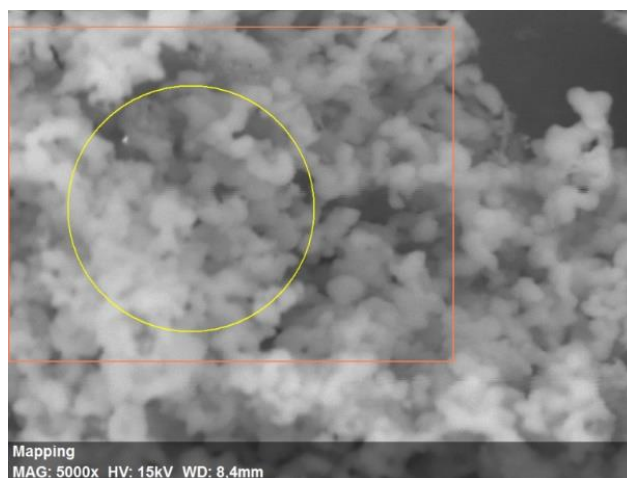


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия растворимой фракции 1 синтеза 2

Fig. 2. Scanning electron microscopy of the soluble fraction 1 of synthesis 2

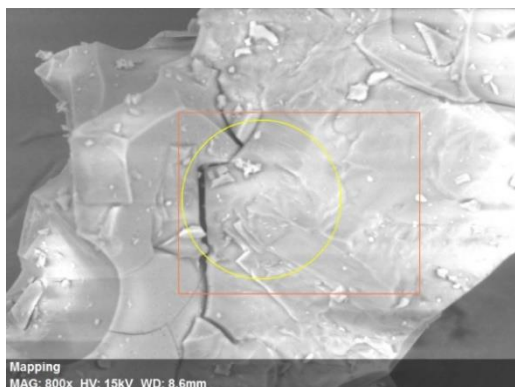


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия растворимой фракции 2 синтеза 2

Fig. 3. Scanning electron microscopy of the soluble fraction 2 of synthesis 2

В ИК спектрах всех фракций колебания связи Si-O-Si наблюдается в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$. Сигналы в области 1430 см^{-1} и 1132 см^{-1} соответствуют колебаниям связи Si-C₆H₅ в силоксанах. Присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C-H в области $3100-3000\text{ см}^{-1}$ и колебаниям связи C=C бензольного ядра. Интенсивный дублет при 1595 и 1533 см^{-1} , характерный для колебания связи C-O и C=O в ацетилацетонатном кольце, согласуется с предположением о наличии не только связанного с алюминием ацетилацетонатного кольца, но и сорбированного ацетилацетона. Полоса при 1380 см^{-1} соответствует колебанию связи Al-O во фрагменте Al-O-Si.

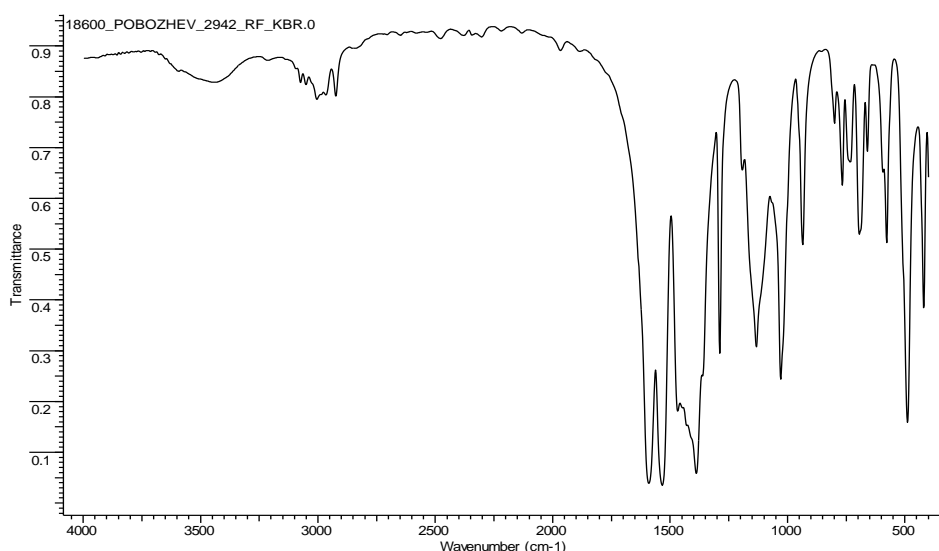


Рис. 4. ИК спектр растворимой фракции 1 синтеза 2
Fig. 4. IR spectrum of the soluble fraction 1 of synthesis 2

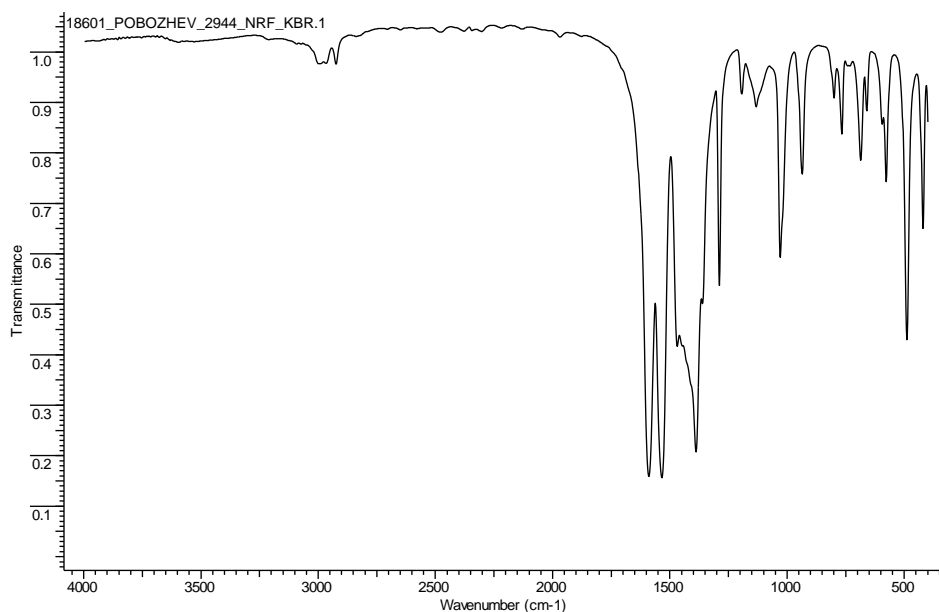


Рис. 5. ИК спектр растворимой фракции 2 синтеза 2
Fig. 5. IR spectrum of the soluble fraction 2 of synthesis 2

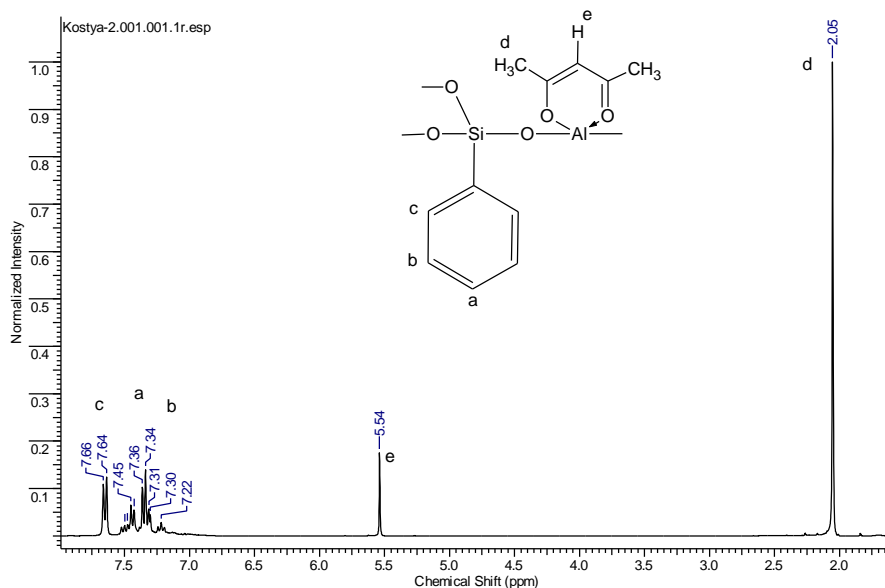


Рис. 6. ^1H ЯМР спектр растворимой фракции 1 синтеза 2
 Fig. 6. ^1H NMR spectrum of the soluble fraction 1 of synthesis 2

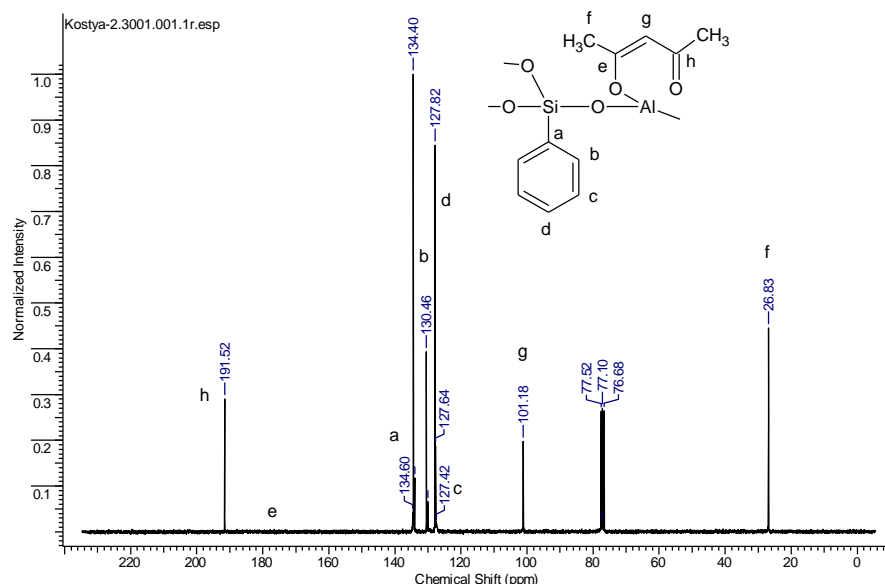


Рис. 7. ^{13}C ЯМР спектр растворимой фракции 1 синтеза 2
 Fig. 7. ^{13}C NMR spectrum of the soluble fraction 1 of synthesis 2

Состав и строение полученных продуктов подтверждены данными ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , в качестве примера представленными на рис. 6 и 7 для растворимой фракции 1 синтеза 2.

Сравнение полученных результатов с результатами, описанными в работе [17], показывает, что использование ацетилацетоната алюминия при исходном соотношении Si/Al, равном единице, приводит к получению полиалюмофенилсилоксана состава более близкого к заданному, чем при использовании оксида алюминия. Возможно, это связано с выделением в ходе реакции ацетилацетона, гомогенизирующего систему.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований была показана возможность получения растворимых полиалюмофенилсилоксанов в условиях механохимической активации при взаимодействии полифенилсилсесквиоксана с ацетилацетонатом алюминия, а также зависимость состава полученных продуктов от исходного соотношения компонентов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Rainer D.N., Desai A.V., Armstrong A.R., Morris R.E.** Mechanochemical synthesis of sodium carboxylates as anode materials in sodium ion batteries. *J. Mater Chem.* 2021. V. 9. N 48. P. 27361-27369. DOI: 10.1039/d1ta07897f.
- Zhao J.** Air-Flow Impacting: A New Mechanochemical Method for Continuous, Highly Efficient, Large-Scale Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Mechanistic Research. *Front. Mater.* 2021. V. 824. Art. #800820. DOI: 10.3389/fmats.2021.800820.
- Burton T.F., Pinaud J., Petry N., Lamaty F., Giani O.** Simple and Rapid Mechanochemical Synthesis of Lactide and 3S-(Isobutyl)morpholine-2,5-dione-Based Random Copolymers Using DBU and Thiourea. *ACS Macro Lett.* 2021. V. 10. N 12. P. 1454-145921. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00617.
- Mkrtchyan S., Jakubczyk M., Lanka S., Yar M., Ayub K., Shkooor M., Pittelkow M., Iaroshenko V.O.** Mechanochemical Transformation of CF₃ Group: Synthesis of Amides and Schiff Bases. *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. N 24. P. 5448-546021. DOI: 10.1002/adsc.202100538.
- Balczar I., Korim T., Kovacs A., Mako E.** Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 14. P. 15367–15375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.182.
- Макаров В.М., Соловьева О.Ю., Никитина Е.Л.** Влияние механохимической обработки ингредиентов на структуру и свойства резиновых смесей и резин на основе 1,4-цис-полиизопрена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 89-93.
- Landim L.B., Miranda E.O., de Araujo N.A., Pinto J.C., Cabral-Albuquerque E.C.M., Cunha S., Fialho R.L.** Solvent-free mechanochemical polymerization of urea-succinic acid and urea-succinic acid-glycerol mixtures. *J. Cleaner Product.* 2019. V. 238. P. 117742. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117742.
- Jicsinszky L., Calsolaro F., Martina K., Bucciol F., Manzoli M., Cravotto G.** Reaction of oxiranes with cyclodextrins under high-energy ball-milling conditions. *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. V. 15. P. 1448–1459. DOI: 10.3762/bjoc.15.145.
- Li J., Nagamani Ch., Moore J.S.** Polymer Mechanochemistry: From Destructive to Productive. *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2181–2190. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00184.
- Willis-Fox N., Rognin E., Aljohani T.A., Daly R.** Polymer Mechanochemistry: Manufacturing Is Now a Force to Be Reckoned With. *Chem.* 2018. V. 4. N 11. P. 2499-2537. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.08.001.
- Delogu F., Gorrasi G., Sorrentino A.** Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progr. Mater. Sci.* 2017. V. 86. P. 75–126. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.01.003.
- Xu W., Wen M., Yu J., Zhang Q., Polyakov N.E., Dushkin A.V., Su W.** Mechanochemical preparation of kaempferol intermolecular complexes for enhancing the solubility and bioavailability. *Drug Develop. Indust. Pharm.* 2018. V. 44. N 12. P. 1924-1932. DOI: 10.1080/03639045.2018.1503292.
- Anderson L., Boulatov R.** Polymer Mechanochemistry: A New Frontier for Physical Organic Chemistry, *Adv. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 52. P. 87-143. DOI: 10.1016/bs.apoc.2018.08.001.
- Oka H., Imato K., Sato T., Ohishi T., Goseki R., Otsuka H.** Enhancing Mechanochemical Activation in the Bulk State by Designing Polymer Architectures. *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 1124–1127. DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00529.
- Rainer D.N., Desai A.V., Armstrong A.R., Morris R.E.** Mechanochemical synthesis of sodium carboxylates as anode materials in sodium ion batteries. *J. Mater Chem.* 2021. V. 9. N 48. P. 27361-27369. DOI: 10.1039/d1ta07897f.
- Zhao J.** Air-Flow Impacting: A New Mechanochemical Method for Continuous, Highly Efficient, Large-Scale Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Mechanistic Research. *Front. Mater.* 2021. V. 824. Art. #800820. DOI: 10.3389/fmats.2021.800820.
- Burton T.F., Pinaud J., Petry N., Lamaty F., Giani O.** Simple and Rapid Mechanochemical Synthesis of Lactide and 3S-(Isobutyl)morpholine-2,5-dione-Based Random Copolymers Using DBU and Thiourea. *ACS Macro Lett.* 2021. V. 10. N 12. P. 1454-145921. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00617.
- Mkrtchyan S., Jakubczyk M., Lanka S., Yar M., Ayub K., Shkooor M., Pittelkow M., Iaroshenko V.O.** Mechanochemical Transformation of CF₃ Group: Synthesis of Amides and Schiff Bases. *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. N 24. P. 5448-546021. DOI: 10.1002/adsc.202100538.
- Balczar I., Korim T., Kovacs A., Mako E.** Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 14. P. 15367–15375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.182.
- Makarov V.M., Solovyeva O.Y., Nikitina E.L.** Effect of mechanochemical treatment of ingredients on structure and properties of rubber mixtures and rubbers on basis of 1,4-cis-polyisoprene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 5. P. 89-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6162.
- Landim L.B., Miranda E.O., de Araujo N.A., Pinto J.C., Cabral-Albuquerque E.C.M., Cunha S., Fialho R.L.** Solvent-free mechanochemical polymerization of urea-succinic acid and urea-succinic acid-glycerol mixtures. *J. Cleaner Product.* 2019. V. 238. P. 117742. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117742.
- Jicsinszky L., Calsolaro F., Martina K., Bucciol F., Manzoli M., Cravotto G.** Reaction of oxiranes with cyclodextrins under high-energy ball-milling conditions. *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. V. 15. P. 1448–1459. DOI: 10.3762/bjoc.15.145.
- Li J., Nagamani Ch., Moore J.S.** Polymer Mechanochemistry: From Destructive to Productive. *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2181–2190. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00184.
- Willis-Fox N., Rognin E., Aljohani T.A., Daly R.** Polymer Mechanochemistry: Manufacturing Is Now a Force to Be Reckoned With. *Chem.* 2018. V. 4. N 11. P. 2499-2537. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.08.001.
- Delogu F., Gorrasi G., Sorrentino A.** Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progr. Mater. Sci.* 2017. V. 86. P. 75–126. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.01.003.
- Xu W., Wen M., Yu J., Zhang Q., Polyakov N.E., Dushkin A.V., Su W.** Mechanochemical preparation of kaempferol intermolecular complexes for enhancing the solubility and bioavailability. *Drug Develop. Indust. Pharm.* 2018. V. 44. N 12. P. 1924-1932. DOI: 10.1080/03639045.2018.1503292.
- Anderson L., Boulatov R.** Polymer Mechanochemistry: A New Frontier for Physical Organic Chemistry, *Adv. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 52. P. 87-143. DOI: 10.1016/bs.apoc.2018.08.001.
- Oka H., Imato K., Sato T., Ohishi T., Goseki R., Otsuka H.** Enhancing Mechanochemical Activation in the Bulk State by Designing Polymer Architectures. *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 1124–1127. DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00529.

15. **Mottillo C., Friscic T.** Advances in Solid-State Transformations of Coordination Bonds: From the Ball Mill to the Aging Chamber. *Molecules*. 2017. V. 22. N 1. P. 144-182. DOI: 10.3390/molecules22010144.
16. **Капустина А.А., Шапкин Н.П., Баданова Н.А.** Изучение взаимодействия хлорида кобальта с полифенилсилоксаном в условиях механохимической активации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 61-65.
17. **Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P., Kaspruk A.E.** Mechanochemical synthesis of polyaluminium and polygalliumphenylsiloxanes. *Butlerov Commun.* 2015. V. 41. N 3. P. 18-24.
18. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G.** Interaction of polyphenylsiloxane with magnesium acetylacetonate. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1487-1490. DOI: 10.1134/S1070363215060225.
19. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G., Libanov V.V., Tokar E.A.** Studies of Interaction of Polyphenylsiloxane with Vanadyl Bis-Acetylacetonate. *Silicon*. 2019. V. 11. P. 2261-2266. DOI: 10.1007/s12633-017-9551-z.
20. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Dombai N.V., Libanov V.V., Khalchenko I.G., Gardionov S.V., Gribova V.V.** Synthesis and physicochemical characteristics of polymolybdenum(VI) phenylsiloxanes by means of different methods. *Polym. Bull.* 2020. V. 77. P. 1177-1190. DOI: 10.1007/s00289-019-02790-3.
21. **Борисов А.П., Петрова Л.А., Карпова Т.П., Махаев В.Д.** Твердофазный синтез β -дикетонатов хрома при механохимической активации. *Журн. неорг. химии*. 1996. Т. 41. № 3. С. 411-416.
15. **Mottillo C., Friscic T.** Advances in Solid-State Transformations of Coordination Bonds: From the Ball Mill to the Aging Chamber. *Molecules*. 2017. V. 22. N 1. P. 144-182. DOI: 10.3390/molecules22010144.
16. **Kapustina A.A., Shapkin N.P., Badanova N.A.** Interaction of cobalt chloride with polyphenylsiloxane by mechanochemical activation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 1. P. 61-65.
17. **Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P., Kaspruk A.E.** Mechanochemical synthesis of polyaluminium and polygalliumphenylsiloxanes. *Butlerov Commun.* 2015. V. 41. N 3. P. 18-24.
18. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G.** Interaction of polyphenylsiloxane with magnesium acetylacetonate. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1487-1490. DOI: 10.1134/S1070363215060225.
19. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G., Libanov V.V., Tokar E.A.** Studies of Interaction of Polyphenylsiloxane with Vanadyl Bis-Acetylacetonate. *Silicon*. 2019. V. 11. P. 2261-2266. DOI: 10.1007/s12633-017-9551-z.
20. **Shapkin N.P., Kapustina A.A., Dombai N.V., Libanov V.V., Khalchenko I.G., Gardionov S.V., Gribova V.V.** Synthesis and physicochemical characteristics of polymolybdenum(VI) phenylsiloxanes by means of different methods. *Polym. Bull.* 2020. V. 77. P. 1177-1190. DOI: 10.1007/s00289-019-02790-3.
21. **Borisov A.P., Petrova L.A., Karpova T.P., Makhaev V.D.** The solid-state synthesis of chromium β -diketonates upon mechanical activation. *Zhurn. Neorgan. Khimii*. 1996. V. 41. N 3. P. 411 - 416 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к опубликованию 01.09.2022

Received 04.05.2022

Accepted 01.09.2022