

Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием

Н.З.Ляхов, Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, И.А.Ворсина

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)217–0504

Систематизированы данные экспериментальных исследований в области механохимического синтеза органических соединений и композитов с их участием, опубликованные за последние 15 лет. Рассмотрены основные реакции органических веществ: синтез солей органических кислот, реакции ацилирования, обмена, дегалогенирования, этерификации, гидрометаллирования и др. Особое внимание уделено системам и соединениям, которые невозможно получить методами традиционной химии.

Библиография — 264 ссылки.

Оглавление

I. Введение	218
II. Механохимия индивидуальных органических соединений	219
III. Механохимический синтез органических соединений	220
IV. Механохимический метод получения композитов	224

I. Введение

Механохимический подход к получению композитов из различных соединений, большая часть которых относится к

неорганическим веществам, обеспечивает возможность создания экологически безопасных технологий, поскольку подобные технологические процессы базируются на химических реакциях в твердой фазе, т.е. в отсутствие растворителей и технологических операций, связанных с их использованием.^{1–6} В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений. Известно, что традиционный синтез органических соединений — это многостадийный процесс, который, как правило, проводят в жидкой среде с использованием различного типа органических растворителей на разных стадиях синтеза и очистки продукта. Традиционное производство органических веществ сопровождается наличием больших объемов органических стоков и необходимостью их обезвреживания и утилизации.⁷ Для создания экологически чистого производства органических веществ и композитов с их участием необходимо использование «сухих» технологий, т.е. проведение химических реакций в твердой фазе. Кроме того, многие органические соединения — летучие вещества, требующие проведения реакций в замкнутых объемах. В связи с этим применение механохимического способа для получения как органических соединений, так и композитов с их участием представляется актуальной и технологически реализуемой задачей.

В настоящем обзоре систематизированы экспериментальные данные по проблемам и перспективам использования механохимического синтеза различных систем с участием органических соединений, опубликованные за последние 10–15 лет. Особое внимание уделено системам и соединениям, которые невозможно получить методами традиционной химии.

Н.З.Ляхов. Член-корреспондент РАН, директор ИХТТМ СО РАН. Телефон: 8(383)332–9600, e-mail: Lyakhov@solid.nsc.ru
Область научных интересов: реакционная способность твердых тел (термическое разложение, радиационная химия), механохимия и механическая активация (сложные оксиды, интерметаллиды, механокомпозиты), изучение быстротекущих химических процессов с помощью синхротронного излучения.

Т.Ф.Григорьева. Доктор химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: 8(383)217–0958, e-mail: grig@solid.nsc.ru

Область научных интересов: механохимический синтез нанокompозитов с органическими и неорганическими природными носителями, механохимическое окисление/восстановление оксидов металлов, механохимическое сплавление в металлических системах.

А.П.Барина. Научный сотрудник того же института.

Телефон: 8(383)217–0958, e-mail: barinova_ap@mail.ru
Область научных интересов: механокомпозиты (получение, свойства, применение), механохимия металлов, окисление/восстановление в условиях механохимической активации.

И.А.Ворсина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: 8(383)217–0958, e-mail: root@solid.nsc.ru

Область научных интересов: применение методов оптической спектроскопии для изучения механохимических реакций различных типов органических и неорганических соединений.

Дата поступления 24 августа 2009 г.

При воздействии гидростатического давления на кристаллы парацетамола сжатие водородных связей сопровождается изменением конформации молекулы: уменьшается угол между плоскостями ацетамидогруппы и бензольного кольца и сокращаются межмолекулярные водородные связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$. При гидростатическом давлении на ацетаминифен длины межмолекулярных связей изменяются незначительно, более существенны угловые изменения и изменения внутримолекулярных водородных связей.^{28–36}

При исследовании влияния давления на кристаллы глицина в γ -глицине обнаружен фазовый переход. В новой структуре цвиттер-ионы глицина соединены водородными связями в слои, которые попарно связаны между собой.^{37–41}

Изучено влияние давления на структуру молекул L- и DL-аланина, α -L-цистеина, гидроксиацетанилида.^{42–49} Показано, что с увеличением давления до 8.6 ГПа в L-серине наблюдается фазовый переход, в то время как в DL-серине его нет. Фазовый переход возможен за счет перегруппировки водородных связей и образования цвиттер-ионов. Несколько фазовых переходов наблюдали в DL-цистеине при 0.1, 1.5, 2.0 и 5 ГПа. В 4-гидроксиацетанилиде с повышением давления межмолекулярные водородные связи перестраиваются и внутримолекулярные углы между плоскостями фенильного кольца и ацетамидной группы уменьшаются.

Изучение структурных изменений в молекулярных кристаллах при гидростатическом сжатии показало, что длины водородных связей изменяются, и сжимаемость кристаллов зависит не только от типа связи, но и от ее окружения, от способа упаковки молекул в кристаллы.^{50–56}

Исследование механических воздействий на органические димеры (в качестве модельных были использованы арилиндандионовые димеры) показало, что при сдвиговых деформациях при высоком давлении происходит диссоциация молекул, которая зависит как от давления, так и от угла сдвига.⁵⁷

Органические пероксиды в тех же условиях разлагаются, при этом начало разложения пероксида связано с началом деформации вещества в массе образца по достижении определенного давления. В качестве объектов исследования были использованы бензоил-, лаурил-, кумилпероксиды, пероксид янтарной кислоты, бензилдиметилсилилпероксид.⁵⁸

6. Обработка в шаровой планетарной мельнице

Особенность механической активации низкомолекулярных органических веществ при обработке в шаровой планетарной мельнице заключается в их сравнительно быстром переходе из кристаллического состояния в аморфное. Это было показано для тригидрата ампициллина,²² сульфаниламидов,⁵⁹ цефалексина, цефалотина, хлонида.⁶⁰ Для большинства изученных органических соединений разупорядочение кристаллической структуры связано с нарушением системы межмолекулярных водородных связей. Другая особенность поведения низкомолекулярных органических соединений при механическом воздействии — их способность к полиморфным превращениям. Такие превращения при механической обработке наблюдали в индометацине,⁶⁰ сульфатиазоле.⁶¹ Достаточно обоснованно предполагается, что при механических воздействиях полиморфные превращения происходят не непосредственно из одной формы в другую, а через разупорядоченное аморфное состояние.

При механической активации барбитуровой кислоты в триоксоформе в течение 24 ч была получена новая фаза, которую идентифицировали как тригидроксил-изомер.⁶²

Новая фаза сформировалась за счет таутомерного сдвига метиленовой группы и двух атомов водорода групп N—H. В растворе тригидроксил-изомер сразу же превращается в триоксоформу.

Механическая активация частично аморфизованного бис-(фенол)поликарбоната показала, что степень кристалличности конечного образца, полученного рекристаллизацией механически активированного аморфного предшественника, зависит от степени кристалличности образца до механообработки.⁶³

Изменения физико-химических свойств биополимеров хитина и хитозана вследствие механической обработки (диспергирования) в шаровой мельнице рассмотрены в работе⁶⁴.

3. Механическое воздействие на комплексные соединения с органическими лигандами

Исследования влияния гидростатического сжатия на комплексы начаты с соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (см.^{65–72}). Было показано, что две водородные связи $\text{NH}\cdots\text{O}$ сжимаются неодинаково; более длинная связь сжимается в большей степени. В результате нитролиганд поворачивается, изменяются длины связей между атомом кобальта и лигандами. Связи $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ с увеличением давления ведут себя в структуре по-разному. Связь *cis*- $\text{NH}_3\cdots\text{Cl}$ монотонно сжимается, а одна из двух типов водородной связи в *trans*-положении растягивается.

При механической обработке кристаллического комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Phen — фенантролин) наблюдается аморфизация, фиксируемая методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Аморфизованное комплексное соединение рекристаллизуется при 406 К.^{73, 74}

III. Механохимический синтез органических соединений

Исследования влияния на твердые мономеры сдвиговых деформаций при высоких давлениях показали, что в этих условиях с большими скоростями образуются высокомолекулярные соединения.⁷⁵ В многочисленных работах отмечено, что данным способом можно синтезировать полимеры из таких классов органических веществ, как⁷⁶

а) соединения с одной связью $\text{C}\equiv\text{C}$:

- углеводороды (этилен, стирол, α -метилстирол и др.),
- сложные эфиры (алкилакрилаты, алкилметакрилаты),
- кислоты (акриловая, метакриловая, кротоновая и др.),
- ангидриды,
- амиды,
- имиды,
- нитрилы кислот,
- хлорсодержащие соединения (дихлор- и трихлорпропен);

б) соединения с сопряженными двойными связями (бутадиен, цикlopentadiен);

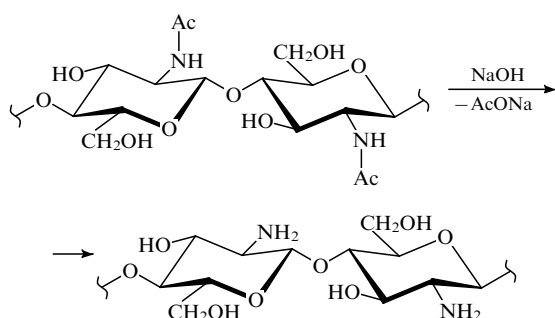
в) соединения с тройной связью (производные ацетилена, диацетилена, нитрилы);

г) гетероциклические соединения (триоксан, гексаметилтрисилоксан, тиофен, пиридин);

д) ароматические соединения (бензол, нафталин, антрацен и др.).

Систематические исследования в этой области были начаты с так называемой реакции прививочной полимеризации. Процесс иницирования химических реакций в системе полимер—мономер обусловлен присутствием радикалов,

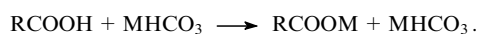
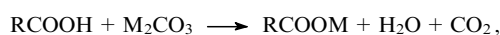
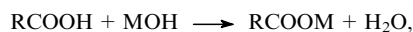
образующихся при расщеплении макромолекул полимеров, подвергавшихся механической обработке. Улучшение поверхностно-активных свойств было достигнуто при прививке полярных мономеров к некоторым полимерам полиамидного или полиэфирного типа.^{77–81} Механическая прививка была осуществлена и в системах полимер–полимер.^{12–14} Предложен перспективный способ деацетилирования природного полимера хитина для получения хитозана — твердотельное механохимическое модифицирование в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций в отсутствие растворителей. Оказалось, что хитозан, полученный в экструзионных условиях, практически не отличается от хитозана, полученного традиционным способом, по таким важным характеристикам, как растворимость и степень деацетилирования.^{82–84} Например, в присутствии щелочи в оптимальных условиях механохимического воздействия достигаются степени деацетилирования вплоть до 0,98.^{85–88}



Поскольку хитин — жесткоцепной неплавкий и нерастворимый в доступных растворителях полимер, — то всем известным способам получения его производных присущи общие недостатки: необходимость использования большого избытка агрессивных реагентов, значительная продолжительность и многостадийность процессов, необходимость утилизации сточных вод. Разработка экономичного и экологически чистого механохимического способа модификации хитина — одно из перспективных направлений современной химии полисахаридов.

1. Механохимический синтез солей органических кислот

Одна из наиболее простых и распространенных реакций с участием органических соединений в условиях механической активации — синтез солей органических кислот. Реакции нейтрализации бензойной, салициловой, лимонной, себациновой и других органических кислот гидроксидами, карбонатами и бикарбонатами металлов (М) проводились в шаровой планетарной мельнице. Было показано, что при этом образуются соответствующие соли.⁸⁹



За реакцией следили по изменениям в ИК-спектрах и дифрактограммах механоактивированных смесей. На основе данных ЯМР и дифференциально-термического анализа предположено,^{89–91} что процесс нейтрализации автокаталитический и связан с образованием «подвижной» микрофазы вода — карбонат (бикарбонат, гидроксид) — продукт реакции.

Реакция нейтрализации органической кислоты щелочью (β -(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутил)фенилпропионовая кислота + KOH) при одноосном сжатии этой смеси, рассмотренная в работах^{92,93}, носит взрывной характер, фронт реакции распространяется по таблетке от периферии к центру.

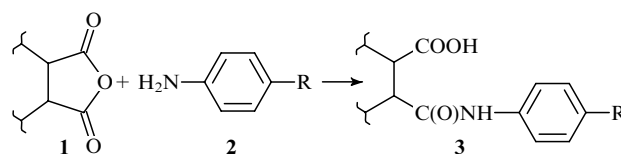
Подобные реакции, осуществленные при совместном измельчении органометаллического комплекса $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]$ с большим числом твердых оснований, — 1,4-дизабицикло[2.2.2]октаном ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$), 1,4-фенилендиамином ($p\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$), пиперазином ($\text{HN(C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$), *транс*-1,4-циклогександиамином ($p\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$) и др.), идут с образованием таких аддуктов, как $[\text{HC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2] \cdot [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})]$, $[\text{HC}_6\text{H}_8\text{N}_2][\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})]$, $[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})_2]$, $[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.п. Твердофазный процесс описывается в рамках молекулярной диффузии с разрушением и восстановлением водородных связей и передачей протона от кислоты к основанию.^{94,95}

Супрамолекулярные аддукты общей формулы $[\text{N(CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}] - \text{H} - [\text{OOC(CH}_2)_n\text{COOH}]$, где $n = 1 - 7$, были получены в результате механохимической реакции дикарбоновых кислот с различными длинами цепей ($\text{HOOC(CH}_2)_n\text{COOH}$) с твердофазным 1,4-дизабицикло[2.2.2]октаном. Изучались межмолекулярные водородные связи между кислотой и основанием.^{96,97}

2. Ацилирование

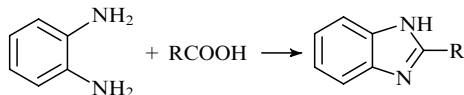
Механохимический подход оказался продуктивным при исследовании реакций ацилирования. В условиях активации в шаровой планетарной мельнице было проведено ацилирование 2-сульфаниламидотиазола фталевым ангидридом.⁹⁸ Изучались зависимости скорости реакции от условий механического воздействия на смесь (скорости вращения барабанов, радиуса шаров, их количества). Показано, что с уменьшением размера шаров при их массе до 50 г наблюдается значительное ускорение реакции, однако увеличение массы мельющих тел до 200 г приводит к противоположному эффекту.^{99,100} Авторами более поздней работы¹⁰¹ высказано обоснованное предположение, что основным процессом, определяющим ход синтеза, является перенос фталевого ангидрида через газовую фазу и реакция его паров с поверхностью кристаллов сульфатиазола.

Реакции ацилирования аминов были исследованы для широкого круга исходных компонентов.¹⁰² Показано, что скорость ацилирования при механохимическом синтезе уменьшается с введением в карбонильную составляющую электроноакцепторной группы NO_2 . Ацилирование янтарным ангидридом протекает быстрее, чем фталевым. Электронодонорные заместители (NH_2 , OMe , OH) в нуклеофильном реагенте, как и в жидкой фазе, увеличивают скорость реакции, в то время как электроноакцепторные (COOH , SO_2NH_2 , SO_3H , NO_2) — уменьшают.



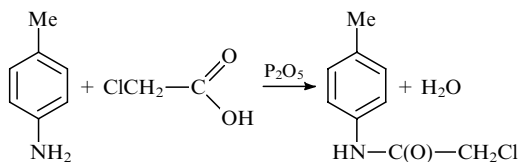
1 — фталевый, 4-нитрофталевый или янтарный ангидрид;
R = NH_2 , OH , OMe , COOH , SO_2NH_2 , NO_2 и др.

Механохимическая реакция ацилирования может быть использована для получения амидов. Твердые смеси ароматических аминов с карбоновыми кислотами реагируют с образованием амидов.¹⁰³ *o*-Фенилендиамин при взаимодействии с карбоновыми кислотами образует соответствующий бензимидазол.



Исследования показали, что в этом случае наблюдаются значительные изменения селективности процесса, а его эффективность зависит от природы кислоты. Результаты расчетов скоростей превращений позволили заключить, что скорости реакций образования амидов и синтеза бензимидазолов при механическом воздействии (в данном случае сдвиговой деформации при высоком давлении) в десятки тысяч раз выше, чем в расплаве.

Изучены реакции ацилирования *n*-толуидина твердыми карбоновыми кислотами,¹⁰⁴ в частности, механохимическая реакция в шаровой мельнице N-ацилирования *n*-толуидина монохлоруксусной кислотой при эквимолярном соотношении реагентов. Изменяли диаметр шаров, скорость вращения барабанов и соотношение количества (по массе) реагентов и шаров. Для предотвращения образования солей использовали пентаоксид фосфора, играющего роль водоотнимающего средства.



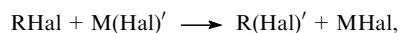
Проведено ацилирование хитозана и целлюлозы в твердом состоянии карбоксилсодержащими соединениями: высшей жирной кислотой (стеариновой), двухосновными карбоновыми кислотами (щавелевой, малоновой и янтарной) и ангидридами дикарбоновых кислот (фталевым, малеиновым и янтарным). При ацилировании целлюлозы и *O*- и *N*-ацилировании хитозана ангидридами дикарбоновых кислот скорость реакции зависит от температуры и слабо зависит от химической активности ангидрида. Активность малеинового ангидрида по сравнению с активностью других ангидридов оказалась столь высока, что в интервале температур 50–100°C степень ацилирования достигала 100%. Реакции кислот с хитозаном приводят к образованию аммонийных солей. В случае двухосновных кислот солеобразование протекает как внутримолекулярная реакция с формированием циклических продуктов и как межмолекулярный процесс с образованием сшитых продуктов. Полиацилаиды образуются в незначительном количестве. Характерной чертой этого процесса является его чувствительность к химической активности кислот и нечувствительность к температурам плавления кислот и температуре реакции (50–100°C).^{105–107}

3. Реакции обмена

а. Обмен атомами галогенов

Галогены в боковой цепи органических соединений относительно подвижны, поэтому достаточно легко замещаются.

Такие реакции обмена были осуществлены и с использованием механохимического метода как с ароматическими,^{89,91,108–112} так и с алифатическими соединениями.^{113,114}



Hal = Br, I; Hal' = F, Cl, I; M = Li, K, Na, Cs.

б. Обмен ионами металлов

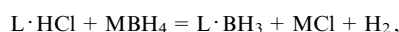
Проведены исследования возможности механохимической реакции обмена ионами металлов между галогенидами и цикlopentadiенидами различных металлов.¹¹⁵ Показано, что механическая обработка смесей твердых cyclopentadiенидов щелочных металлов и хлоридов ряда s-, d- и f-металлов (Mg, Ni, Co, Fe, Zr) приводит к обменной реакции с образованием cyclopentadiенильных производных соответствующих металлов.

Обменные реакции были проведены при механической активации в вибрационной шаровой мельнице смесей твердых хлоридов 3d-металлов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с ацетилацетонатом натрия; продуктами реакций были ацетилацетонаты этих металлов.¹¹⁶ В более поздней работе¹¹⁷ изучены основные закономерности такой механохимической реакции, зависимости ее характеристик от параметров механической обработки (амплитуды и частоты вибрации, размера активирующей насадки, соотношения масс насадки и полезной загрузки, степени заполнения реактора насадкой, длительности обработки).

Изучена возможность механохимического синтеза замещенных по карбонильной группе производных ацетилацетоната хрома(III) при взаимодействии хлорида хрома(III) с натриевой солью ацетилацетонимина.^{118,119}

При механической активации смесей хлоридов кобальта(II), железа(III) или хрома(III) с солью $Tl_2(1,2-C_2B_9H_{11})$ происходит реакция обмена с выделением водорода и соответствующих металлокарборанов.¹²⁰

Близок к обменному механизму реакции механохимического синтеза аддуктов борана (BH_3) с органическими азотистыми основаниями Льюиса (L)



L = Et₃N, Me₃N, Me₂NH, MeNH₂, Et₂NH, Py; M = Li, Na, K.

Эти механохимические реакции проводили в вибрационной мельнице. Скорости реакций увеличиваются с увеличением частоты колебаний реактора.¹²¹

4. Реакции дегалогенирования

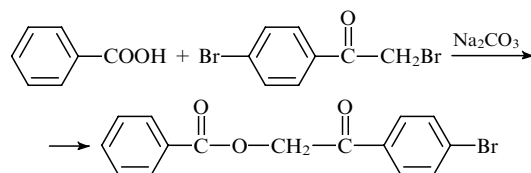
Механическая обработка смесей галогенсодержащих органических соединений с гидроксидами, оксидами, гидридами щелочных и щелочноземельных металлов ведет к образованию галогенидов этих металлов и к разложению органических соединений. Обнаружено, что активация смеси хлорароматических соединений с гидридом кальция приводит к образованию продуктов неароматической природы, а из смеси поливинилхлорида с гидридом кальция (оксидом кальция, гидроксидом калия) получается соответствующий хлорид и полимер, содержащий двойные связи.¹²²

Авторами работ^{123,124} предположено, что радикальный механизм играет важную роль в разрушении галогенсодержащих органических соединений. При механическом воздействии электроны от атома кислорода CaO переходят

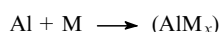
на органические соединения, и образующиеся органические анион-радикалы эффективно диссоциируют по связи $\text{H}-\text{NaI}$. Механохимическое дегалогенирование в присутствии оксидов и гидроксидов металлов исследовано для широкого круга органических соединений: 1,2,3-трихлорбензола, моноклорбифенила, ароматических полиамидов, политетрафторэтилена, поливинилиденфторида и т.п.^{125–129}

5. Реакции этерификации и гидрометаллирования

Из карбоновых кислот и алкилгалогенидов механохимическим методом были синтезированы сложные эфиры.⁸⁹ Например,

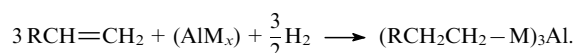


Также путем механической активации получены алкилметаллы. Реакция проходит в две стадии, на первой образуется активированный алюминий



$\text{M} = \text{Ni}, \text{Ti}$,

который на второй стадии реагирует с алкенами



При механохимическом взаимодействии смеси бутенов с гидридом лития образуется бутиллитий.¹³⁰

6. Реакции образования твердых растворов и молекулярных комплексов

Механохимический подход использован для формирования молекулярных твердых растворов. Например, получены твердые растворы пентаэритрола и пентаглицерина.¹³¹

Твердые растворы образуются также при совместной активации 1-гидрокси-4-метил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-диоксида с мочевиной.⁹¹

Механохимическим методом могут быть синтезированы и молекулярные комплексы. При совместной механической активации α - и β -циклодекстринов с ацетилсалициловой, бензойной и гидроксibenзойной кислотами образуются соединения включения. При этом соединение «гость», взаимодействуя с молекулами «хозяина», изменяет свои свойства. Так, димеры, из которых состоят кристаллы аспирина, при формировании соединения включения распадаются на полярные мономеры.⁶⁰ Их образование протекает через стадию аморфизации полимеров с последующим растворением кристаллов в аморфной среде. Венгерские исследователи¹³² при измельчении смеси γ -циклодекстрина с фуллереном получили соединение включения.

Механохимическим методом синтезированы молекулярные комплексы β -глицерризиновой кислоты с ацетилсалициловой кислотой, ортофеном, бутадионом. Установлено, что химическая структура исходных компонентов в результате механохимической обработки не изменилась, ИК-спектры комплексов, полученных жидкофазным и механохимическим способами, идентичны.¹³³ Были созданы композиты и более

сложного состава (аскорбиновая кислота + карбонат кальция + моноаммониевая соль β -глицерризиновой кислоты, аскорбиновая кислота + карбонат кальция + фенольные компоненты солодки, аскорбиновая кислота + карбонат кальция + нативная β -глицерризиновая кислота, аскорбиновая кислота + карбонат кальция + нейтрализованная β -глицерризиновая кислота), в которых присутствуют и молекулярные комплексы, и механокомпозиты без химического взаимодействия между компонентами.¹³⁴

Оценена реакционная способность полученных механохимическим методом фуллереновых аддуктов с 9-замещенными антраценами в реакциях Дильса–Альдера, в качестве модельных соединений использовались 9-гидроксиметилантрацен и 9-метоксиметилантрацен.¹³⁵

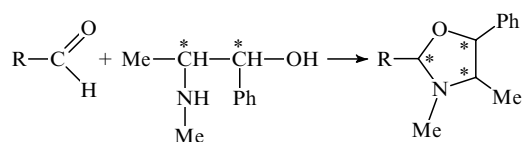
7. Механохимический синтез комплексных соединений с органическими лигандами

Показано,¹³⁶ что возможны твердофазные механохимические реакции между диметилглиоксимом (H_2dmg) и солями никеля(II) или ацетатом меди(II) с образованием соединений трех типов: $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dmg})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) и $\text{CuOAc}(\text{Hdmg})$.¹³⁶

При механохимическом взаимодействии кристаллогидрата хлорида железа с 1,10-фенантролином (Phen) в шаровой планетарной мельнице образуется комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Исходная смесь при обработке полностью аморфизуется, в продукте методом ИК-спектроскопии обнаружена связь $\text{N}-\text{Fe}-\text{N}$. Мёссбауэровские спектры также свидетельствуют об образовании комплексного соединения.¹³⁷

8. Другие механохимические реакции с участием органических соединений

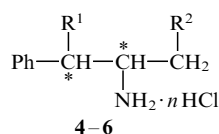
В твердой фазе были синтезированы оксазолидины из металлоорганических альдегидов.



$\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4.$

Стереохимический результат реакции (преимущественное образование одного из диастереомеров) как в твердой фазе, так и в растворителе был одинаковым, т.е. при использовании хиральных аминоспиртов твердофазная реакция протекала стереоселективно.¹³⁸

Изучалось также взаимодействие в твердой фазе металлоорганических альдегидов (ферроцениальдегида и рутеноцениальдегида) с оптически активными первичными β -гидроксиаминами **4–6**



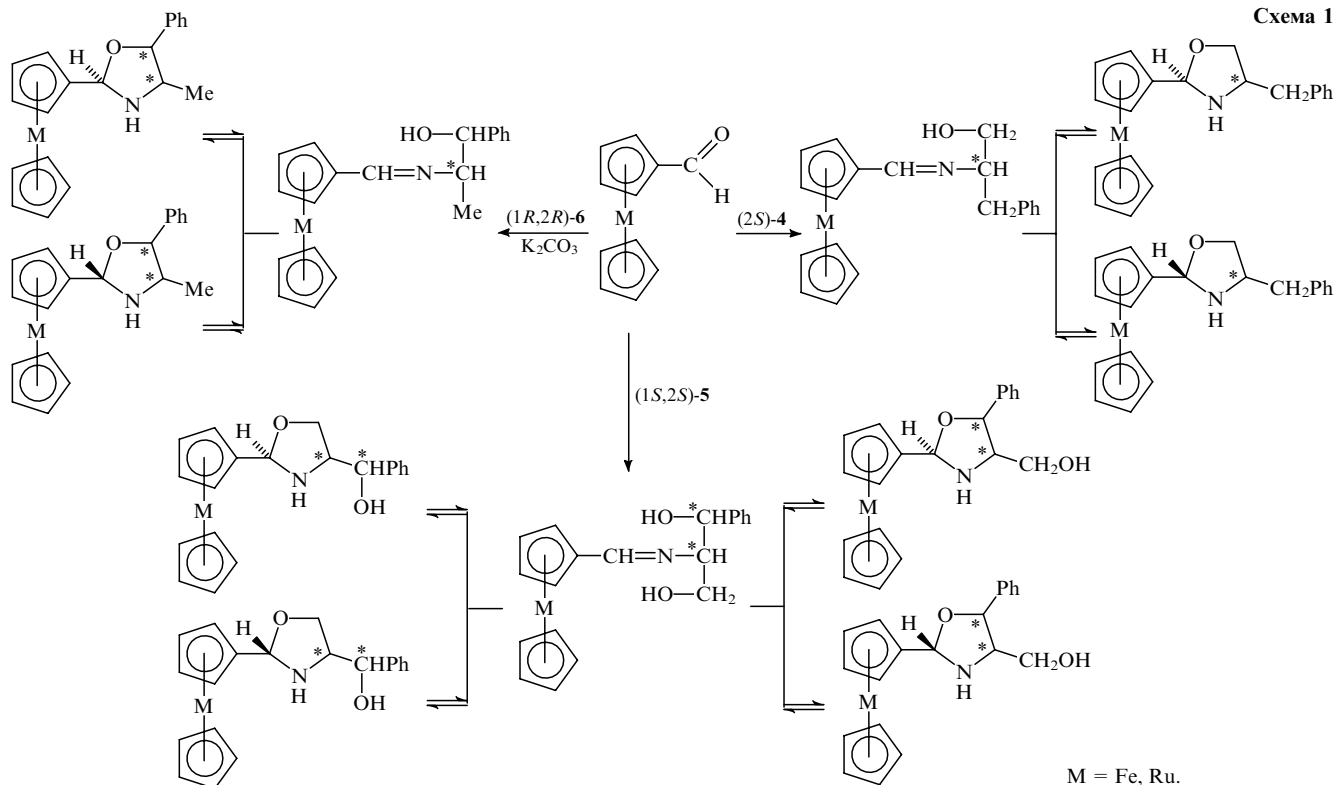
4: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OH}, n = 0;$

5: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}, n = 0;$

6: $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}, n = 1.$

В результате твердофазной реакции образуются смеси соответствующих иминов и стереоизомерных оксазолидинов (для аминов **4, 6** — трехкомпонентные, для амина **5** — пятикомпонентные) (схема 1).¹³⁹

Схема 1



Преимущества проведения органических химических реакций в твердой фазе рассмотрены в работах ^{140–142}.

IV. Механохимический метод получения композитов

Анализ литературных данных показал, что при механической активации органических веществ рвутся как межмолекулярные, так и внутримолекулярные связи. В результате разрывов образуются радикалы, вещество становится способным к взаимодействию с другими соединениями с формированием композитных структур с химической связью между компонентами. В качестве неорганических компонентов композитных структур чаще всего используют оксиды (как простые, так и сложные).

Структурные перестройки при механическом воздействии на оксиды издавна интересовали исследователей, что нашло отражение во многих публикациях.^{6, 143–147} Особое внимание уделялось оксиду кремния. Бутягин с соавт.¹⁴⁸ впервые с помощью метода ЭПР обнаружил возникновение парамагнитных центров при разрушении кварца в мельнице в инертной атмосфере. Показано, что существует несколько типов парамагнитных центров:



Очевидно, что химическая активность и других оксидов в ходе механической обработки также будет увеличиваться. Так, рассмотрены NiO,¹⁵⁴ ZnO,^{155, 156} MgO,¹⁵⁷ Al₂O₃.¹⁵⁸

Еще больше увеличивается химическая активность оксидов металлов, имеющих несколько валентных состояний, поскольку в этом случае формируются активные центры для всех валентных состояний.^{159–176}

При тонком измельчении природных силикатов в воздушной среде происходит разупорядочение исходных кристаллических решеток вследствие смещения слоев и сеток относительно друг друга. Так, в структуре каолинита при соотношении тетра- и октаэдрических слоев 1:1 преимущественно нарушаются связи Si—O—Al^{VI} и Al^{VI}—O в октаэдрическом слое, в тетраэдрическом слое связи Si—O сохраняются.

В лепидолите (соотношение тетра- и октаэдрических слоев 2:1) структурные нарушения локализованы преимущественно в межслоевом пространстве и октаэдрическом слое. Для силикатов с соотношением тетра- и октаэдрических слоев 2:2 (хлорит) не выявлено какого-либо преимущественного направления структурных нарушений.¹⁷⁷

Более поздние исследования каолинита и талька показали, что в ходе механической активации в первую очередь нарушаются водородные связи между тетра- и октаэдрическими слоями и формируются кислотные и основные поверхностные центры, способные к взаимодействию с другими веществами.¹⁷⁸

Механическое воздействие на неорганические вещества также ведет к формированию различного типа активных центров. Поэтому при подборе соответствующих пар соединений механохимическим методом можно осуществить реакции между органическими и неорганическими веществами, которые сложно, а иногда и невозможно провести методами традиционной химии, например взаимодействие органических соединений со слоистыми силикатами.

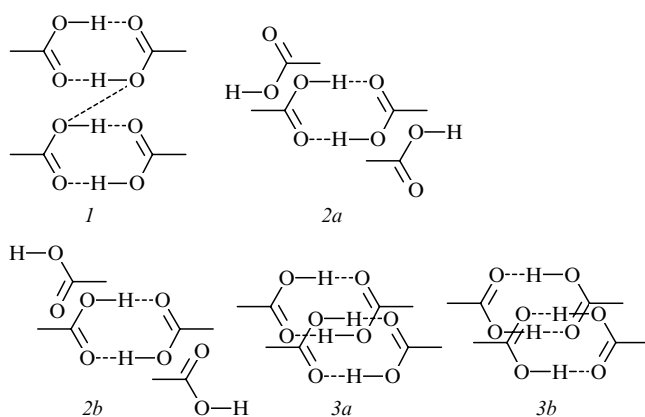
1. Механокомпозиты органическое вещество/силикат

Известно, что молекулы кислород- и азотсодержащих органических соединений связаны между собой водородными связями. При механической активации индивидуальных веществ межмолекулярные водородные связи рвутся, но

очень быстро восстанавливаются после снятия нагрузки. При активации смесей органических соединений с другими веществами, у которых также при механической обработке образуются функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами органических веществ, происходит химическая реакция на контактной поверхности.

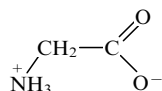
Было исследовано механохимическое формирование композитов органических кислот со слоистыми силикатами.

Известно, что органические кислоты димеризованы и образуют циклические пары с очень прочными водородными связями между карбонильными и гидроксильными группами двух молекул. Циклические пары монокислот контактируют между собой посредством электростатического взаимодействия между атомами кислорода гидроксильных групп, образуя плоские сетки с мотивом 1. Пакеты из таких сеток удерживаются вместе за счет межплоскостных связей двух типов — 2a и 2b.



Ароматические кислоты в плоскости имеют мотив упаковки, в котором карбоксильные группы димеров расположены рядом с бензольным кольцом с расстоянием $C-H \cdots O$, равным $3.5 \text{ \AA}$, и, таким образом, их молекулы связаны не только в циклы через водородные связи в плоскости, но и образуют цепи за счет «боковых» водородных связей, благодаря чему кислоты имеют слоистую кристаллическую структуру. Такие связи дают плотную упаковку. Для этих кислот характерны межслоевые контакты типа 3a и 3b.

Механическая активация индивидуальных высших карбоновых кислот (в том числе и ароматических) не приводит к каким-либо изменениям ни в кристаллической, ни в молекулярной структуре.^{179, 180} Подобное поведение авторы наблюдали и для дикарбоновых, непредельных, гидроксикислот.^{181, 182} Несколько иная ситуация в случае низкомолекулярных аминокислот, которые рассмотрены на примере α -глицина.¹⁸³ Его молекулы, существующие в форме цвиттер-ионов,



связаны между собой двумя относительно короткими и, следовательно, достаточно сильными водородными связями $N-H \cdots O$ и образуют антипараллельные слои. Исходя из ИК-спектроскопических исследований, можно предположить, что происходит разупорядочение связей между двойными антипараллельными слоями.¹⁸⁴

В присутствии природных силикатов все исследованные кислоты ведут себя по-иному. Так, при их совместной механической активации с каолинитом достаточно быстро уменьшается интенсивность полос карбоксильной группы в ИК-спектре: $\nu(OH) = 2750-2450 \text{ см}^{-1}$, $\nu(C=O) = 1710 \text{ см}^{-1}$, 1650 см^{-1} , а также полос, связанных с колебаниями гидроксогруппы: $1430, 1300 \text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания $\delta(OH+CO)$. Одновременно появляется широкая размытая полоса $\nu(OH)$ молекул воды в интервале $3550-3300 \text{ см}^{-1}$ с деформационным колебанием 1650 см^{-1} . Появляются полосы ~ 1590 и $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$, которые, учитывая уменьшение интенсивности полос колебаний OH -групп, можно отнести соответственно к антисимметричному и симметричному валентным колебаниям карбоксилат-иона.

Аналогичные изменения происходят в ИК-спектрах смесей каолинита и с другими твердофазными органическими кислотами. Следует также отметить, что после определенного времени активации смеси каолинит + кислота (до 20 мас.% органической кислоты) полосы, принадлежащие колебаниям карбоксильной группы, практически полностью исчезают, а появляются четкие полосы $\nu(OH)$, $\delta(OH)$ молекул воды ($3550-3300, 1650 \text{ см}^{-1}$) и карбоксилат-иона ν_{as}, ν_s ($1590, 1460 \text{ см}^{-1}$). Поскольку при механической активации каолинита на вновь вскрываемых поверхностях формируются поверхностные центры основного характера, а при механической активации органических кислот возможна их деполимеризация, то при совместной механической обработке этих веществ протекает реакция нейтрализации поверхностных гидроксигрупп каолинита протонами кислот, происходит механохимическая прививка аниона кислоты к поверхности каолинита и формируется механокомпозит каолинит — анион органической кислоты.

Подобное поведение твердофазных органических кислот наблюдали при их совместной активации с тальком, пиррофиллитом и другими слоистыми силикатами.^{179-182, 184-188} В этом случае имеет место механохимическая прививка аниона к поверхности силиката; об этом свидетельствует тот факт, что после совместной активации кристаллическая структура силиката сохраняется, а органической кислоты — не сохраняется, в то время как молекулярная структура органического аниона регистрируется ИК-спектрами. Дифрактограммы исходной смеси янтарной кислоты с тальком и образцов после активации различной длительности представлены на рис. 1. После 1 мин обработки регистрируются только отражения талька. В ИК-спектрах продуктов механической активации смесей органических кислот с силикатами присутствуют полосы поглощения карбоксилат-ионов (рис. 2).

Подобные механокомпозиты формируются между слоистыми силикатами и высшими спиртами. Спирты, как и органические кислоты, образуют полимерные ассоциаты за счет водородных связей, которые, разрушаясь при диспергировании, восстанавливаются после снятия нагрузки, что подтверждают почти не меняющиеся ИК-спектры и рентгенограммы. При механической активации смеси каолинита с цетиловым спиртом интенсивность дифракционных отражений последнего резко уменьшается, а ИК-спектры показывают образование новой химической связи, подобной связи в алкоглятах,¹⁸² т.е. с активными поверхностными центрами, образующимися на каолините, могут взаимодействовать не только карбоксильные, но и гидроксильные группы органического соединения. При совместной активации каолинита с гидроксикислотами, например с виноград-

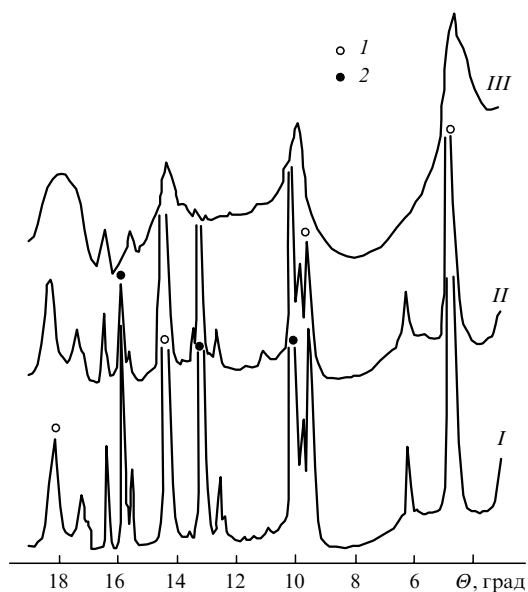


Рис. 1. Дифрактограммы исходной смеси янтарной кислоты с тальком (I) и после активации в течение 10 с (II) и 1 мин (III). I — тальк, 2 — янтарная кислота.

ной, имеющими как карбоксильную, так и гидроксильную функциональные группы, замечено, что химическая связь каолинита с кислотой образуется через карбоксильную группу.¹⁸²

Схожее механохимическое взаимодействие слоистых силикатов наблюдалось и с солями органических кислот.¹⁸⁸

Другие слоистые силикаты, например монтмориллонит, могут не только присоединять различные органические соединения к боковой поверхности, как каолинит или тальк, но и включать их в межслоевое пространство (так называемая интеркаляция). Нейтральный пиррол в отсутствие растворителей был напрямую интеркалирован механохимическим методом в немодифицированный монтмориллонит и полимеризован в межслоевом пространстве.¹⁸⁹ В монтмориллонит этим же методом также были интеркалированы полианилин,^{190–194} мочевины и некоторые органические красители.^{195–198}

Перспективным для формирования композитных структур органической и неорганической природы представляется оксид кремния. В ходе механической активации в нем образуются несколько типов активных центров, способных вступать в химические реакции. Однако работ в этом направлении пока немного. Сенна с соавт.¹⁹⁹ получил композит индометацин/ SiO_2 и показал, что на границе раздела этих фаз формируется связь $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Было предложено использовать SiO_2 в качестве инертного носителя в композитных лекарственных формах.

Авторы работы²⁰⁰ исследовали взаимодействие SiO_2 с различными органическими кислотами (монокислотными, дикарбоновыми, гидроксикислотами и т.п.). Показано, что композитные структуры формируются за счет образования водородных связей.

Высокодисперсный оксид кремния — аэросил (размер частиц 3–5 нм) — прекрасный носитель для твердофазных красителей, как органических, так и некоторых неорганических, взаимодействие с которыми также осуществляется за счет образования водородных связей.²⁰¹

2. Механокомпозиты органическое вещество/другие носители

По совокупности физических характеристик и биологических свойств в качестве имплантатов костных тканей возможно применение композита гидроксиапатит/фибронин шелка,^{202–207} полученного механохимическим методом. С помощью этого же метода созданы композиты низкомолекулярных органических веществ с природными (целлюлозой и ее производными, циклодекстринами, белками, пектинами, хитозаном) и некоторыми синтетическими (полиэтиленоксидом, поливинилпирролидоном) полимерами. С использованием метода ИК-спектроскопии показано, что молекулы бензойной, салициловой, ацетилсалициловой кислот, гексабарбитала образуют водородные связи типа $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HOR}$ с молекулами целлюлозы и олигосахаридов; производные барбитуровой кислоты образуют связи $\text{NH} \cdots \text{O}(\text{H})\text{R}$ с гидроксильными группами полимеров.²²

Путем совместной механической активации микрокристаллической целлюлозы и пироксикама получены «привитые» комплексы (лекарственное вещество прививается к ультрадисперсным частицам целлюлозы), отличающиеся повышенной скоростью растворения лекарственной составляющей.²⁰⁸

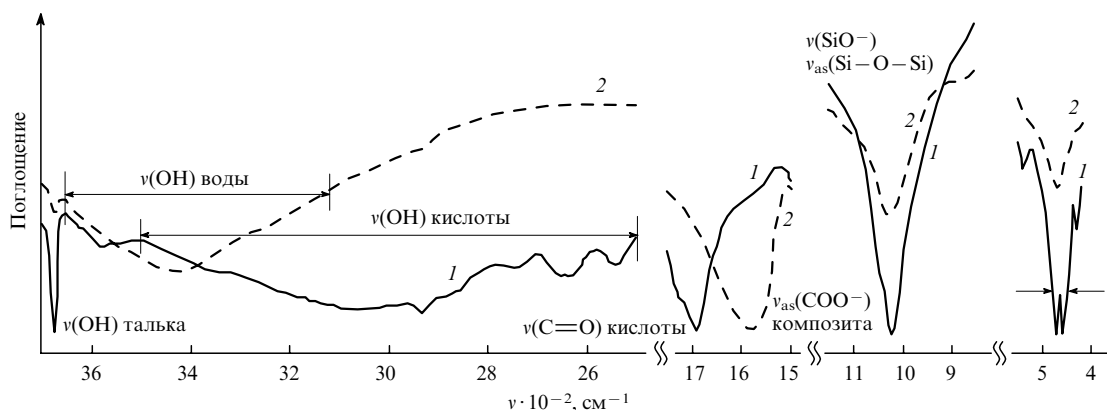


Рис. 2. ИК-Спектры поглощения исходной смеси янтарной кислоты с тальком до (I) и после механической активации в течение 10 с (2) и 1 мин (3).

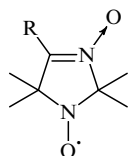
При измельчении 2-(4-изобутилфенил)пропионовой кислоты (ибупрофена) с полиэтиленгликолем установлено образование водородных связей между карбоксильными группами ибупрофена и гидроксильными группами полимера, а также ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами полимера и ароматическими циклами ибупрофена.²⁰⁹

Получены механокомпозиты хитозана с пироксикамом и ибупрофеном. Результаты ИК-спектроскопического и спектрофотометрического исследования показали, что такие композиты формируются за счет образования водородных связей между этими веществами благодаря наличию гидроксильных и аминных групп в структуре хитозана.^{210–214}

Получены целлюлозно-хитозановые пленки и порошки в условиях сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера, экструдере и механическим перемешиванием.^{215–218} Согласно данным ИК-спектроскопического исследования, сильное адгезионное взаимодействие компонентов композита объясняется тем, что при такой обработке качественно меняется система водородных связей между гидроксильными группами и аминными группами полисахаридов, что свидетельствует о смещении полисахаридов на молекулярном уровне.²¹⁵ Полученные таким образом материалы имеют повышенную сорбционную емкость.

Изучен механохимический синтез композитов хитозана с карбоксилсодержащими порфиринами,²¹⁹ полиэтиленом,²²⁰ поливинилацетатом,²²¹ оксидом титана²²² и другими веществами.^{223–225} Эти композиты перспективны для создания биоразлагаемых полимерных материалов.

Авторами работ^{226, 227} подробно исследованы механокомпозиты, образующиеся за счет прививки низкомолекулярных соединений к природным полимерам. Изучена возможность механохимического твердофазного введения в целлюлозу спиновых меток — стабильных имидазолиновых нитроксильных радикалов 1-оксил-4-R-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксидов.



R = Me (7), COOH (8), CH₂Br (9).

Целью исследования было не только получение спин-меченых образцов целлюлозы, но и проведение количественной оценки возможности твердофазной механохимической прививки низкомолекулярных органических остатков к целлюлозе. Исследования проводили методом ЭПР. Было изучено несколько композиций.

1. Совместная механическая обработка микрокристаллической целлюлозы и радикала 7 с целью интеркалирования и адсорбции последнего целлюлозой и удержания его за счет межмолекулярных взаимодействий.

2. Совместная механическая обработка микрокристаллической целлюлозы и радикала 8 с целью образования сложной эфирной связи карбоксильной группы радикала с гидроксильными группами целлюлозы.

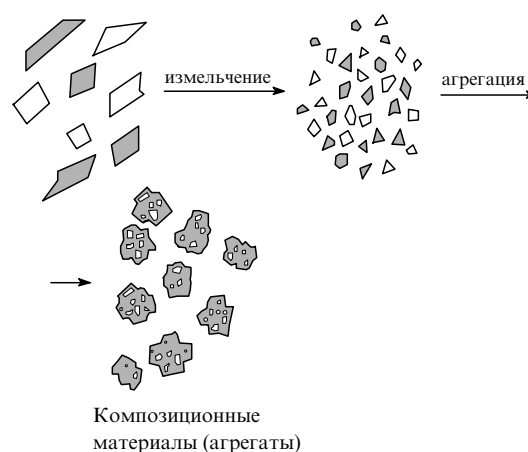
3. Совместная механическая обработка микрокристаллической целлюлозы и радикала 9 в присутствии гидроксида натрия с целью образования простой эфирной связи метиленовой группы радикала с гидроксильными группами целлюлозы.

Самая низкая концентрация парамагнитных центров получена для радикала 7. Наибольшая концентрация пришитой спиновой метки достигалась при создании условий для ковалентного связывания стабильного радикала (радикалы 8 и 9) и целлюлозы. Простой расчет показал, что в случае радикала 8 количество прочно связанных парамагнитных центров примерно соответствует числу мономерных звеньев цепной молекулы целлюлозы, т.е. приблизительно к каждому звену присоединена спиновая метка. В случае радикала 9 степень модификации несколько меньше. Во всех рассмотренных случаях форма спектра ЭПР свидетельствует о равномерном распределении «пришитых» парамагнитных центров в цепях макромолекул целлюлозы.

Введение объемных заместителей нарушает систему водородных связей гидроксильных групп целлюлозы. В ИК-спектрах в диапазоне частот 3000–3900 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям гидроксильных групп, наблюдаются соответствующие изменения. При этом происходит сдвиг минимума полосы в сторону больших частот и изменяется контур полосы. Механохимическое взаимодействие целлюлозы с радикалом 7 не приводит к заметному нарушению системы водородных связей, в то же время по мере введения заместителя в радикал 9 происходит уменьшение числа гидроксильных групп, включенных в систему водородных связей.

Механокомпозиты на основе низкомолекулярных органических веществ могут существовать и без химической прививки компонентов друг к другу. Изучено взаимодействие ацетилсалициловой кислоты с карбонатами натрия и кальция. С помощью метода электронной микроскопии показано, что уже на начальных этапах активации формируются композитные агрегаты. С увеличением времени механической обработки их плотность повышается и уменьшаются размеры кристаллитов ацетилсалициловой кислоты.^{111, 228–231}

Схематически это может быть представлено следующим образом:



Формируется структура с очень большой контактной поверхностью между исходными компонентами.

Были получены нанокомпозиты Mg–Al-гидротальцита с поли(ε-капролактоном). В высокоэнергетической шаровой мельнице подвергались совместной механической обработке поли(ε-капролактон) и двойные гидроксиды магния и алюминия, модифицированные органическими веществами (количество неорганического материала в обрабатываемой смеси 0–6 мас.%). Показано, что 12-гидроксидедеканоаты присоединяются к неорганическому слою.²³²

К настоящему времени механохимическим методом синтезирован достаточно широкий круг композитов. Разработаны энергетические композитные системы (т.е. системы, способные реагировать с выделением большого количества тепла) органическое вещество/металл, такие как алюминий/тефлон, магний/тефлон.^{233–236} Также созданы композитные структуры полимер/оксид (например, политетрафторэтилен/высокодисперсные оксиды^{237–241}), которые могут быть использованы, в частности, для упрочнения изделий из полимеров.²⁴²

Своего рода механокомпозиты образуются при механохимической экстракции органических соединений твердыми неорганическими веществами. Предложенная для этой цели технология заключается в механической обработке порошковых смесей растительного сырья и твердых сорбентов различной химической природы. В соответствии с данной технологией, из растительного сырья выделены такие биологически активные вещества, как дитерпеновый алкалоид лаппаконитин и сердечные гликозиды; в качестве твердых сорбентов могут быть использованы силикагель, оксид алюминия и другие оксиды, соли, твердые органические кислоты и их соли, а также углеводы, включая сахар, крахмал, целлюлозу.^{243, 244}

Разработана безотходная технология механохимической переработки хвойной хвои в биологически активный препарат, содержащий водорастворимые формы тритерпеновых кислот, который применяют для регулирования роста растений.^{2, 245–252}

Показано, что биологически активные вещества, влияющие на рост и развитие растений, могут быть извлечены из торфа механохимической экстракцией водорастворимыми твердофазными сорбентами. Изучена биологическая активность экстрагированных веществ и показано усиление пролиферации каллусной ткани рапса, ускорение развития побегов и корней люцерны, активность цитокининового типа при регенерации побегов, стимулирование прорастания пшеницы.^{253–255} Были получены и изучены другие механокомпозиты с участием торфа. Во всех случаях наблюдалось увеличение реакционной способности основных компонентов торфа.^{256, 257}

Механокомпозиты в качестве промежуточного продукта использованы при получении карбоксиметилцеллюлозы.²⁵⁸ Исследованы влияние механической активации на нефтяные остатки и их смеси с углем,^{259–261} а также возможность применения механокомпозитов с растительным сырьем для увеличения нефтеотдачи.^{262, 263} Композиты с органическими полимерами и волокнами нашли применение как строительные материалы.²⁶⁴

* * *

Обзор литературных данных показал, что механохимическим методом могут быть проведены очень многие реакции органического синтеза, однако систематические исследования в этой области почти не проводятся, и вряд ли их следует ожидать в ближайшее время.

Поскольку для обеспечения высоких скоростей любых гетерогенных реакций важны и большие площади контактной поверхности, и отвод продуктов с обновлением поверхности, то можно полагать, что наиболее перспективно применение механической активации для синтезов с участием легкоплавких компонентов. Органические вещества в большинстве своем имеют невысокие температуры плавления, поэтому подобрать пары, где один из реагентов будет пла-

виться в условиях механической обработки, несложно. Такой реагент, смачивая поверхность другого реагента, будет растекаться по ней, создавая контактную поверхность, существенно большую, чем при твердофазном синтезе. Однако анализа этих факторов не проводилось.

На основании имеющихся литературных данных можно сказать, что механохимический подход перспективен для создания композитных структур, в большинстве случаев для нанокompозитов. Такие композиты могут быть как с химической прививкой (например, слоистые силикаты и органические кислоты), так и просто с большой контактной поверхностью между компонентами (например, композит ацетилсалициловая кислота + сода). Они могут составлять основу лекарственных и косметических форм, а также служить удобными исходными компонентами для последующей гетерогенной химической реакции с жидкими или газообразными агентами.

Механокомпозиты с продуктами растительного происхождения (например, фитостерины) могут использоваться в животноводстве и птицеводстве; тритерпеновые соединения и композиты с их участием — в растениеводстве.

Авторы полагают, что создание композитных структур — наиболее перспективное направление развития механохимических технологий, одних из самых экологически чистых в настоящее время.

Литература

1. В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **75**, 203 (2006)
2. О.И.Ломовский, В.В.Болдырев. *Механохимия в решении экологических задач*. Изд-во ГПНТБ СО РАН, Новосибирск, 2006
3. E.Avvakumov, M.Senna, N.Kosova. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*. Academic Publ., Boston, 2001
4. Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Механохимический синтез в металлических системах*. Параллель, Новосибирск, 2008
5. T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, N.Z.Lyakhov. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 439 (2003)
6. В.В.Зырянов. *Успехи химии*, **77**, 107 (2008)
7. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. *Органическая химия*. Бином, Москва, 2007
8. А.С.Кузьминский, М.Г.Майзель, Н.Н.Лепенев. *Старение каучуков и резин и повышение их стойкости*. Госхимиздат, Москва, 1952
9. А.С.Кузьминский, Л.С.Любченская. *Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости*. Госхимиздат, Москва, 1955
10. С.Е.Бреслер, С.Н.Жуков. *Журн. техн. физики*, **29**, 358 (1959)
11. П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **140**, 145 (1961)
12. К.Симионеску, К.В.Опреа. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Мир, Москва, 1970
13. К.Симионеску, К.В.Опреа. *Успехи химии*, **57**, 502 (1988)
14. Н.К.Барамбойм. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1971
15. В.А.Радциг. *Хим. физика*, **23**, 70 (2004)
16. Н.С.Ениколопан. *Журн. физ. химии*, **63**, 2289 (1989)
17. А.С.Кечекьян. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **27**, 474 (1985)
18. А.И.Александров, И.Ю.Метленкова, А.Н.Зеленецкий, А.И.Прокофьев, С.П.Солодовников, Н.Н.Бубнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1622 (1997)
19. Г.В.Абаган, П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **154**, 1444 (1964)
20. П.Ю.Бутягин, А.М.Дубинская, В.А.Радциг. *Успехи химии*, **38**, 593 (1969)
21. А.М.Дубинская. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **26**, 1665 (1984)

22. А.М.Дубинская. *Успехи химии*, **68**, 708 (1999)
23. M.-L.Putkonen, R.Feld, C.Vettier, M.S.Lehmann. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 77 (1985)
24. Т.П.Шахтшнейдер, Е.В.Болдырева, М.А.Васильченко, Г.Ахсбахс, Г.Ухтман. *Докл. АН*, **363**, 783 (1998)
25. Т.П.Шахтшнейдер, М.А.Васильченко, Е.В.Болдырева, Г.Ахсбахс. В кн. *Вторая Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. (Тезисы докладов)*. Москва, 1999. С. 28
26. Е.В.Болдырева, С.Л.Кузьмина, П.Б.Новиков, Г.Ахсбахс. *Журн. структ. химии*, **40**, 1110 (1999)
27. Т.П.Шахтшнейдер, Е.В.Болдырева, М.А.Васильченко, Г.Ахсбахс. В кн. *Вторая Национальная кристаллохимическая конференция*. Черноголовка, 2000. С. 6
28. E.V.Boldyreva, T.P.Shakhtshneider, H.Ahsbahs, H.Sowa, H.Uchtmann. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **68**, 437 (2002)
29. E.V.Boldyreva, T.P.Shakhtshneider, H.Ahsbahs, H.Uchtmann, E.V.Burgina, V.P.Baltakhinov. *Pol. J. Chem.*, **76**, 1333 (2002)
30. T.P.Shakhtshneider, E.V.Boldyreva, H.Ahsbahs. In *International Union of Crystallography of the 18th Congress and General Assembly. (Abstracts Book)*. Glasgow, 1999. P. P09.06.016
31. Е.В.Болдырева, Т.П.Шахтшнейдер, В.А.Дребушак, Т.Н.Дребушак, М.А.Михайленко, Ю.Т.Ковалевская, И.В.Пауков. В кн. *17-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 4*. Казань, 2003. С. 205
32. Е.В.Болдырева, Т.П.Шахтшнейдер, Г.Ахсбахс, Е.Б.Бургина, В.П.Балхатинов. В кн. *17-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 4*. Казань, 2003. С. 204
33. E.V.Boldyreva, T.P.Shakhtshneider, M.A.Vasilchenko, H.Ahsbahs, H.Uchtmann. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **56**, 299 (2000)
34. Т.П.Шахтшнейдер, Е.В.Болдырева, М.А.Васильченко, Г.Ахсбахс, Г.Ухтман. *Журн. структ. химии*, **40**, 1101 (1999)
35. Е.Б.Бургина, В.П.Балхатинов, Е.В.Болдырева, Т.П.Шахтшнейдер. *Журн. структ. химии*, **45**, 67 (2004)
36. Д.Ю.Наумов, Е.В.Болдырева. В кн. *Вторая национальная конференция по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-99)*. Изд-во ИК РАН, Москва, 1999. С. 424
37. Е.В.Болдырева, С.Н.Ивашевская, Г.Сова, Г.Ахсбахс, Г.-П.Вебер. *Докл. АН*, **396**, 358 (2004)
38. E.V.Boldyreva, H.Ahsbahs, H.P.Weber. *Z. Kristallogr.*, **218**, 231 (2003)
39. S.V.Goryainov, E.N.Kolesnik, E.V.Boldyreva. *Physica B*, **357**, 340 (2005)
40. E.V.Boldyreva, S.N.Ivashevskaya, H.Sowa, H.Ahsbahs, H.P.Weber. *Z. Kristallogr.*, **220**, 50 (2005)
41. S.V.Goryainov, E.Boldyreva, E.N.Kolesnik. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 496 (2006)
42. Е.Н.Колесник, С.В.Горайнов, Е.В.Болдырева. *Докл. АН*, **404**, 61 (2005)
43. Е.В.Болдырева, С.В.Горайнов, Ю.В.Сереткин, Г.Ахсбахс, В.П.Дмитриев. *Вестн. НГУ. Сер. Физика*, **2** (2), 30 (2007)
44. В.С.Миньков, Е.В.Болдырева, Ю.А.Чесалов. В кн. *Проблемы теоретической и экспериментальной химии. УрГУ, Екатеринбург*, 2008. С. 386
45. E.V.Boldyreva, E.N.Kolesnik, T.N.Drebushchak, H.Ahsbahs, J.A.Beukes, H.P.Weber. *Z. Kristallogr.*, **220**, 58 (2005)
46. E.V.Boldyreva, E.N.Kolesnik, T.N.Drebushchak, H.Sowa, H.Ahsbahs, Y.V.Seryotkin. *Z. Kristallogr.*, **221**, 150 (2006)
47. T.N.Drebushchak, H.Sowa, Y.V.Seryotkin, E.V.Boldyreva, H.Ahsbahs. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, O4052 (2006)
48. E.V.Boldyreva, H.Sowa, Y.V.Seryotkin, T.N.Drebushchak, H.Ahsbahs, V.Chernyshev, V.Dmitriev. *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 474 (2006)
49. V.S.Minkov, A.S.Krylov, E.V.Boldyreva, S.V.Goryainov, S.N.Bizaev, A.N.Vtyurin. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 8851 (2008)
50. E.V.Boldyreva. *J. Mol. Struct.*, **647**, 159 (2003)
51. E.V.Boldyreva. *J. Mol. Struct.*, **700**, 151 (2004)
52. E.V.Boldyreva. *Cryst. Eng.*, **6**, 235 (2003)
53. Е.В.Болдырева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1315 (2004)
54. E.V.Boldyreva, T.N.Drebushchak, T.P.Shakhtshneider, H.Sowa, H.Ahsbahs, S.V.Goryainov, S.N.Ivashevskaya, E.N.Kolesnik, V.A.Drebushchak, E.V.Drebushchak. *ARKIVOC*, 128 (2004)
55. E.Boldyreva. *Cryst. Growth Des.*, **7**, 1662 (2007)
56. E.V.Boldyreva. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **64**, 218 (2008)
57. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, А.Л.Бучаченко. *Хим. физика*, **7**, 74 (1988)
58. А.И.Дятлов, А.А.Жаров, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1028 (1986)
59. М.Л.Езерский, А.В.Савицкая. *Журн. физ. химии*, **66**, 3109 (1992)
60. В.В.Болдырев. В кн. *Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Новые химические системы и процессы в медицине»*. Новосибирск, 2001. С. 5
61. Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев. *Сиб. хим. журн.*, 36 (1993)
62. M.R.Chierotti, R.Gobetto, L.Pellegrino, L.Milone, P.Venturello. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 1454 (2008)
63. J.Font, J.Muntasell. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 681 (2000)
64. Г.Л.Ивашенко, Н.Г.Базарнова, Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев. В кн. *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья*. Азбука, Барнаул, 2002. С. 113
65. Е.В.Болдырева, Д.Ю.Наумов, Г.Ахсбахс. *Журн. структ. химии*, **39**, 433 (1998)
66. Е.В.Болдырева, С.Л.Кузьмина, Г.Ахсбахс. *Журн. структ. химии*, **39**, 424 (1998)
67. Е.В.Болдырева, С.Л.Кузьмина, Г.Ахсбахс. *Журн. структ. химии*, **39**, 934 (1998)
68. E.V.Boldyreva, D.Y.Naumov, H.Ahsbahs. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 798 (1998)
69. Д.Ю.Наумов, Е.В.Болдырева. *Журн. структ. химии*, **40**, 102 (1999)
70. Е.В.Болдырева, Д.Ю.Наумов, Г.Ахсбахс. *Поверхность: Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед.*, (2), 44 (1999)
71. E.V.Boldyreva. In *The 16th European Crystallographic Meeting (ECM-16). (Book of Abstracts)*. Lund, 1995. P. P13-03
72. Е.В.Болдырева. *Коорд. химия*, **27**, 323 (2001)
73. N.Tsuchiya, T.Isobe, M.Senna, N.Yoshioka, H.Inoue. *Solid State Commun.*, **99**, 525 (1996)
74. N.Tsuchiya, A.Tsukamoto, T.Ohshita, T.Isobe, M.Senna, N.Yoshioka, H.Inoue. *J. Solid State Chem.*, **153**, 82 (2000)
75. В.М.Капустян, А.А.Жаров, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **179**, 627 (1968)
76. А.А.Жаров. *Успехи химии*, **53**, 236 (1984)
77. Н.С.Ениколопов, М.Д.Сизова, Л.О.Бунина, С.Н.Зеленецкий, В.П.Волков, Н.Ю.Артемьева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 608 (1994)
78. В.П.Волков, Л.О.Бунина, М.Д.Сизова, С.Н.Зеленецкий, Н.Ю.Артемьева, Н.А.Егорова, В.П.Никольская, Е.С.Оболонкова, Н.Г.Рывкина, А.Б.Гильман, С.Л.Котова. *Пласт. массы*, 25 (1997)
79. А.Н.Зеленецкий, М.Д.Сизова, В.П.Волков, Н.Ю.Артемьева, Н.А.Егорова, В.П.Никольская. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 798 (1999)
80. А.Н.Зеленецкий, В.П.Волков, М.Д.Сизова, И.Л.Дубникова, Н.А.Егорова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1055 (2001)
81. А.Н.Зеленецкий, Л.О.Бунина, В.П.Волков, Е.Н.Оболонкова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 852 (2001)

82. С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, Т.А.Акопова. В кн. *Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе*. Изд-во БНЦ СО РАН, Улан-Удэ, 2002. С. 131
83. Г.А.Вихорева, А.О.Чернышенко, Т.А.Акопова, С.Н.Зеленецкий, Е.С.Оболонкова, А.Н.Зеленецкий. *Хим. технол.*, 25 (2003)
84. Т.А.Акопова. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ин-т синт. полим. матер. РАН, Москва, 2001
85. Пат. 1760749 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), (1995)
86. Т.А.Акопова, С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, С.Н.Зеленецкий, Л.С.Гальбрайх, Н.С.Ениколопов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **33**, 735 (1991)
87. Т.А.Акопова, С.З.Роговина, И.Н.Горбачева, Г.А.Вихорева, С.Н.Зеленецкий. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **38**, 263 (1996)
88. Г.А.Вихорева, С.З.Роговина, Т.А.Акопова, С.Н.Зеленецкий, Л.С.Гальбрайх. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **38**, 1781 (1996)
89. A.V.Dushkin, E.V.Nagovitsina, V.V.Boldyrev. *Сиб. хим. журн.*, 75 (1991)
90. Б.Н.Зайцев, А.В.Душкин, В.В.Болдырев. *Изв. АН. Сер. физ.*, **65**, 1292 (2001)
91. А.В.Душкин. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **12**, 251 (2004)
92. Н.С.Ениколопан, В.Б.Вольева, А.А.Хзарджян, В.В.Ершов. *Докл. АН СССР*, **292**, 1165 (1987)
93. Н.С.Ениколопан, А.А.Хзарджян, Э.Э.Гаспрарян, В.Б.Вольева. *Докл. АН СССР*, **294**, 1151 (1987)
94. D.Braga, L.Maini, M.Polito, L.Mirola, F.Grepioni. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 4362 (2003)
95. R.Gobetto, C.Nervi, E.Valfre, M.R.Chierotti, D.Braga, L.Maini, F.Grepioni, R.K.Harris, P.Y.Chi. *Chem. Mater.*, **17**, 1457 (2005)
96. D.Braga, L.Maini, G.de Sanctis, K.Rubini, F.Grepioni, M.R.Chierotti, R.Gobetto. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 5538 (2003)
97. D.Braga, L.Maini, M.Polito, L.Mirola, F.Grepioni. *Chem Commun.*, 2960 (2002)
98. В.П.Чуев, Л.А.Лягина, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **307**, 1429 (1989)
99. В.П.Чуев, Л.А.Лягина, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Сиб. хим. журн.*, 133 (1991)
100. В.П.Чуев, Л.А.Лягина, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **315**, 916 (1990)
101. М.А.Михайленко, Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **12**, 371 (2004)
102. А.И.Леонтьев, А.А.Жаров, Н.П.Чистотина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2147 (1992)
103. С.С.Халиков, А.В.Авдеева, Х.Н.Архипов. *Узб. хим. журн.*, 74 (1995)
104. А.В.Душкин, Л.М.Карнатовская, Е.Н.Чабуева, С.В.Павлов, В.С.Кобрин, В.Ф.Стариченко, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **371**, 632 (2000)
105. Пат. 2100373 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), (1997)
106. С.З.Роговина, Г.А.Вихорева, Т.А.Акопова, И.Н.Горбачева, С.Н.Зеленецкий. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **39**, 941 (1997)
107. С.З.Роговина, Т.А.Акопова, Г.А.Вихорева, И.Н.Горбачева, С.Н.Зеленецкий. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **40**, 1389 (1998)
108. А.В.Душкин, Л.М.Карнатовская, Е.Н.Чабуева, С.В.Павлов, В.С.Кобрин, В.Ф.Стариченко, С.З.Кусов, В.В.Князев, В.В.Болдырев, Г.А.Толстиков. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **9**, 625 (2001)
109. Пат. 2165404 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), (2001)
110. Пат. 2176236 РФ; *Бюл. изобрет.*, (33), (2001)
111. А.В.Душкин. Автореф. дис. докт. хим. наук. Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново, 2005
112. С.А.Митченко, Ю.В.Дадали. *Журн. орг. химии*, **34**, 190 (1998)
113. С.А.Митченко, Ю.В.Дадали. *Журн. орг. химии*, **34**, 195 (1998)
114. С.А.Митченко, Ю.В.Дадали. *Журн. орг. хим.*, **34**, 502 (1998)
115. С.А.Митченко, В.П.Анаников, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **34**, 1859 (1998)
116. А.П.Борисов, В.Д.Махаев. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 165
117. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, В.Д.Махаев. *Журн. общ. химии*, **62**, 15 (1992)
118. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, Т.П.Карпова, В.Д.Махаев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 411 (1996)
119. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, Т.П.Карпова, В.Д.Махаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2227 (1994)
120. А.П.Борисов, В.Д.Махаев, А.А.Усятинский, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1715 (1993)
121. В.В.Волков, К.Г.Мякишев. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 153
122. К.Г.Королев, А.И.Голованова, Н.Н.Мальцева, О.И.Ломовский, В.Л.Саленко, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **11**, 499 (2003)
123. T.Ikoma, Q.W.Zhang, F.Saito, K.Akiyama, S.Tero-Kuboma, T.Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2303 (2001)
124. Y.Tanaka, Q.W.Zhang, F.Saito. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11091 (2003)
125. Y.Tanaka, Q.W.Zhang, F.Saito. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5497 (2004)
126. Q.W.Zhang, H.Matsumoto, F.Saito. *Chem Lett.*, 148 (2001)
127. Q.W.Zhang, J.F.Lu, F.Saito, M.Baron. *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2249 (2001)
128. T.Inoue, M.Miyazaki, M.Kamitani, J.Kano, F.Saito. *Adv. Powder Technol.*, **16**, 27 (2005)
129. Y.Nomura, T.Nakai, M.Hosomi. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3799 (2005)
130. А.И.Лукашевич, В.В.Молчанов, В.В.Гойдин, Р.А.Буянов, Г.А.Толстиков. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **10**, 151 (2002)
131. J.Font, J.Muntasell. *J. Mater. Res.*, **11**, 1069 (1996)
132. T.Braun, A.Buvari-Barcza, L.Barcza, J.Konkoly-Thege, M.Fodor, B.Migali. *Solid State Ionics*, **74**, 47 (1994)
133. И.В.Сорокина, Т.Г.Толстикова, М.П.Долгих, Э.Э.Шульц, А.В.Душкин, Л.М.Карнатовская, Е.Н.Чабуева, В.В.Болдырев. *Хим.-фарм. журн.*, **36** (1), 12 (2002)
134. А.В.Душкин, Л.М.Карнатовская, Е.Н.Чабуева, В.В.Болдырев, И.В.Сорокина, Т.Г.Толстикова, Э.Э.Шульц, М.П.Долгих, Т.В.Воевода, А.Е.Гражданников. *Хим.-фарм. журн.*, **35** (11), 21 (2001)
135. G.W.Wang, Z.X.Chen, Y.Murata, K.Komatsu. *Tetrahedron*, **61**, 4851 (2005)
136. G.Hihara, M.Satoh, T.Uchida, F.Ohtsuki, H.Miyamae. *Solid State Ionics*, **172**, 221 (2004)
137. T.Ohshita, D.Nakajima, A.Tsukamoto, N.Tsuchiya, T.Isobe, M.Senna, N.Yoshioka, H.Inoue. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **27**, 91 (2002)
138. Н.С.Хрущева, Н.М.Лойм, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2250 (1994)
139. Н.С.Хрущева, Н.М.Хрущева, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2240 (1997)
140. D.Braga, D.D'Addario, S.L.Giaffreda, L.Maini, M.Polito, F.Grepioni. *Org. Solid State React.*, **254**, 71 (2005)
141. D.Braga, S.L.Giaffreda, F.Grepioni, A.Pettersen, L.Maini, M.Curzi, M.Polito. *Dalton Trans.*, 1249 (2006)
142. D.Braga, S.L.Giaffreda, M.Curzi, L.Maini, M.Polito, F.Grepioni. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **90**, 115 (2007)
143. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
144. Е.Г.Аввакумов, В.А.Пушнякова. *Хим. технол.*, 6 (2002)
145. Г.Ф.Ходаков. *Физика измельчения*. Наука, Москва, 1985

146. П.М.Сиденко. *Измельчение в химической промышленности*. Химия, Москва, 1977
147. Л.Ф.Верещагин, Е.В.Зубова, К.П.Бурдина. *Докл. АН СССР*, **196**, 1057 (1971)
148. П.Ю.Бутягин, А.А.Берлин, А.Э.Колмансон. *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 865 (1959)
149. G.Hochstrasser, I.E.Antonini. *Surface Sci.*, **32**, 644 (1972)
150. В.А.Раддиг, А.В.Быстриков. *Кинетика и катализ*, **19**, 713 (1978)
151. В.А.Раддиг. *Кинетика и катализ*, **20**, 448 (1979)
152. В.А.Раддиг. *Кинетика и катализ*, **20**, 456 (1979)
153. В.А.Раддиг, В.А.Халиф. *Кинетика и катализ*, **20**, 705 (1979)
154. Y.Sadahiro, K.Shimizu. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1374 (1968)
155. H.Takahashi, K.Tsutsumi. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1345 (1968)
156. H.Takahashi. *Dechema Monogr.*, **57**, 475 (1967)
157. А.Т.Логвиненко, М.А.Савинкина, В.А.Логвиненко. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 140 (1972)
158. T.Shirasaki, Y.Osai, K.Muranaka. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1363 (1968)
159. R.Paudert. *Monatsber. der Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*, 719 (1967)
160. Р.Шрадер. В кн. *Механоэмиссия и механохимия твердых тел*. Илим, Фрунзе, 1974. С. 57
161. Т.С.Юсупов, В.В.Молчанов, Д.К.Архипенко, Г.И.Голосов, Г.М.Гусев. В кн. *Механохимические явления при сверхтонком измельчении*. Наука, Новосибирск, 1971. С. 135
162. Т.С.Юсупов, Л.И.Кривопуцкая, Е.А.Кириллова. В кн. *Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ*. Наука, Новосибирск, 1975. С. 37
163. Е.Г.Аввакумов, Б.Б.Бохонов. В кн. *Оксиды. Физико-химические свойства*. Екатеринбург, 2000. С. 17
164. В.Ф.Ануфриенко, Е.Г.Аввакумов, Н.Т.Васенин, С.В.Восель. *Хим. физика*, **22** (11), 25 (2003)
165. J.E.Bailey, D.Lewis, Z.N.Librant, L.J.Porter. *Trans. J. Br. Cer. Soc.*, **71**, 25 (1972)
166. Г.Р.Карагедов, Е.А.Рыжиков, С.С.Шацкая. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **10**, 89 (2002)
167. В.Ф.Сысоев, В.В.Зырянов. *Порошковая металлургия*, 18 (1991)
168. Л.А.Исупова, В.Ю.Александров, В.В.Поповский. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 39 (1989)
169. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
170. В.А.Полубояров, И.А.Паули, З.А.Коротаева, С.Н.Киселевич, О.А.Кириченко, С.П.Дектярев, А.И.Анчаров. *Неорг. матер.*, **34**, 1002 (1998)
171. В.А.Полубояров, О.В.Андрюшкова, Е.Г.Аввакумов, И.А.Паули, О.Б.Винокурова, В.В.Болдырев. *Физ.-техн. проблемы разработки полезн. ископаемых*, (1), 93 (1993)
172. И.В.Берестецкая, П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **260**, 361 (1981)
173. Е.Г.Аввакумов, В.Ф.Ануфриенко, С.В.Восель, Ф.С.Гаджиева, Н.К.Калинина, В.А.Полубояров. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 41 (1987)
174. О.В.Андрюшкова, В.А.Ушаков, В.А.Полубояров. *Сиб. хим. журн.*, 97 (1992)
175. И.А.Паули, О.А.Кириченко, В.А.Полубояров. *Неорг. матер.*, **33**, 1093 (1997)
176. В.А.Полубояров. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Северск. гос. технол. ин-т, Северск, 2004
177. Е.С.Лаптева, Т.С.Юсупов, А.С.Бергер. *Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации*. Наука, Новосибирск, 1981
178. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Неорг. матер.*, **32**, 84 (1996)
179. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **341**, 66 (1995)
180. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, В.В.Болдырев. *Неорг. матер.*, **32**, 214 (1996)
181. И.А.Ворсина, Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **8**, 783 (2000)
182. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **12**, 139 (2004)
183. P.-G.Jonsson, A.Kvick. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1827 (1972)
184. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Неорг. матер.*, **33**, 997 (1997)
185. T.F.Grigoireva, I.A.Vorsina, A.P.Barinova, V.V.Boldyrev. *J. Mater. Synth. Proc.*, **4**, 299 (1996)
186. Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, В.В.Болдырев. В кн. *Механохимия и мехактивация. (Доклады на международном научно-техническом семинаре)*. Санкт-Петербург, 1995. С. 6
187. T.F.Grigoireva, I.A.Vorsina, A.P.Barinova, V.V.Boldyrev. In *The XIII International Symposium on Reactivity of Solids. (Abstracts of Papers)*. Hamburg, 1996. I-PO-132
188. И.А.Ворсина, Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **8**, 679 (2000)
189. S.Yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 461 (2005)
190. S.Yoshimoto, F.Ohashi, Y.Ohnishi, T.Nonami. *Chem. Commun.*, 1924 (2004)
191. S.Yoshimoto, F.Ohashi, Y.Ohnishi, T.Nonami. *Synth. Met.*, **145**, 265 (2004)
192. S.Yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1687 (2004)
193. S.Yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama. *J. Polym. Sci., Sect. B: Polym. Phys.*, **43**, 2705 (2005)
194. S.Yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama. *Solid State Commun.*, **136**, 251 (2005)
195. I.Lapides, S.Yariv, D.Golodnitsky. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **67**, 99 (2002)
196. A.Landau, A.Zaban, I.Lapides, S.Yariv. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**, 103 (2002)
197. A.Abramova, I.Lapides, S.Yariv. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **90**, 99 (2007)
198. *Organo-Clay Complexes and Interactions*. (Eds S.Yariv, H.Cross). Marcel Dekker, New York; Basel, 2002
199. T.Watanabe, S.Hasegawa, N.Wakiyama, F.Usui, A.Kusai, T.Isobe, M.Senna. *J. Solid State Chem.*, **164**, 27 (2002)
200. И.А.Ворсина, Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, (2010) (в печати)
201. И.А.Ворсина, Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, (2010) (в печати)
202. L.Wang, R.Nemoto, M.Senna. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 535 (2002)
203. L.Wang, G.L.Ning, M.Senna. *Colloid Surf. A*, **254**, 159 (2005)
204. L.Wang, R.Nemoto, M.Senna. *J. Nanopart. Res.*, **6**, 91 (2004)
205. R.Nemoto, L.Wang, M.Aoshima, M.Senna, T.Ikoma, J.Tanaka. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1014 (2004)
206. L.Wang, R.Nemoto, M.Senna. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2707 (2004)
207. L.Wang, C.Z.Li, M.Senna. *J. Nanopart. Res.*, **9**, 919 (2007)
208. С.А.Мызь, Н.А.Панкрушина, Т.П.Шахтшнейдер, А.С.Медведева, Л.П.Сафронова, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **15** (2-1), 134 (2007)
209. T.P.Shachtshneider, M.A.Vasilchenko, A.A.Politov, V.V.Boldyrev. *Int. J. Pharm.*, **130**, 25 (1996)
210. Г.Л.Ивашенко, Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев, Н.Г.Базарнова, А.С.Медведева. В кн. *Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Новые химические системы и процессы в медицине»*. Изд-во УПК, Новосибирск, 2002. С. 183
211. G.L.Ivashchenko, T.P.Shachtshneider, V.V.Boldyrev, N.G.Bazarnova, A.S.Medvedeva, L.P.Safronova. *Mendeleev Commun.*, 3 (2003)

212. Г.Л.Яценко, Н.Г.Базарнова, Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев. В кн. *8-я Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах»*. Т. 3. Кузбассвуз издат., Кемерово, 2001. С. 170
213. Г.Л.Яценко, Н.Г.Базарнова, Т.П.Шахтшнейдер, В.В.Болдырев. В кн. *Горячие точки супрамолекулярной химии*. Изд-во НГУ, Новосибирск, 2002. С. 234
214. В.В.Болдырев, Т.П.Шахтшнейдер, Е.В.Болдырева, А.А.Политов, Т.Н.Дребущак, В.Е.Иващенко, Г.Л.Иващенко, Е.С.Шутова. В кн. *Химия и химические продукты*. Изд-во РХТУ, Москва, 2003. С. 14
215. С.З.Роговина, Т.А.Акопова, Г.А.Вихорева, И.Н.Горбачева, А.А.Жаров, А.Н.Зеленецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **42**, 10 (2000)
216. С.З.Роговина, Т.А.Акопова, Г.А.Вихорева, И.Н.Горбачева, С.Н.Зеленецкий. В кн. *Перспективные полимерные композиционные материалы*. Изд-во СГТУ, Саратов, 1998. С. 63
217. С.З.Роговина, Г.А.Вихорева. В кн. *Полимеры и композиты*. ИХВ РАН, Москва, 2001. С. 47
218. С.З.Роговина. Автореф. дис. д-ра. хим. наук. Ин-т синтез. полимер. матер. РАН, Москва, 2003
219. Н.А.Аксенова, С.З.Роговина, А.А.Жаров, А.Б.Соловьева. В кн. *Полимеры-2003*. ИХФ РАН, Черноголовка, 2003. С. 3
220. Т.А.Акопова, Л.В.Владимиров, А.Н.Зеленецкий, А.Н.Озерин, М.Д.Сизова, Е.Л.Могилевская, С.Н.Зеленецкий. В кн. *3-я Всероссийская каргинская конференция «Полимеры — 2004»*. Т. 2. Изд-во МГУ, Москва, 2004. С. 85
221. А.Г.Чернышенко, Т.А.Акопова, Е.Л.Могилевская, С.Н.Зеленецкий, Г.А.Вихорева, А.Н.Зеленецкий. *Хим. технол.*, 20 (2006)
222. А.Н.Озерин, А.Н.Зеленецкий, Т.А.Акопова, О.Б.Павлова-Вережкина, Л.А.Озерина, Н.М.Суринов, А.С.Кечежян. *Высокомолекулярные соединения*, **48**, 983 (2006)
223. Е.С.Метелева, А.В.Душкин, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **15** (2-1), 127 (2007)
224. Т.А.Акопова, А.О.Чернышенко, Л.В.Владимиров, А.А.Кузнецов, А.Н.Зеленецкий. В кн. *4-я Всероссийская каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку»*. Москва, 2007. Т. 2. МГУ, Москва, 2007. С. 21
225. Т.А.Акопова, Е.Л.Могилевская, Л.В.Владимиров, А.Н.Зеленецкий, В.А.Жорин, С.Н.Зеленецкий, А.А.Кузнецов, А.Н.Озерин. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **15** (2-1), 15 (2007)
226. А.В.Душкин, И.Б.Троицкая, В.В.Болдырев, И.А.Григорьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1127 (2005)
227. И.Б.Троицкая, А.В.Душкин, В.В.Болдырев, И.А.Григорьев. В кн. *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья*. Кн. 1. Изд-во Алт. гос. ун-та, Барнаул, 2005. С. 53
228. Пат. 2170582 РФ; *Бюл. изобрет.*, (20), (2001)
229. Б.Н.Зайцев, А.В.Душкин, В.В.Болдырев. В кн. *18-я Российская конференция по электронной микроскопии*. Богородский печатник, Черноголовка, 200. С. 163
230. С.А.Гуськов, А.В.Душкин. *3-я Всероссийская конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии»*. Изд-во Ин-та оптики атмосф. СО РАН, Томск, 2006
231. С.А.Гуськов, А.В.Душкин, В.В.Болдырев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **15** (2-1), 35 (2007)
232. A.Sorrentino, G.Gorrası, M.Tortora, V.Vittoria, U.Costantino, F.Marmottini, F.Padella. *Polymer*, **46**, 1601 (2005)
233. А.Ю.Долгобородов, М.Н.Махов, А.Н.Стрелецкий, И.В.Колбанев, В.Е.Фортов. В кн. *Проблемы энергетических материалов*. Ч. 2. Изд-во РХТУ, Москва, 2005. С. 123
234. А.Ю.Долгобородов, М.Н.Махов, С.Б.Викторов, А.Н.Стрелецкий, И.В.Колбанев, М.Ф.Гоголя, В.Е.Фортов. *Физика экстремальных состояний веществ*. Изд-во ИПХФ РАН, Черноголовка, 2004. С. 82
235. А.Ю.Долгобородов, М.Н.Махов, А.Н.Стрелецкий, И.В.Колбанев, М.Ф.Гоголя, В.Е.Фортов. *Хим. физика*, **23** (9), 85 (2004)
236. А.Ю.Долгобородов, М.Н.Махов, А.Н.Стрелецкий, И.В.Колбанев, М.Ф.Гоголя, В.Е.Фортов. В кн. *13-й Симпозиум по горению и взрыву*. Черноголовка, 2005. Изд-во ИПХФ РАН, Черноголовка, 2005. С. 158
237. Пат. 2281960 РФ; *Бюл. изобрет.*, (23), (2006)
238. А.А.Охлопкова, П.Н.Петрова, С.Н.Попов, Е.Г.Аввакумов. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **12**, 627 (2004)
239. А.А.Охлопкова, С.Н.Попов, С.А.Слепцова, П.Н.Петрова, Е.Г.Аввакумов. *Журн. структ. химии*, **45** (приложение), 172 (2004)
240. *Металлополимерные нанокмпозиты (получение, свойства, применение)*. (Под ред. Н.З.Ляхова). Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2005
241. A.A.Okhlopova, P.N.Petrova, S.N.Popov. In *III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technology»*. (Book of Abstracts). NSU, Novosibirsk, 2009. P. 161
242. *Фундаментальные основы механической активации, механо-синтеза и механохимических технологий*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2009
243. Н.А.Панкрушина, О.И.Ломовский. В кн. *Лесные биологические активные ресурсы (березовый сок, жевательная резинка, эфирные масла, пищевые, технические и лекарственные растения)*. Хабаровск, 2001. С. 125
244. Пат. 2176919 РФ; *Бюл. изобрет.*, (35), (2001)
245. К.Г.Королев, О.И.Ломовский, О.А.Рожанская, В.Г.Васильев. *Химия природ. соединений*, 295 (2003)
246. Пат. 2230749 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), (2004)
247. O.I.Lomovsky, K.G.Korolev. In *The III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technology»*. (Book of Abstracts). NSU, Novosibirsk, 2009. P. 72
248. Пат. 2244426 РФ; *Бюл. изобрет.*, (1), (2005)
249. О.И.Ломовский. *Инж. технол. рабочий*, (9), 7 (2003)
250. Пат. 2247498 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), (2005)
251. O.I.Lomovsky, N.A.Pankrushina, N.A.Tolstikov. In *International Conferences «Medical Raw Materials and Phytopreparations. Medicine and Agriculture»*. (Book of Abstracts). Int. Phytochem., Karaganda, 1999. P. 121
252. K.G.Korolev, O.I.Lomovsky, O.A.Rozhanskaya, V.G.Vasil'ev. *Chem. Nat. Comp.*, **39**, 366 (2003)
253. О.И.Ломовский, А.А.Иванов, О.А.Рожанская, Н.В.Юдина, К.Г.Королев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **12**, 355 (2004)
254. О.А.Рожанская, Н.В.Юдина, О.И.Ломовский, К.Г.Королев. *Химия растит. сырья*, (3), 29 (2003)
255. Пат. 2242445 РФ; *Бюл. изобрет.*, (35), (2004)
256. Н.В.Юдина, А.В.Зверева, О.И.Ломовский. *Химия твердого топлива*, (5), 3 (2002)
257. Н.В.Юдина, А.В.Савельева, А.А.Иванов, Е.И.Короткова, О.И.Ломовский. *Журн. прикл. химии*, **77**, 48 (2004)
258. Пат. 2155191 РФ; *Бюл. изобрет.*, (24), (2000)
259. К.С.Днепровский, А.К.Головко, О.И.Ломовский, В.А.Игошин. *Нефтегаз. технол.*, (6), 22 (2000)
260. К.С.Днепровский, А.К.Головко, О.И.Ломовский, В.А.Игошин, Е.В.Иванова, Г.С.Певнева. В кн. *Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия)*. Якут. фил. изд-ва СО РАН, Якутск, 2001. С. 63
261. К.С.Днепровский. Дис. канд. хим. наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск, 2003
262. Л.К.Алтунина, О.И.Ломовский, Е.Г.Ярмухаметова, Л.Д.Тихонова. В кн. *Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа»*. Т. 1. Томск, 2000. С. 552
263. Пат. 2211316 РФ; *Бюл. изобрет.*, (24), (2003)
264. Пат. 2165399 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), (2001)

**MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF ORGANIC COMPOUNDS AND COMPOSITES
WITH THEIR PARTICIPATION****N.Z.Lyakhov, T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, I.A.Vorsina***Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry**Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**18, Ul. Kutateladze, 630128 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)217-0504*

The results of experimental studies in the mechanochemical synthesis of organic compounds and composites with their participation published during the last 15 yrs are described systematically. The key reactions of organic compounds are considered: synthesis of the salts of organic acids and acylation, exchange, dehalogenation, esterification, hydrometallation and other reactions. Primary attention is devoted to systems and compounds that cannot be obtained by traditional chemistry.

Bibliography — 264 references.

Received 24th August 2009