

На правах рукописи

**Тупиков Антон Сергеевич**

**Дикетосодержащие олигофосфазены и  
комплексообразующие полиимины на их  
основе**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения  
02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2019 год**

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Научный  
руководитель:**

кандидат химических наук, доцент

**Чистяков Евгений Михайлович**

доцент кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева;

**Научный  
консультант:**

доктор химических наук, доцент

**Филатов Сергей Николаевич**

профессор кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Официальные  
оппоненты:**

доктор химических наук

**Хотина Ирина Анатольевна**

главный научный сотрудник института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук

кандидат химических наук

**Скоротецкий Максим Сергеевич**

младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова

**Ведущая  
организация:**

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»

Защита состоится «28» августа 2019 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204. 01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд.443 .

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В

**Актуальность работы** Полиимины, как полимеры с сильно конъюгированными цепями, представляют большой научный интерес, а также являются перспективными материалами для широкого спектра применений, например в электронике, оптоэлектронике и фотонике. Введением в состав таких полимеров звеньев, склонных к координированию ионов различных металлов получены высокомолекулярные металлокомплексные соединения, которые используют, например, в качестве катализаторов или носителей люминофоров в светоизлучающих устройствах. В качестве модифицирующих звеньев указанных полииминов могут выступать арилоксифосфазены, содержащие в своём составе комплексообразующие  $\beta$ -дикето-группы – хорошо известные хелатирующие лиганды, которые, благодаря своей полифункциональности в реакциях поликонденсации с диаминами способны образовывать полиимины. Фосфазеновая составляющая синтезированных полииминов придает последним повышенные химическую и термостойкость, а так же биоинертность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения №14.574.21.0171 уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0171.

**Целью** диссертации является синтез новых  $\beta$ -дикето-содержащих арилоксифосфазенов, полииминов на их основе, а так же изучение комплексообразующих свойств последних. Для реализации этой цели в рамках работы решали следующие конкретные задачи:

-разработка методов синтеза новых дикетосодержащих мономеров на основе промышленно доступных органических соединений и гексахлорциклотрифосфазена;

-синтез полимеров реакцией полученных мономеров с органическими и кремнийорганическими диаминами и исследование свойств образующихся фосфазенсодержащих полииминов;

-оценка комплексообразующей способности синтезированных полимеров.

### **Научная новизна**

- синтезировано и охарактеризовано три неописанных ранее арилоксифосфазена с  $\beta$ -дикето-группами;

- на основе синтезированных  $\beta$ -дикетосодержащих фосфазенов получены полиимины с повышенными адгезией к аппретированным поверхностям, гидрофобностью, термическими, а так же люминесцентными свойствами;

-изучено влияние фосфазенового кольца, а так же положения функциональных групп в ароматических заместителях при атоме фосфора, на образование продуктов реакции конденсации сложноэфирных или кето- групп арилоксифосфазена с кетонами или сложными эфирами соответственно (конденсация Кляйзена).

### **Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации**

На основе  $\beta$ -дикетосодержащих арилоксифосфазенов получены новые полиимины, способные координировать ионы различных металлов, ведением в состав которых ионов европия синтезированы металлсодержащие полимеры, с сильным поглощением в дальней УФ-области спектра и интенсивным излучением в красной области, что делает их хорошими индикаторами жесткого УФ-излучения. Высокая термостойкость в совокупности с люминесцентными свойствами указанных металлокомплексных полимеров позволит использовать их в качестве носителей люминофоров в светоизлучающих устройствах.

Установлено отклонение реакции  $\beta$ -дикетосодержащих соединений с диаминами классической теории трехмерной поликонденсации Флори.

**Методы исследования.** В работе использованы следующие основные методы исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК, определение гидрофобности измерением краевых углов смачивания, определение адгезионной прочности методом решетчатых надрезов, спектрофлуориметрия.

### **Положения, выносимые на защиту**

- синтез новых функциональных арилоксифосфазенов, содержащих  $\beta$ -дикето-группы;
- влияние природы и положения функциональных групп (сложноэфирных и кето- групп) в ароматических кольцах арилоксициклотрифосфазенах на продукты реакции при конденсации Кляйзена;

- закономерности синтеза новых полииминов поликонденсацией  $\beta$ -дикетосодержащих арилоксифосфазенов с органическими и кремнийорганическими диаминами;
- результаты исследования люминесцентных свойств европиевых металлокомплексов на основе синтезированных полииминов.

**Личный вклад автора.** Автором проведен анализ научной литературы, осуществлены синтез и исследование функциональных арилоксифосфазенов, полимеров и металлокомплексов на их основе, проведены обработка, анализ и обсуждение полученных результатов.

**Апробация работы** Результаты работы были представлены на: Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2015); Международной конференции-школе по химии и физико-химии олигомеров (Волгоград, 2015); V международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); X конкурсе проектов молодых ученых (Москва, РХТУ, 2016); 16<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geosconference SGEM 2016 (16-я международная мультидисциплинарная геоконференция SGEM 2016, Албена, Болгария, 2016).

**Публикации** По результатам диссертации опубликовано 12 научных статей, из них 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ, отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе международных.

**Структура и объем работы** Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 37 рисунков, 2 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературных источников, содержащего 165 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, а так же сформулированы её цели и задачи, изложены основные направления исследований.

**В литературном обзоре** проанализированы литературные источники, посвященные полииминам, фосфазенам и  $\beta$ -дикетонам, изучены характерные

свойства указанных соединений, а так же возможности получения полииминов с улучшенным комплексом физико-химических характеристик

**В экспериментальной части** приведены характеристики исходных веществ и способы их очистки, даны основные методики синтеза функциональных арилоксифосфазенов, а так же полимеров и металлокомплексных соединений на их основе, способы их выделения, очистки и анализа.

**В обсуждении результатов** сопоставлены различные подходы к синтезу функциональных арилоксифосфазенов, содержащих  $\beta$ -дикето-группы, а также полииминов и металлокомплексных соединений на их основе. Приведены результаты исследований свойств полученных соединений.

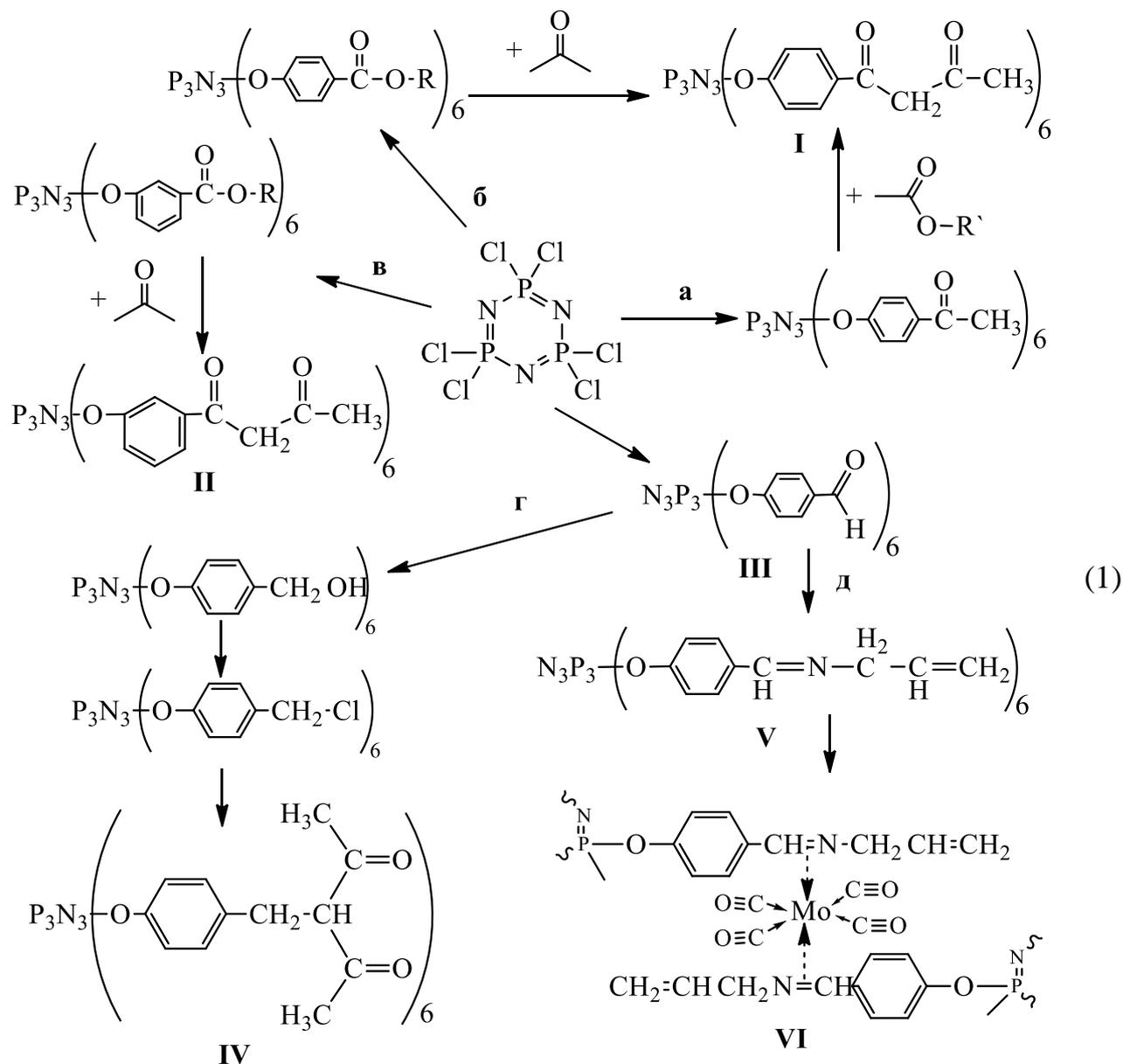
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Получение арилоксифосфазенов, содержащих функциональные комплексообразующие группы.

Совокупность всех путей синтеза комплексообразующих мономеров представлена на общей схеме (1). Функциональные арилоксифосфазены, содержащие  $\beta$ -дикето-группы, получали двумя путями – реакцией Кляйзена с участием сложноэфирных и кето-групп ароматических заместителей фосфазена (1а, 1б и 1в)(соединения **I** и **II**) и последовательными превращениями функциональных групп ароматических заместителей при атоме фосфора с последующем присоединением ацетилацетона к арилоксифосфазену (1г). Кроме того, на основе гексаформилфеноксиклотрифосфазена (**III**), используемого в качестве прекурсора для синтеза соединения **IV**, был получен арилоксифосфазен, содержащий азометиновые группы (**V**) (схема 1д), а так же металлокомплексное соединение на его основе (**VI**).

Синтетический путь  $\beta$ -дикетонов на основе кетосодержащих арилоксифосфазенов (схема 1а) представляется менее эффективным из-за склонности кетонов к альдольной конденсации, что приводит к образованию трехмерного цикломатричного полимера. Это было показано на примере конденсации гекса-пара-ацетофеноксиклотрифосфазена с этилацетатом в присутствии различных оснований (схема 2а). Во всех случаях, образовывался нерастворимый продукт, который, по данным твердотельной ЯМР-спектроскопии, помимо сигналов енольной формы дикето-групп, содержит сигналы продуктов кротоновой конденсации ацетофенокси-групп.

Изменение условий протекания реакции, а именно температуры и времени взаимодействия кето-содержащего реагента с основанием, не влияет на результат синтеза.



где R =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  или  $-\text{C}_4\text{H}_9$  R' =  $-\text{C}_2\text{H}_5$

В то же время, последовательность реакций «б» (схема 1) представляется более эффективной, так как альдольная конденсация кетона не затрагивает фосфазеновое производное. По аналогии с синтезом дикето-фосфазена на основе ацетофенокси- производного был проведен синтез с участием гекса-пара-метилкарбоксифенокси- производного (схема 2б, R =  $-\text{CH}_3$ ). Исследование продуктов реакции посредством MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 1) показало, что помимо целевого продукта I с молекулярной массой M=1197 Да (а так же сигналы с m/z=1220, 1243 и 1260

Да, соответствующие целевому diketону, катионизированному ионами натрия и калия), образуются частично омыленные соединения, содержащие от одной до трёх карбоксильных групп (пики с  $m/z = 1100, 1117, 1140$  и  $1163$ ).

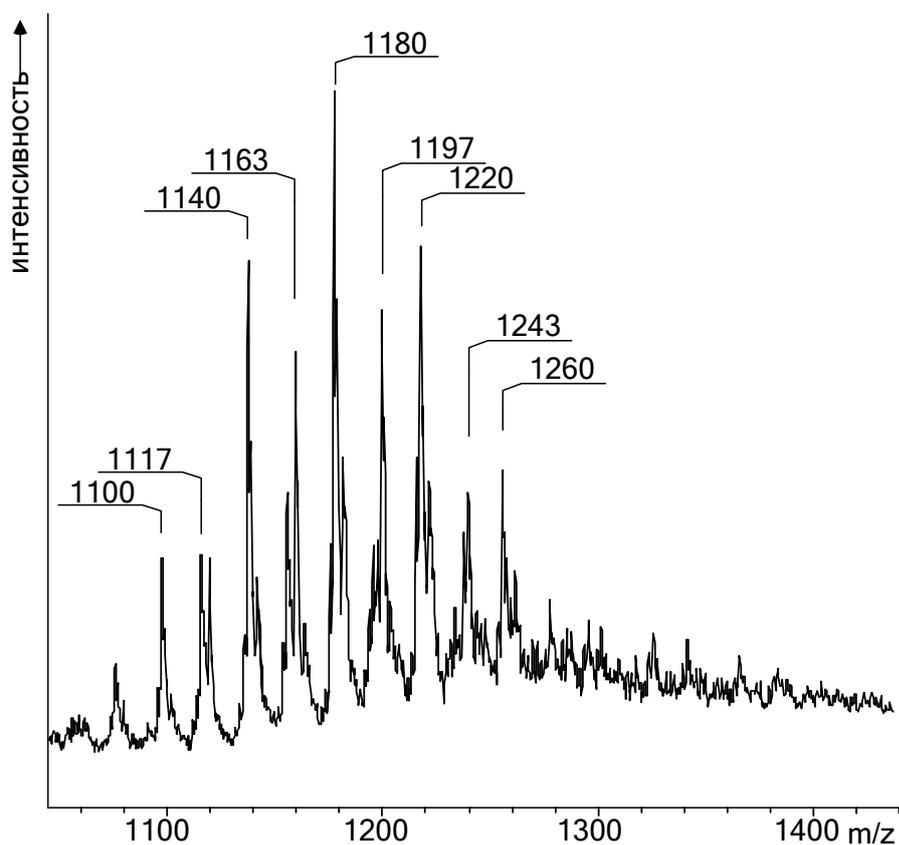
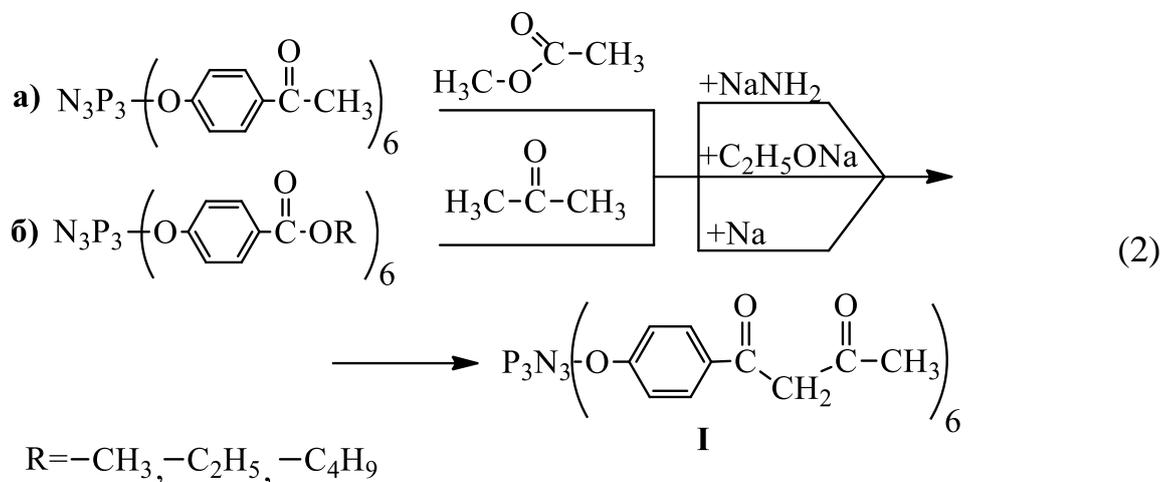


Рисунок 1 – MALDI-TOF – масс-спектр соединения **I**.

Это же подтверждается протонным ЯМР-спектром (рисунок 2). Сопоставлением интегральных интенсивностей сигналов протонов (б) и сигналов протонов ароматического кольца (г) установлено, что содержание diketо-групп в 3 раза меньше теоретического значения. Таким образом,

синтезированное соединение **I** можно описать формулой, представленной на схеме 3.

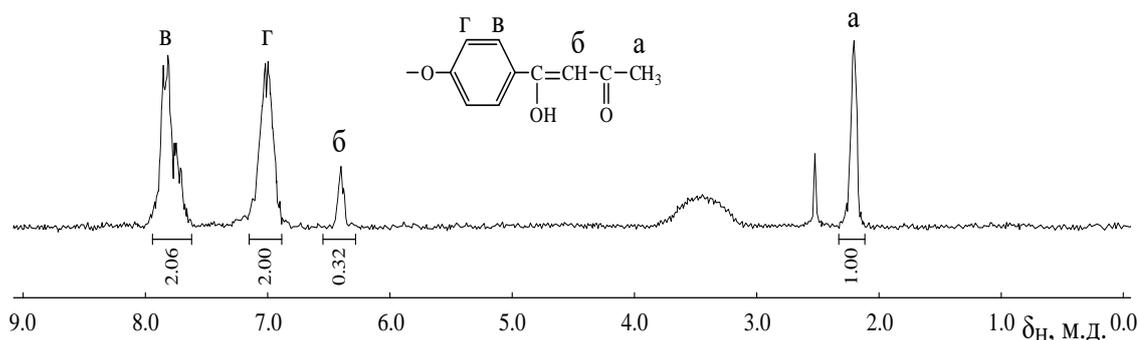
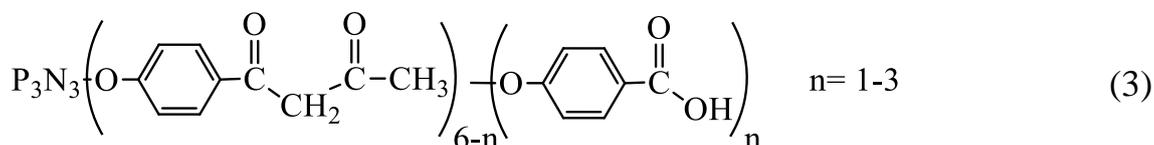
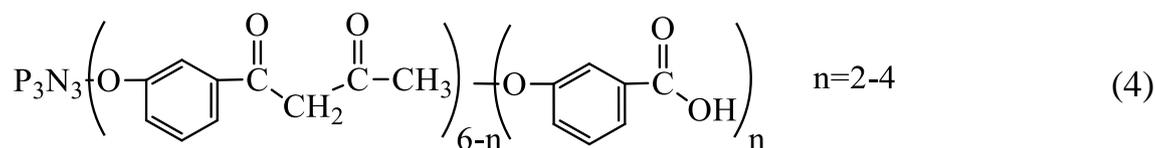


Рисунок 2 – ЯМР-<sup>1</sup>H спектр соединения **I**.



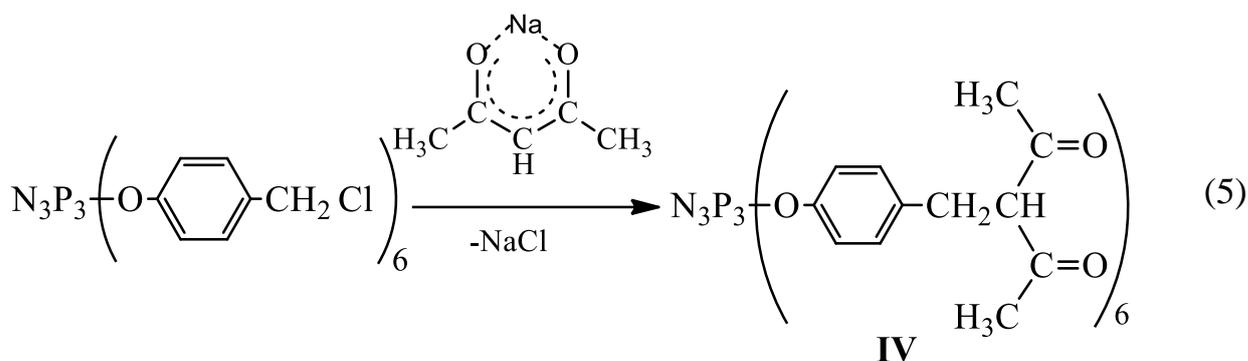
Для выявления причин протекания побочных реакций при конденсации Кляйзена с участием арилоксифосфазенов необходимо принять во внимание равновесный характер реакции и возможность смещения этого равновесия, например, увеличением длины алкильного радикала в исходном сложном эфире. Однако использование вместо гекса-пара-метилкарбоксифеноксифосфазена его аналогов с этильными и бутильными радикалами (схема 2б, R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) не изменило ситуацию – продукт реакции, помимо дикето-групп, содержит, преимущественно, омыленные эфирные группы.

Для исключения влияния донорного эффекта атома кислорода при ароматическом кольце был проведён синтез дикето-фосфазенов на основе мета-гидроксibenзоатных производных циклотрифосфазена (схема 1в), а именно: гекса-мета-метилкарбоксифеноксифосфазена и гекса-мета-этилкарбоксифеноксифосфазена. Конденсация указанных соединений с ацетоном в присутствии амида натрия протекает так же, как и в случае пара-изомера. <sup>13</sup>C ЯМР-спектр соединения **II** показал наличие сигналов как дикето-, так и карбоксильных групп, что свидетельствует о протекании реакции омыления сложноэфирных групп. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов дикетонатных метильных групп к сигналам протонов ароматических колец в 4 раза меньше теоретической. Таким образом, синтезированное соединение **II** можно описать формулой, представленной на схеме 4.



Причиной подобного эффекта, возможно, является влияние фосфазенового цикла. Это подтверждают результаты конденсации Кляйзена с участием метил-4-(бензилокси)бензоата и ацетона, приводящей к образованию целевого дикетона с достаточно высоким выходом и отсутствием побочного продукта 4-(бензилокси)бензойной кислоты.

Синтетические пути **1a**, **1б** и **1в** не показали удовлетворительных результатов из-за полифункциональности используемых соединений, приводящей, в совокупности с протеканием побочных реакций, к образованию соединений с различными функциональными группами. Поэтому был выбран альтернативный способ синтеза дикетосодержащих арилоксифосфазенов взаимодействием  $\beta$ -дикетонов с алкилгалогенидами. Присоединение  $\beta$ -дикетона к арилоксифосфазену осуществляли реакцией солевой формы первого с бензилхлоридными группами второго. Для этого была проведена цепочка превращений функциональных групп соединения **III** (схема 1г) с образованием хлорбензильного производного, взаимодействием которого с натриевой солью ацетилацетона был синтезирован дикетосодержащий арилоксифосфазен **IV** (схема 5).



Структура соединения **IV** подтверждена  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопией. По  $^1\text{H}$  ЯМР-спектру соединения **IV** установлено, что при синтезе в среде ДМСО реакция протекает не полностью, о чем свидетельствует наличие сигнала метильной группы хлорбензильного производного, отсутствующего на спектре продукта, полученного в среде ДМФА.

На MALDI-TOF масс-спектрометре (рис. 3) наблюдается пик с  $m/z=1365$ , соответствующий соединению **IV**. Сигнал ( $m/z=1389$ ) относится к соединению **IV** сольватированному катион натрия, а сигналы  $m/z=1266$  и

$m/z=1166$  относятся продуктам фрагментации с отщепленными одной и двумя дикето-группами соответственно.

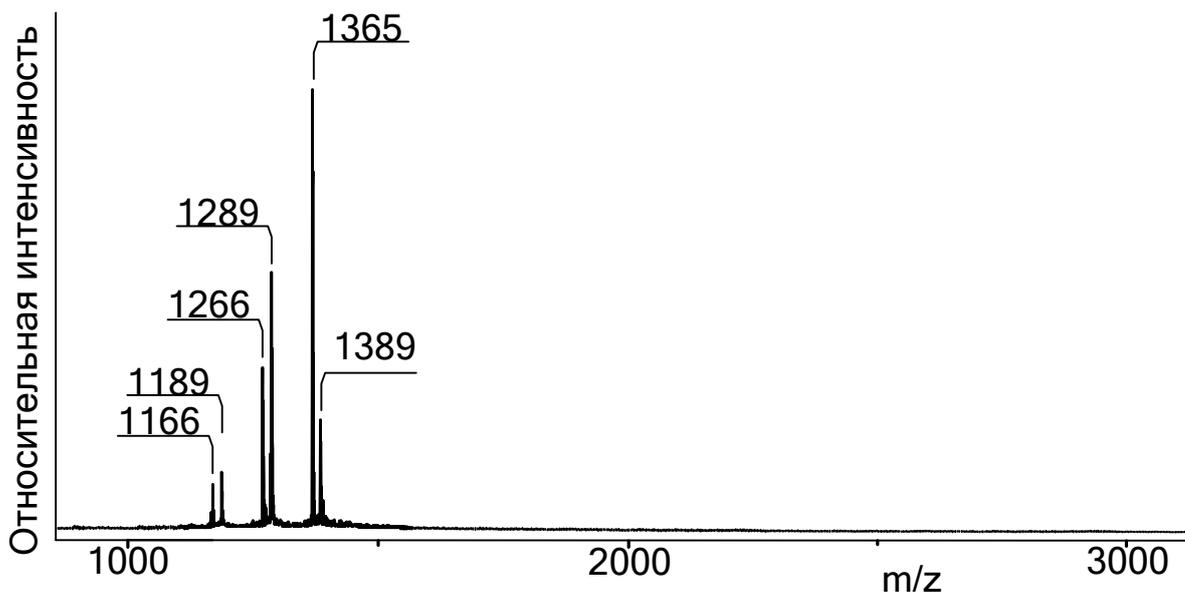


Рисунок 3 - MALDI-TOF масс-спектр соединения IV.

Взаимодействием соединения III с аллиламином было получено комплексообразующее соединение – гекса-4-((аллилимино)метил)-феноксциклотрифосфазен (V), а так же его комплекс с карбонил молибдена (VI) (схема 1д). Первоначальное предположение о протекании орто-металлирования соединения V не подтвердилось, комплексообразование протекает межмолекулярно. Такое металлокомплексное соединение может выступать как часть иницирующей системы «трихлорорганическое соединение – карбонил металла» для полимеризации виниловых мономеров.

## 2. Комплексообразующие фосфазенсодержащие полиимины на основе дикетофосфазенов.

Взаимодействием равномольных количеств соединения IV с различными диаминами, такими как  $\alpha$ - $\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан (VII),  $\alpha$ - $\omega$ -бис(3-аминопропил)диметилдисилоксан (VIII) гексаметилендиамин (IX), метафенилендиамин (X), а так же моноамином – триэтоксисилилпропиламином (АГМ-9) (XI) с последующей гидролитической поликонденсацией образующегося продукта, были получены полиимины (полимеры 1, 2, 3, 4, 5 соответственно) – схема 6.



пределах 320-340°C, за исключением полиимина **1** ( $T_c=110^\circ\text{C}$ ). Это связано с высокой гибкостью цепи используемого силиконового диаминна **VII**, облегчающего подвижность объемных фосфазеновых фрагментов.

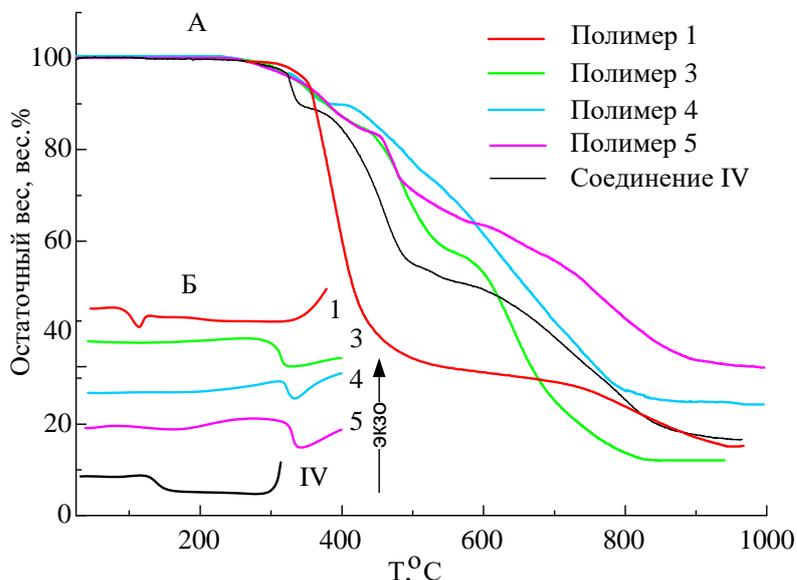
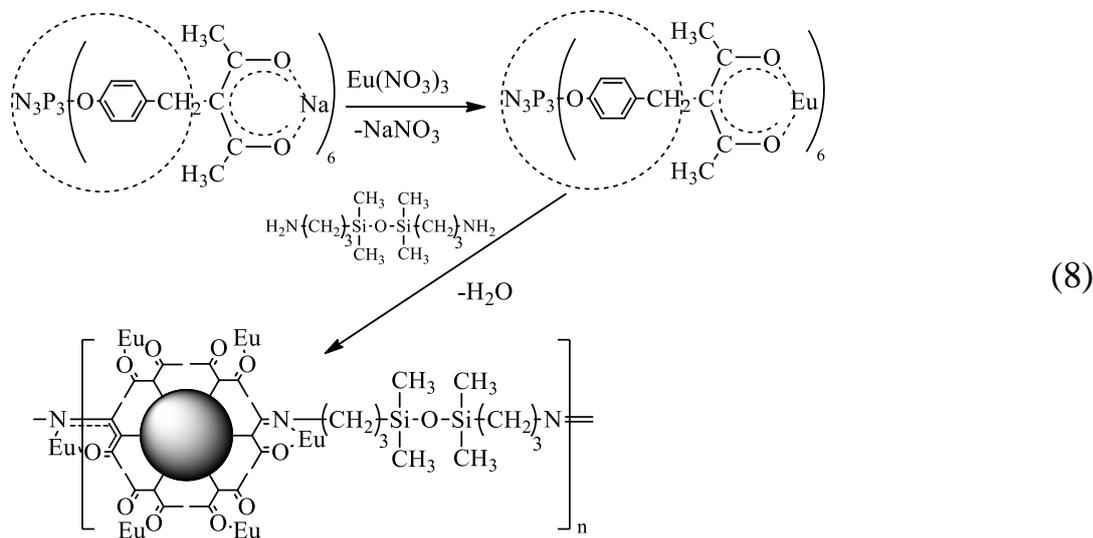


Рисунок 5 – Кривые ТГА (А) и ДСК (Б) полученных полимеров и соединения IV.

Для получения полииминов, содержащих координированные ионы европия, на основе соединения **IV** был получен хелатный комплекс с  $\text{Eu}^{3+}$ , который в дальнейшем подвергали взаимодействию с кремнийорганическим диамином (схема 8).



Исследование процесса образования гелей полииминов осуществляли вискозиметрическим методом на примере соединения **IV**, его европиевого комплекса и гексаметилендиамина. Для этого готовили растворы различной концентрации компонентов в ДМФА. Установлено, что нарастание вязкости происходит быстрее с увеличением концентрации мономеров (рис. 6) и повышением температуры реакции (рис. 7) и замедляется в случае использования европиевого комплекса вместо соединения **IV** (рис. 7).

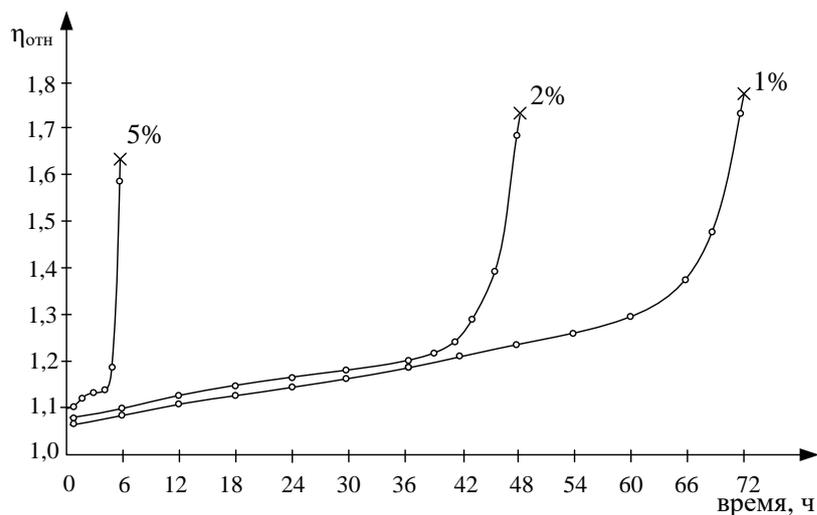


Рисунок 6 – изменение во времени относительной вязкости растворов равномольной смеси соединения **IV** с ГМДА в ДМФА при разных концентрациях,  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

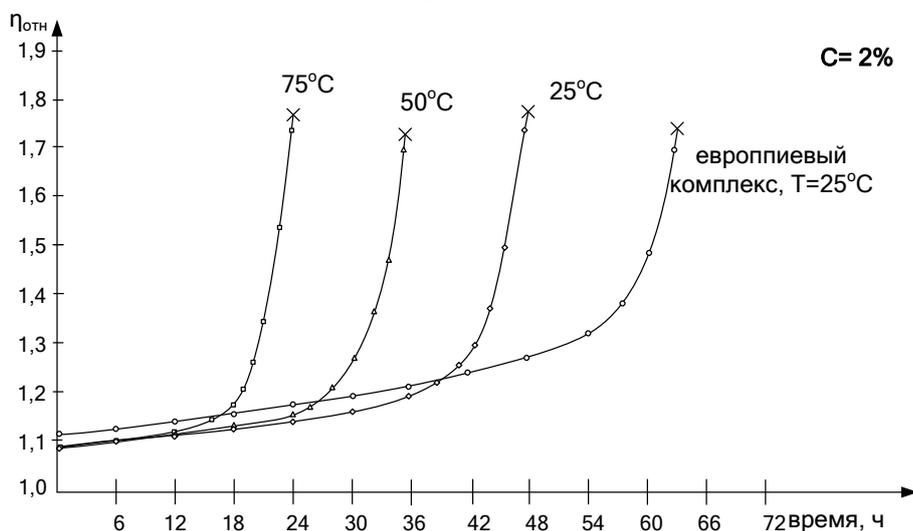


Рисунок 7 – изменение во времени относительной вязкости растворов равномольной смеси соединения **IV** или его европиевого комплекса с ГМДА в ДМФА с концентрацией 2% при разных температурах.

Адгезия полученных полимеров и полимерного комплекса с европием к стеклу, была определена методом решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ 15140-78 (таблица 2). Наилучшие показатели продемонстрировали полимеры 1 и 5, это обусловлено, в случае первого, гибкостью цепей макромолекул, в случае второго – взаимодействием силанольных групп со стеклом.

Для определения гидрофобности указанных соединений были измерены краевые углы смачивания. Наилучшие показатели (таблица 2), так же, как и в случае с адгезией, продемонстрировали полимеры 1 и 5.

Отдельно стоит отметить, что при введении в состав полимера 2 ионов европия были повышены адгезия к аппретированному стеклу и гидрофобность получаемого полимера.

Таблица 2 - результаты измерений гидрофобности и адгезии синтезированных полимеров.

Полимер	Оценка адгезии, ед.	Угол смачивания, град.
1	1	101
2	3	67
3	2	70
4	4	84
5	0	99
2-Eu	2	87

Исследование спектров поглощения и люминесценции полимерного комплекса европия (рис. 8) показало, что поглощение происходит преимущественно в ультрафиолетовой области спектра и достигает максимума при жестком УФ-облучении. Излучение комплекса лежит в очень узкой области спектра и достигает максимума при 612 нм.

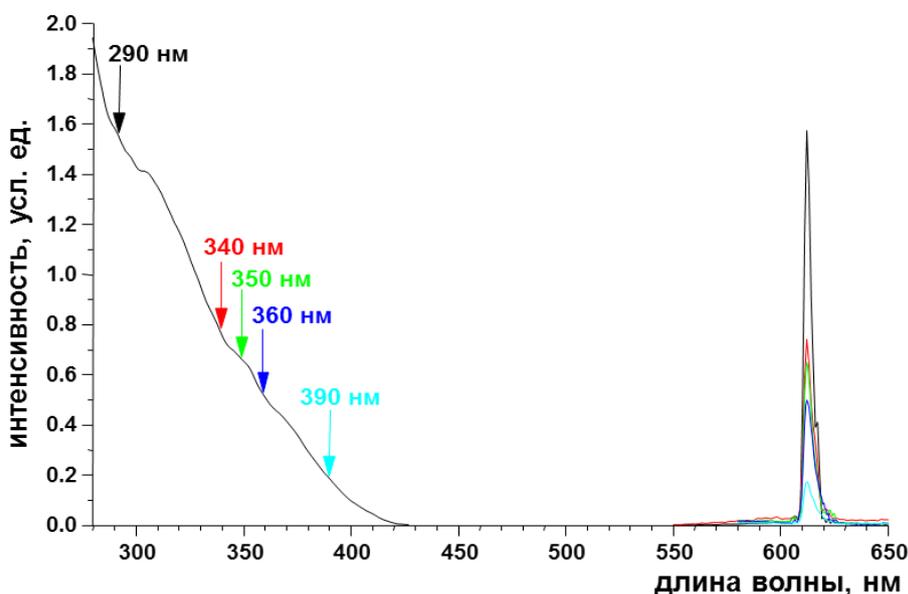


Рисунок 8 - Спектр возбуждения люминесценции (А) при регистрации на длине волны 612 нм и спектры люминесценции (Б) комплекса европия при различных длинах волны возбуждающего света.

Таким образом, можно заключить, что подобный материал может быть использован в качестве индикатора жесткого УФ-излучения.

## Выводы

1) Синтезированы арилоксифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах различные функциональные группы: ацето-, метилкарбоксо-, этилкарбоксо-, бутилкарбоксо-, формильные, гидроксиметильные, хлорметильные,  $\beta$ -дикето-, а так же

азометиновые производные последних. Поликонденсацией  $\beta$ -дикетопроизводного арилоксифосфазена с диаминами получены новые термостойкие полиимины, способные к комплексообразованию с ионами различных металлов (алюминий, медь, европий). Отмечены люминесцентные свойства фосфазенсодержащих полииминов с европием.

2) Термическая поликонденсация гекса-ацетофеноксиклотрифосфазена в присутствии кислотных катализаторов протекает с образованием дипноновых фрагментов, в то время, как конденсация без катализатора сопровождается тримеризацией ацетильных групп с образованием ароматических колец.

3) Конденсация кето-содержащих арилоксифосфазенов со сложными эфирами (Кляйзена) сопровождается межмолекулярной конденсацией кето-групп, что приводит к образованию сшитых нерастворимых продуктов.

4) Конденсация кетонов с арилоксифосфазенами, содержащими сложноэфирные группы, сопровождается частичным омылением функциональных групп последних, независимо от положения функциональной группы в ароматическом кольце.

5) Показано, что наиболее эффективным способом получения арилоксифосфазенов содержащих бета-дикето-группы является последовательное превращение функциональных формильных групп содержащихся в ароматических радикалах вначале в гидроксиметильные, затем в хлорметильные и дальнейшем замещением атомов хлора бета-дикетонатом натрия.

6) Обнаружено, что адгезия к аппретированному стеклу и гидрофобность полученных полииминов значительно зависят от используемого в реакции диамина.

7) Обнаружено, что полиимины, содержащие в своем составе координированные ионы европия, обладают интенсивной люминесценцией, характеризующейся поглощением в дальней ультрафиолетовой и излучением в красной области спектра, что делает эти полимеры хорошими индикаторами жесткого ультрафиолетового излучения.

#### **Список работ, опубликованных по материалам диссертации:**

А) статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК и индексируемых в международной базе данных:

1. Киреев В.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Панфилова Д.В., Четверикова А.И. Полимерные стоматологические композиции, модифицированные метакрилаткарбоксифосфазенами // Журнал прикладной химии. 2015, Т.88, №5, С.826–830 (Scopus, Web of Science).

2. Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Панфилова Д.В., Бузин М.И. Evaluation of thermal properties of carboxy-phenoхусcyclotriphoѕphazenes // 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016, V.1, –2016, Albena, Bulgaria, pp. 103–109. (Web of Science)
3. Никовский И.А., Тупиков А.С., Чистяков Е.М. Фосфазенсодержащие лиганды и комплексы на их основе // Журнал общей химии. 2018. № 3. С.447-467. (Scopus, Web of Science)
4. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. Т.9. С.34-42. (CAS)
5. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. Т.10. С.32-38. (CAS)
6. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Борисов Р. С., Бузин М.И. Preparation of films based on  $\beta$ -diketophosphazene and different amines and study their properties // Materials Chemistry and Physics. 2019. V.223. P.353-359. (Scopus, Web of Science)
7. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Бузин М.И., Аксёнов С.М. Thermal polycondensation of hexakis(p-acetylphenoхус)cyclotriphoѕphazene // Mendeleev Communications. 2019. V. 29. P. 99-101. (Scopus, Web of Science)

Б) другие издания

8. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез бета-дикетона на основе гекса-пара-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т.26. №4(133). С.114-117.
9. Юдаев П.А., Хуказова О.С., Тупиков А.С., Филатов С.Н. Синтез фосфазенсодержащих акриловых полимеров // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. №10(179). С.103-105.
10. Ражева Т.М., Никовский И.А., Тупиков А.С., Чистяков Е.М. Получение гекса-п-ацетофеноксциклотрифосфазена и  $\beta$ -дикетона на его основе // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. №10(179). С.82-84.
11. Эрькина М.А., Никовский И.А., Тупиков А.С., Поляков В.А. Получение фосфазен-содержащего пластификатора полимерных материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31. №11(192). С.149-151.
12. Хуказова О.С., Юдаев П.А., Тупиков А.С., Филатов С.Н. Синтез гекса-4,4,4,2 – тетрахлорбутоксциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31. №11(192). С.135-136.

13. Колпинская Н.А., Карнаух К.М., Тупиков А.С. Синтез азометинсодержащего арилоксифосфазена на основе параформилфеноксиклотрифосфазена и аллиламина // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т.32. №6. С.62-64.

В) патенты РФ

14. Киреев В.В., Филатов С. Н., Тупиков А.С., Юдаев П.А. Способ получения аминосодержащих производных циклофосфазенов. Патент РФ № 2665057 от 27.12.2017

15. Киреев В.В., Панфилова Д.В., Тупиков А.С. Способ получения 4-аллил-2-метоксифеноксифтор-циклофосфазенов. Патент РФ № 2667910 от 05.06.2018

Г) материалы конференций

16. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С. Новые наноразмерные дикетосодержащие лиганды на основе циклофосфазенов // Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». тез. докл., М. 2015. С.211-212.

17. Панфилова Д.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // Олигомеры 2015: V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2015. С.242.

18. Никовский И.А., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификаторы полимерных материалов на основе дикетосодержащих циклофосфазенов / V международная конференция-школа по химической технологии ХТ' 16. тез.докл. Волгоград, 2016. Т.1, С.512-513.

19. Никовский И.А., Тупиков А.С., Сейткасымова А.А. Разработка новых люминесцентных металлокомплексов на основе фосфазенсодержащего β-дикетона // X Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С.66-67.

20. Тупиков А.С., Чистяков Е.М. Термостойкие люминесцентные плёнки для оптоэлектроники / V международная научно-практическая конференция «прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». тез.докл. Минск, 2019, С. 106-108.