

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
элементорганических 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 β -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 β -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 β -дикето-группами;

- на основе синтезированных β -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 β -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 β -дикетосодержащих соединений с диаминами классической теории трехмерной поликонденсации Флори.

Методы исследования. В работе использованы следующие основные методы исследования: ^1H , ^{13}C и ^{31}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 β -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 β-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); 16th 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 β-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 β -дикето-группы, а также полииминов и металлокомплексных соединений на их основе. Приведены результаты исследований свойств полученных соединений.

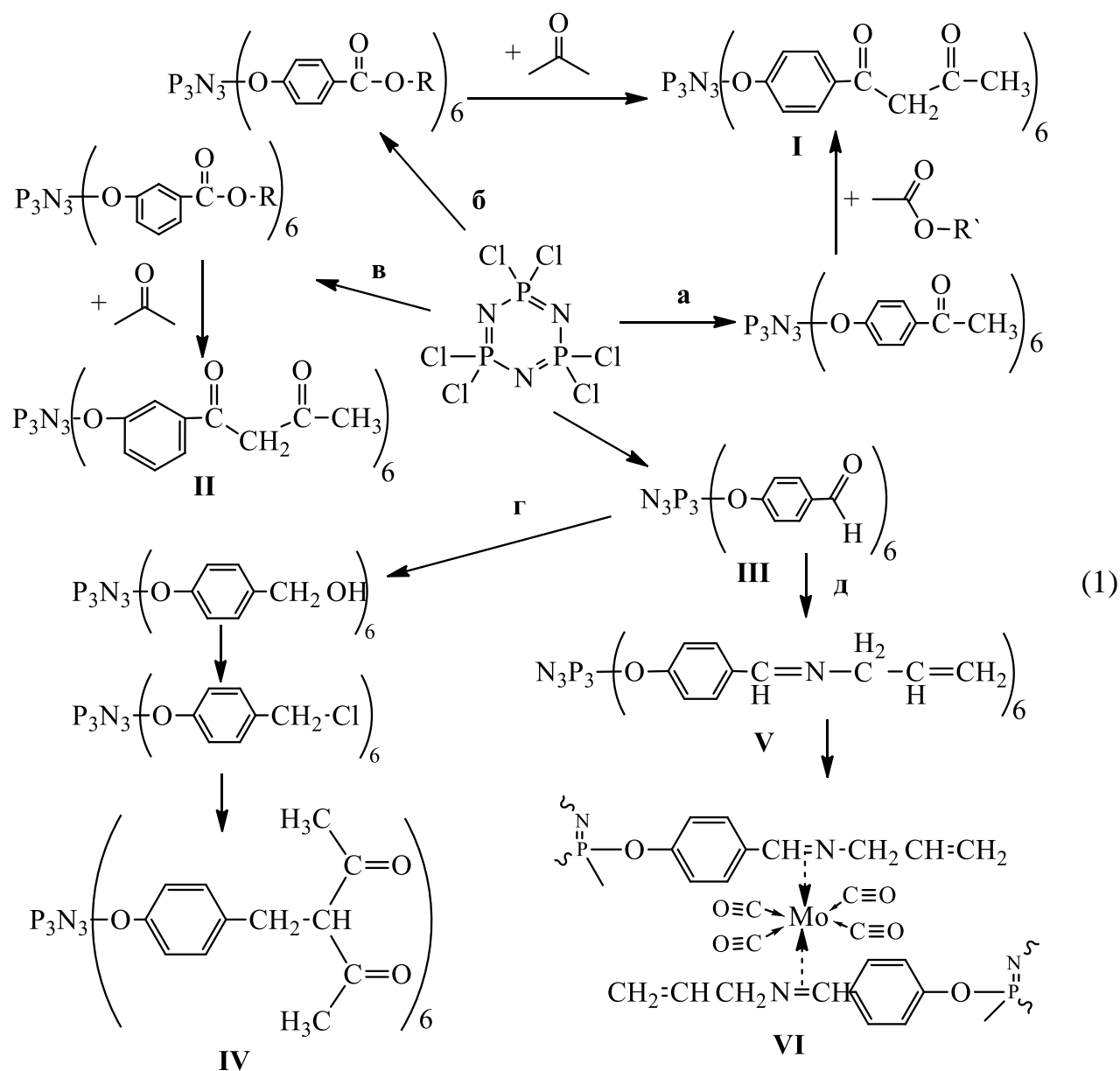
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Получение арилоксифосфазенов, содержащих функциональные комплексообразующие группы.

Совокупность всех путей синтеза комплексообразующих мономеров представлена на общей схеме (1). Функциональные арилоксифосфазены, содержащие β -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 β -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-метилкарбоксифеноксифосфазена (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 дикетону, 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).

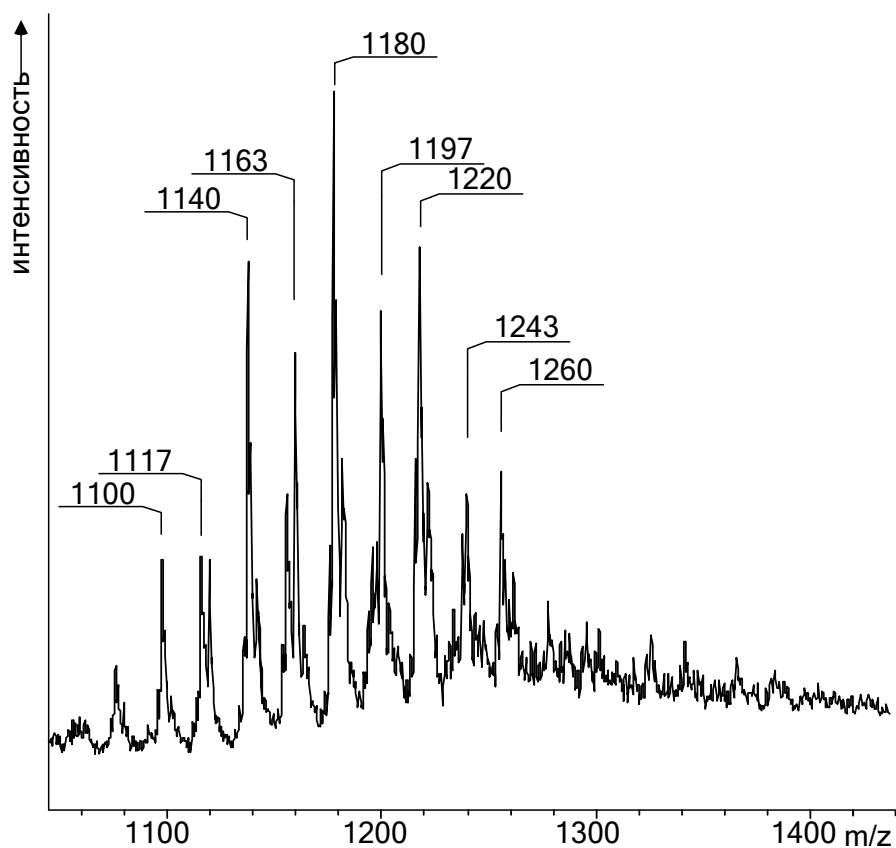
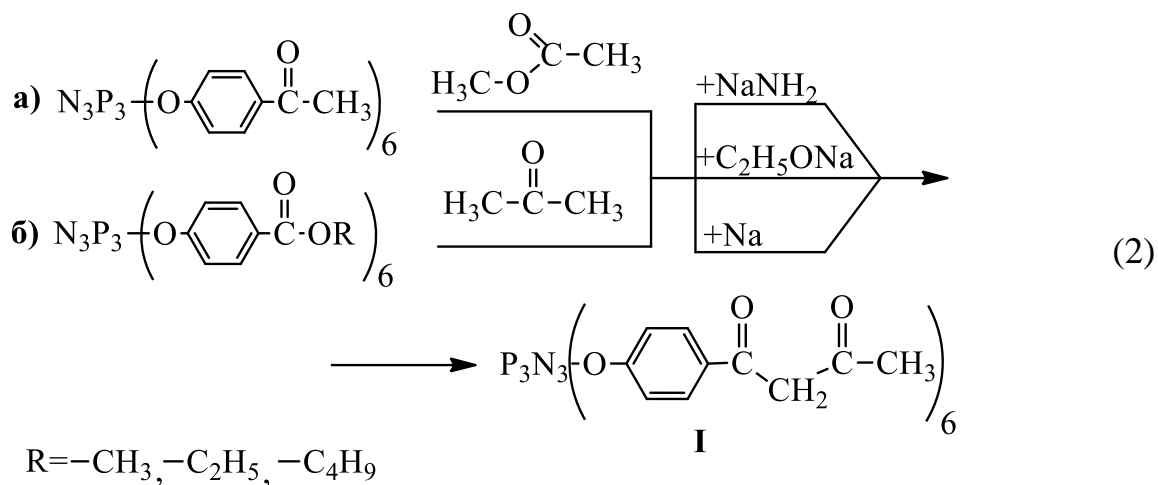


Рисунок 1 – MALDI-TOF – масс-спектр соединения **I**.

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

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

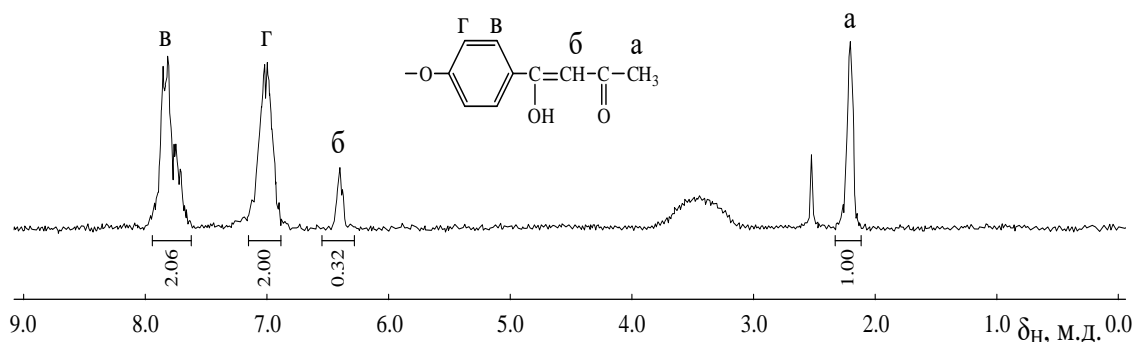
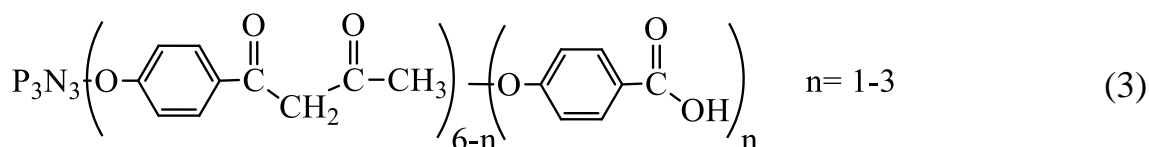
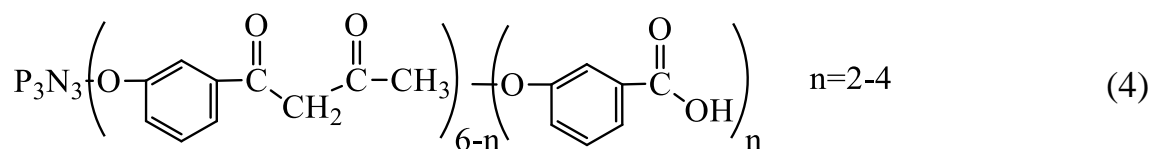


Рисунок 2 – ЯМР-¹H спектр соединения **I**.



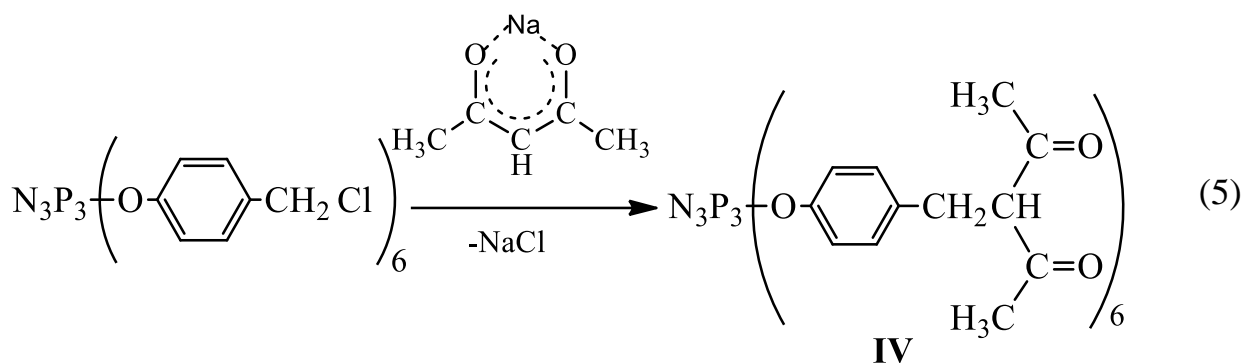
Для выявления причин протекания побочных реакций при конденсации Кляйзена с участием арилоксифосфазенов необходимо принять во внимание равновесный характер реакции и возможность смещения этого равновесия, например, увеличением длины алкильного радикала в исходном сложном эфире. Однако использование вместо гекса-пара-метилкарбоксифеноксифосфазена его аналогов с этильными и бутильными радикалами (схема 2б, R= -C₂H₅, -C₄H₉) 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. ¹³C 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 β-дикетонатов с алкилгалогенидами. Присоединение β-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 ¹H и ³¹P ЯМР спектроскопией. По ¹H 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.

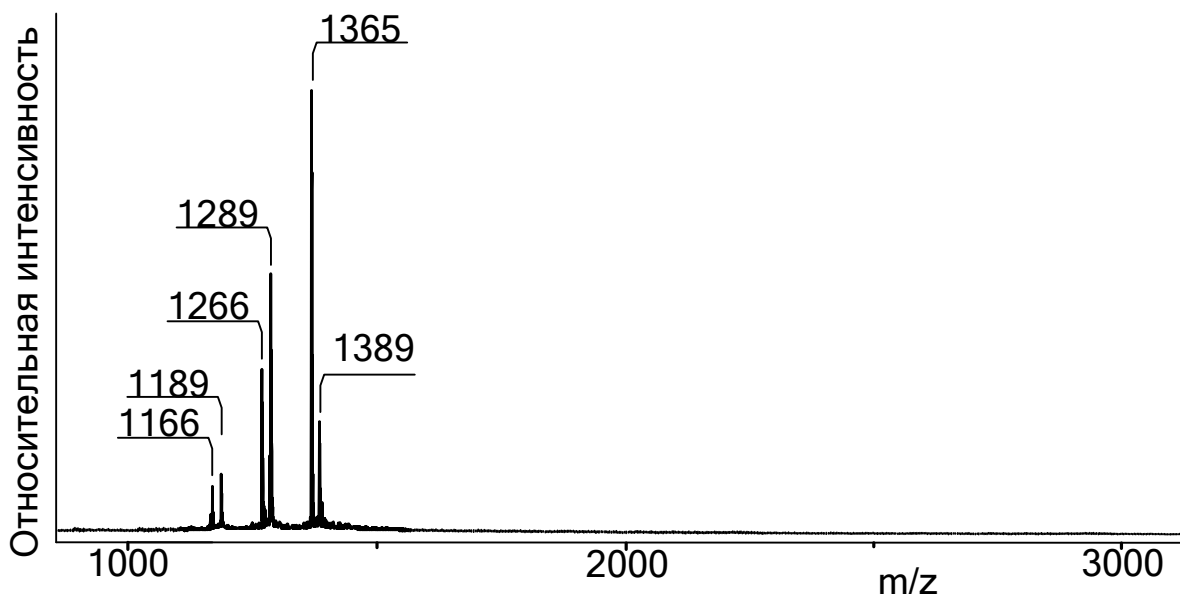
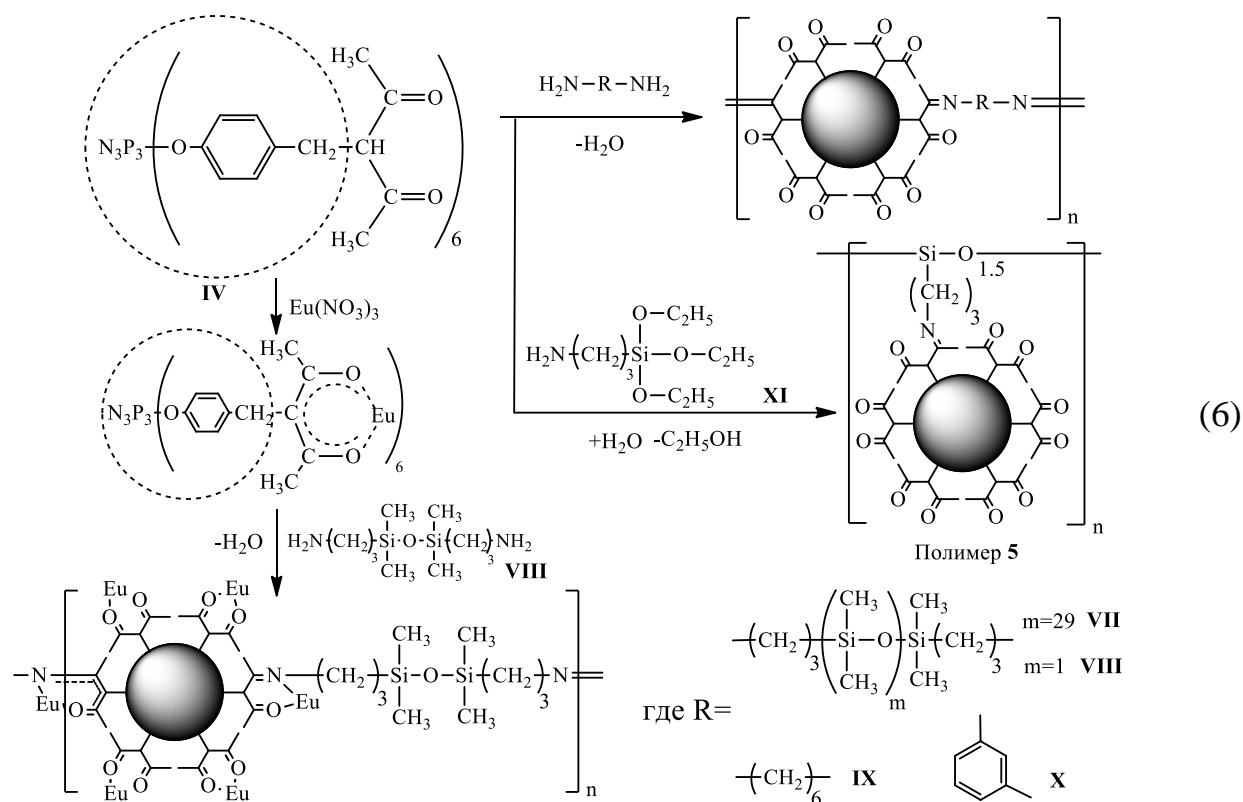


Рисунок 3 - MALDI-TOF масс-спектр соединения IV.

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 α - ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан (VII), α - ω -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.



Поликонденсацию проводили в среде хлороформа в присутствии безводного сульфата магния. Реакционную смесь выдерживали в течение 24-168 часов (таблица 1) при комнатной температуре, после чего удаляли осушитель. Далее раствор наносили на целлофановую подложку и испаряли растворитель. В результате образовывались нерастворимые плёнки, способные, тем не менее, к набуханию в ряде растворителей, таких как хлороформ, ацетон и др.

Согласно теории трехмерной поликонденсации Флори, условия образования геля находят по уравнению 7. Поскольку при синтезе полиимина используется шестифункциональный β -дикетофосфазен ($a=6$) и дифункциональный амин ($b=2$), то будет образовываться гель.

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq \frac{x * b}{a} \leq (a-1)(b-1) \quad (7)$$

$$0,2 \leq 0,33 \leq 5$$

Исследование пленок методом ТГА (рисунок 5А) показало, что синтезированные полимеры начинают разлагаться в районе 380°C. Так для полимеров 1, 3, 4 и 5 потеря веса в 5% достигалась при температуре 385, 378, 379 и 380°C соответственно. Из кривых ДСК (рисунок 5Б) следует, что полимеры 1, 3-5 имеют достаточно высокую температуру стеклования в

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.

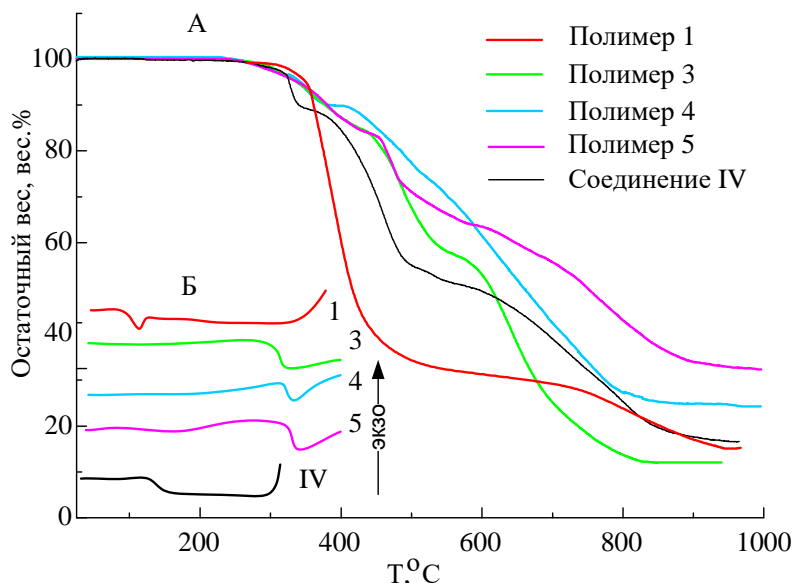
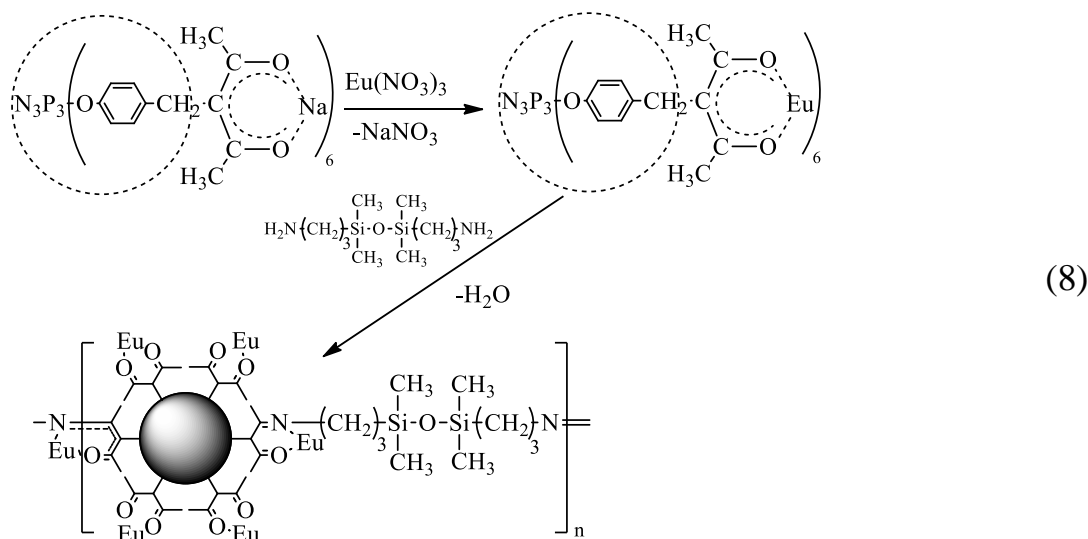


Рисунок 5 – Кривые ТГА (А) и ДСК (Б) полученных полимеров и соединения IV.

Для получения полииминов, содержащих координированные ионы европия, на основе соединения **IV** был получен хелатный комплекс с 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).

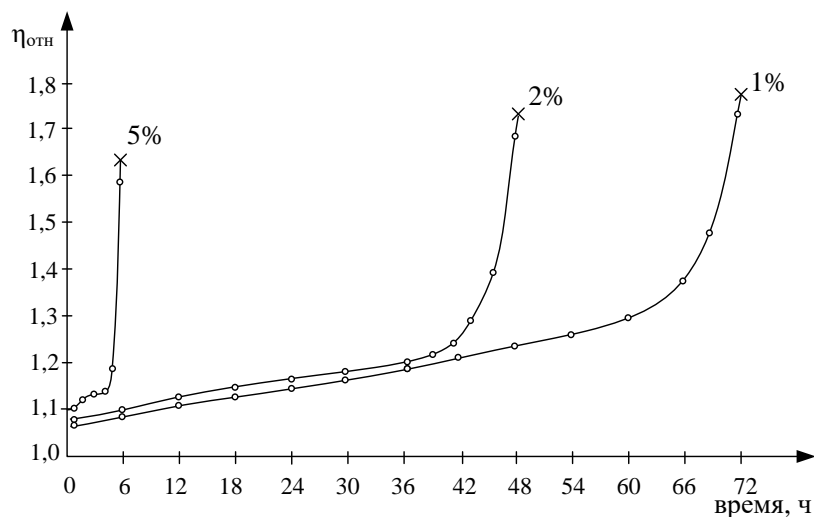


Рисунок 6 – изменение во времени относительной вязкости растворов равномольной смеси соединения **IV** с ГМДА в ДМФА при разных концентрациях, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

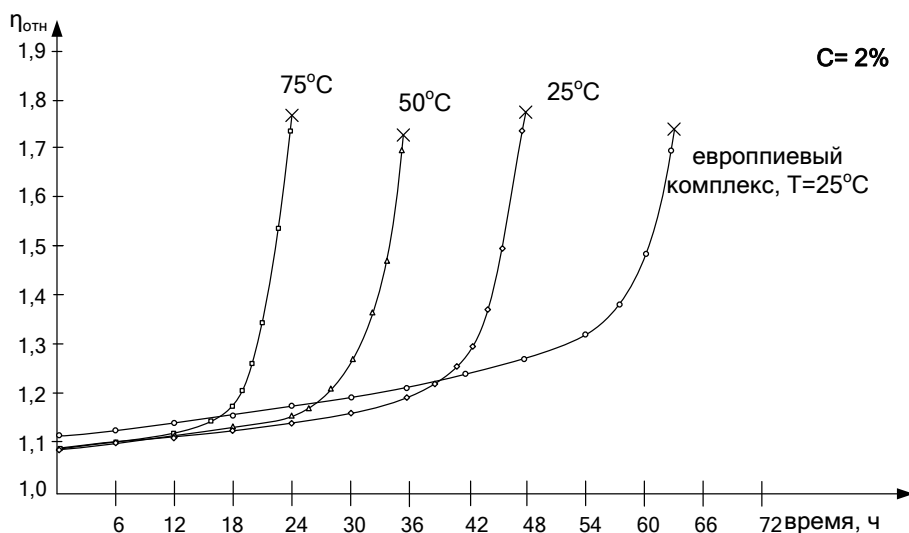


Рисунок 7 – изменение во времени относительной вязкости растворов равномольной смеси соединения **IV** или его европиевого комплекса с ГМДА в ДМФА с концентрацией 2% при разных температурах.

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.

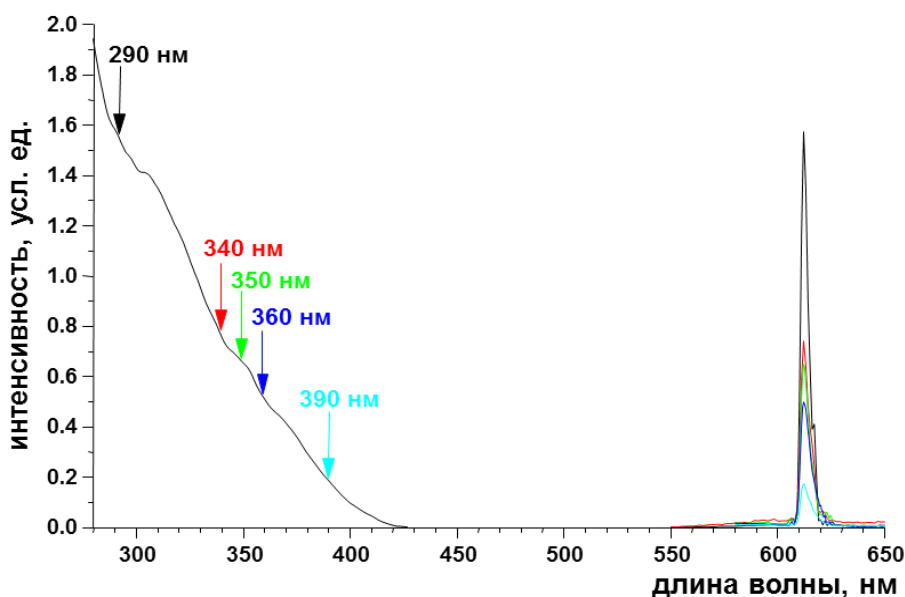


Рисунок 8 - Спектр возбуждения люминесценции (А) при регистрации на длине волны 612 нм и спектры люминесценции (Б) комплекса европия при различных длинах волны возбуждающего света.

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, β -дикето-, а так же

азометиновые производные последних. Поликонденсацией β-дикетопроизводного арилоксифосфазена с диаминами получены новые термостойкие полиимины, способные к комплексообразованию с ионами различных металлов (алюминий, медь, европий). Отмечены люминесцентные свойства фосфазеносодержащих 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-phenoхусcyclotriphosphazenes // 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 β -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)cyclotriphosphazene // 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 β -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 фосфазенсодержащегоβ-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.