

УДК 535.33

Фурер Виктор Львович

доктор химических наук, профессор

E-mail: furer@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Коваленко Валерий Игнатьевич

доктор химических наук, профессор

E-mail: koval@iopc.ru

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Спектроскопическое исследование комплексообразования золота с фосфорсодержащим дендримером

Аннотация

Постановка задачи. Цель работы состояла в том, чтобы путем экспериментального исследования ИК- и КР-спектров и квантово-химических расчетов изучить взаимодействие фосфорного дендримера с золотом. Требовалось объяснить почему стабильные комплексы образуются со связкой $P=N-P=S$, тогда как с изолированной связью $P=S$ этого не происходит.

Результаты. Обнаружено изменение геометрических параметров и делокализация электрического заряда под воздействием золота. Проведена классификация полос в экспериментальных колебательных спектрах дендримера и его комплекса.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что получены и исследованы новые наноматериалы, которые можно применять для создания лакокрасочных материалов, электропроводящей нанокраски, теплоизоляционных материалов, нанобетонов. ВЗМО молекулы дендримера локализован на связке $P=N-P=S$, тогда как НСМО расположен на концевой группе. В связке $P=N-P=S$ происходит заметная делокализация заряда, что приводит к изменению реакционной способности этой группы. Энергия взаимодействия молекул дендримера G'_0 и двух молекул $AuCl$ равна 25,2 эВ. Энергия ионизации и сродство к электрону для $AuCl$ выше, чем для дендримера, поэтому при образовании комплекса эти величины увеличиваются. Химический потенциал и индекс электрофильности в комплексе также увеличивается.

Ключевые слова: дендример, инфракрасные спектры, спектры комбинационного рассеяния света, нормальные колебания, квантовая химия.

Введение

Дендримеры представляют собой модель природных разветвленных структур [1-9]. Благодаря поэтапному синтезу, начинающемуся с ядра дендримера, и последующему увеличению числа повторяющихся звеньев и концевых функциональных групп, макромолекулы имеют строго определенную структуру [1-9].

Металлы могут быть привиты на поверхности или внутри дендримеров, полученные материалы обладают полезными свойствами и могут быть использованы в качестве катализаторов в электрохимии и фотофизике [2, 3]. Особый интерес представляют металлодендримеры на основе комплексов с золотом [2, 3]. Изучена природа взаимодействия ПАМAM-дендримеров с кластерами золота [3]. Однако в целом комплексы дендримеров с золотом изучены недостаточно. Золото может быть введено в ядро или на поверхность фосфорсодержащих дендримеров [2]. Дендримеры, содержащие тысячи атомов золота, были получены и исследованы с помощью электронной микроскопии [1].

Дендроны являются дендримерами с единственной функциональной группой на уровне ядра и могут использоваться для синтеза каскадных структур наиболее причудливой архитектуры [5]. Особый интерес представляют дендроны, содержащие группу $P=N-P=S$, которая наряду с собственной реакционной способностью повышает реакционную способность соседних функциональных групп. Колебательные спектры

фосфорсодержащих дендримеров изучались авторами ранее. Интерпретация спектров проводилась с использованием методов теории функционала плотности (ТФП).

В данной работе целью авторов было изучение комплексов фосфорсодержащего дендримера нулевого поколения, имеющего связку P=N-P=S на уровне ядра и 4 оксибензальдегидные группы на поверхности с золотом. Для решения задачи получены экспериментальные ИК- и КР-спектры и проведены расчеты методом ТФП. Комплексообразование с золотом происходит только по связям P=S в связке P=N-P=S, другие группы P=S в классических дендримерах не способны образовывать комплексы с золотом [1].

Авторы попытались проследить, как изменяется структура дендримера и его колебательные спектры, когда образуется комплекс с золотом. Сравнение энергий комплекса и дендримера позволяет оценить его прочность. Рассчитанные величины длин связей и валентных углов дендримера и его комплекса с золотом сравнивались с экспериментальными данными, полученными рентгеновским методом [2]. Поэтому основная цель данной работы состояла в том, чтобы объяснить наблюдаемые изменения геометрии и электронной структуры дендримера при образовании комплекса с золотом и установить его спектральные характеристики. Это позволяет определять активные центры в молекулах дендримеров для нуклеофильных и электрофильных атак. Расчет зарядов на атомах дендримеров позволяет оценить степень их делокализации при комплексообразовании и установить места, способные притягивать ионы или атомы металлов.

Методика регистрации колебательных спектров дендримера

Разработана методика получения дендримера G_0 и его комплекса с золотом (рис. 1) [2].

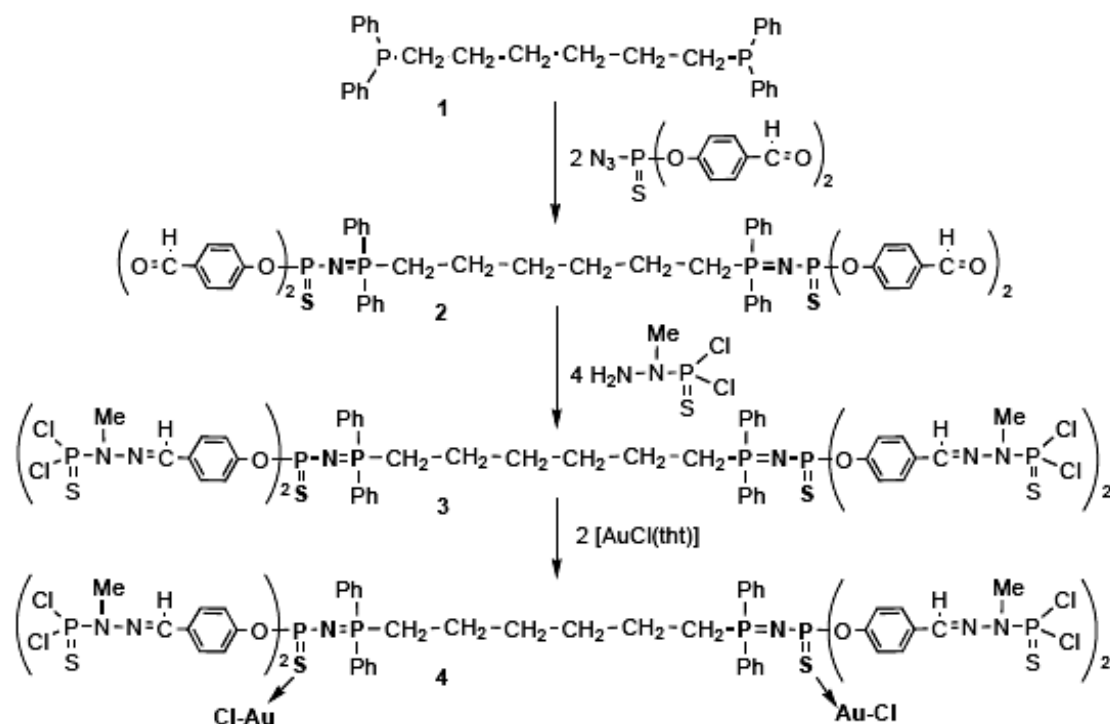


Рис. 1. Синтез дендримера G_0 (2) и двухъядерного комплекса дендримера с золотом G'_0 (4) (иллюстрация авторов)

Молекула G_0 включает ядро $>\text{P}(\text{S})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-(\text{CH}_2)_6-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{P}(\text{S})<$ и 4-оксибензальдегидные $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{O}$ терминальные группы. Двухъядерный комплекс с золотом G'_0 получали реакцией с $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ в растворе дихлорметана. Комплекс представлял собой белый порошок.

Инфракрасные спектры получали с помощью спектрометра Bruker Vector-22 путем накопления 64 сканов в интервале $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Образцы прессовали в таблетки KBr.

Спектры комбинационного рассеяния дендримера регистрировали в области 3500-150 см⁻¹ с помощью ИК-спектрометра VERTEX 70 и модуля RAM II Bruker FT-Raman. Линия возбуждения при 1064 нм, генерируемая Nd: YAG-лазером с мощностью на образце 50 мВт, использовалась для максимального подавления флуоресценции в образце дендримера.

Расчеты колебательных спектров дендримера G_0 и его комплекса G'_0 проводились с функционалом PBE и штуртгартским базисом. Расчеты проводились по программе ПРИРОДА. Для нахождения минимумов на потенциальной поверхности использовались стандартные методы оптимизации. Стационарные точки были охарактеризованы как минимумы путем расчета гессиана. Электронные энергии были скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии.

Теоретические структурные и спектральные данные были получены для наиболее выгодного конформера при 298 К, 1 атм. Распределение потенциальной энергии (РПЭ) рассчитывалось для полос в колебательных спектрах с помощью программного обеспечения ШРИНК.

Анализ структуры дендримера

В молекуле дендримера тиофосфорильные группы связаны углеводородными цепями, где связи СС могут находиться в транс- и гош-положении. На первом этапе десять конформеров были получены методом молекулярной механики с силовым полем Дрейдинга. Затем с помощью полуэмпирического метода РМ6 было рассчитано восемь конформеров. Геометрия этих конформеров была оптимизирована методом ТФП, а энергия полученной структуры представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Относительные свободные энергии Гиббса ΔG (кДж·моль⁻¹),
весовые факторы Больцмана P_i (%),
энергия взаимодействия дендримера с золотом E_{int} (ккал·моль⁻¹),
и двугранные углы (°) конформеров G'_0 с низкой энергией**

| | Конформация | | | | |
|-------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | E |
| ΔG | 0,0 | 1,759 | 3,263 | 10,941 | 17,120 |
| p | 56 | 28 | 19 | 1 | 0 |
| $E_{вз}$ | 98,3 | 96,0 | 93,5 | 98,6 | 97,0 |
| S(3)–P(5)–O(6)–C(14) | 163,4 | -157,1 | -168,1 | -176,1 | 177,9 |
| S(3)–P(5)–O(7)–C(21) | -70,7 | -71,9 | 106,5 | 78,3 | 86,1 |
| S(3)–P(5)–N(8)–P(4) | -32,0 | -45,7 | 41,6 | 163,6 | 154,7 |
| P(4)–C(11)–C(12)–C(13) | -176,4 | 174,3 | -150,0 | -154,3 | -164,7 |
| C(11)–C(12)–C(13)–C(76) | -179,9 | -172,7 | -170,5 | -49,4 | -170,5 |
| C(12)–C(13)–C(76)–C(75) | -180,0 | -180,0 | -161,7 | -171,1 | -173,1 |
| C(13)–C(76)–C(75)–C(74) | 179,8 | -57,8 | -60,5 | -172,1 | -50,8 |
| C(76)–C(75)–C(74)–P(67) | 176,5 | -154,7 | -118,5 | -162,5 | -153,7 |

Как видно из данных табл. 1, доминирует конформер А с наименьшей энергией. Его содержание в два раза выше, чем у следующего конформера В. Населенность трех конформеров А, В и С с наименьшей энергией составляет в общей сложности 99 %, поэтому ИК- и КР-спектры были рассчитаны только для этих структур. Оптимизированные структурные параметры комплекса дендримера с молекулами золота G'_0 , рассчитанные на уровне DFT/PBE с базисным набором Штуртгарта для наиболее стабильного конформера, приведены на рис. 2.

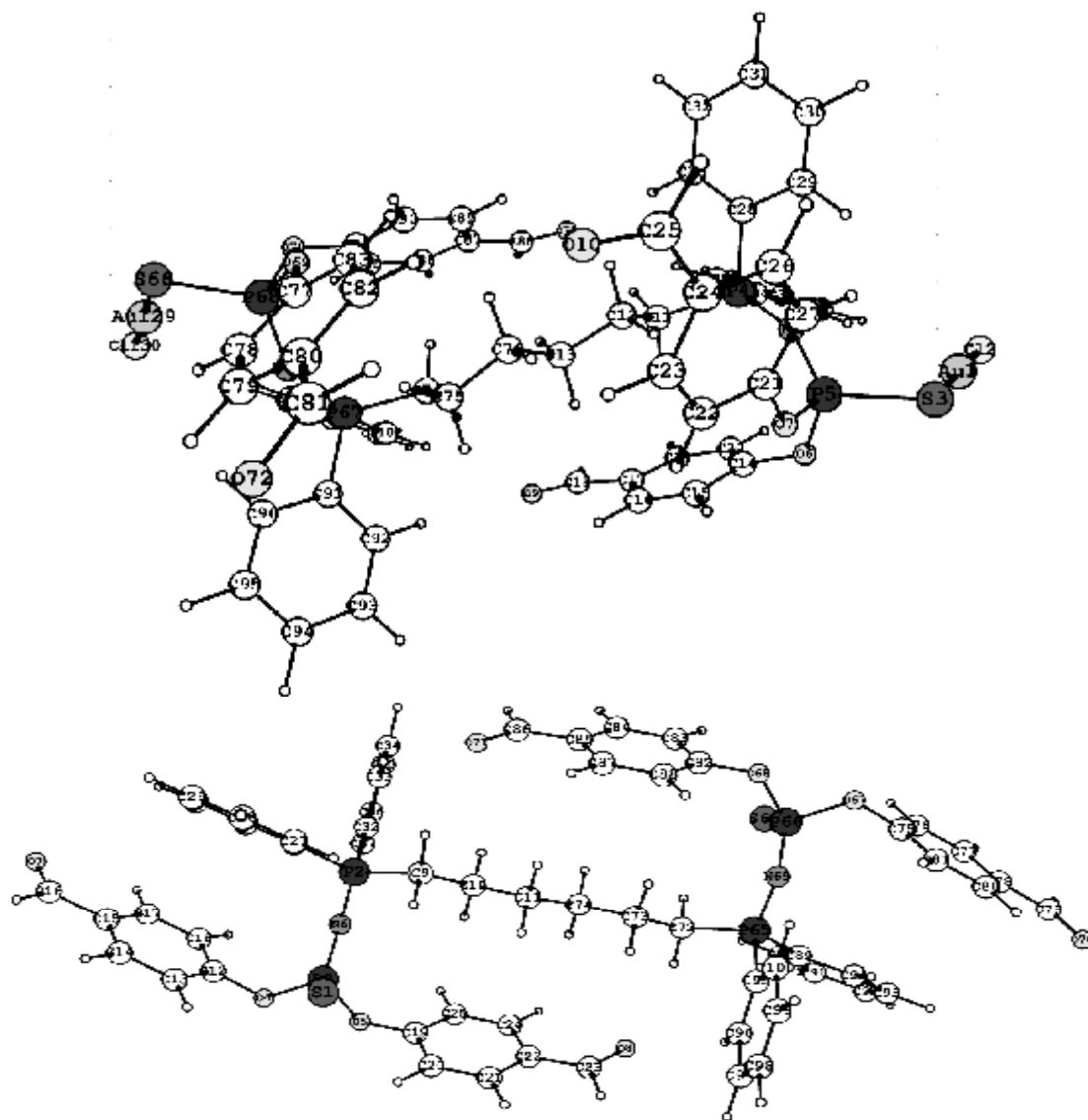


Рис. 2. Оптимизированные геометрии и нумерация атомов для конформера А дендримера G_0 и его комплекса с золотом G'_0 (иллюстрация авторов)

Как следует из наших расчетов и экспериментальных рентгеновских данных, ядро дендримера $>P-(CH_2)_6-P<$ является плоским, и все метиленовые группы находятся в транс-конформации. Оксисбензальдегидные концевые группы также плоские.

Интересно оценить, как изменяются длины связей, когда образован дендримерный комплекс с молекулами $AuCl$. В изолированных молекулах рассчитаны длины связей (Å) 1,967 (P(3)–S(1)) и 2,271 (Au(1)–Cl(2)), а в комплексе длина этих связей увеличивается до 2,042 и 2,363 соответственно. Расстояние между молекулами в комплексе составляет 2,336 Å. Теоретические углы связи (°) 174,5 (Cl(2)–Au(1)–S(3)) и 102,7 (Au(1)–S(3)–P(5)) характеризуют геометрию комплекса. Удовлетворительное согласие наблюдается между расчетными геометрическими параметрами дендримерного комплекса и экспериментами [5].

Связка S=P–N=P занимает особое место в химии фосфорсодержащих дендримеров из-за своей высокой реакционной способности и способности образовывать комплексы [5-7]. Связи P(4)–N(8) и P(5)–N(8) короче, чем одинарные связи P–N. Эта тенденция воспроизводится нашими расчетами, хотя теоретические длины связей выше, чем экспериментальные значения.

В молекуле дендримера G_0 экспериментальная длина связи P=S фрагмента S=P–N=P равна 2,007 Å, что больше, чем значение 1,887 Å для изолированной связи P=S [5]. Энергия взаимодействия дендримера с двумя атомами золота оценивается в 98,3 ккал·моль⁻¹ и лишь

незначительно зависит от конформации дендримера. Таким образом, дендример образует достаточно прочный комплекс с молекулами хлорида золота.

Интересно выяснить, как изменяется распределение заряда атомов дендримера в комплексе (табл. 2).

Таблица 2

Заряды на атомах и локальные реакционные свойства дендримеров G_0 и G'_0

| АТОМ | q_n | q_{n-1} | q_{n+1} | f_k^+ | f_k^+ | s_k^+ | s_k^+ | ω_k^+ | ω_k^+ |
|-----------------|--------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|--------------|--------------|
| <i>AuCl</i> | | | | | | | | | |
| Au ₁ | 0,434 | 0,886 | -0,377 | 0,811 | 0,452 | 0,194 | 0,092 | 4,010 | 2,235 |
| Cl ₂ | -0,434 | 0,114 | -0,623 | 0,189 | 0,548 | 0,045 | 0,131 | 0,935 | 2,710 |
| G_0 | | | | | | | | | |
| S ₁ | -0,572 | -0,375 | -0,602 | 0,030 | 0,197 | 0,010 | 0,067 | 0,099 | 0,653 |
| P ₂ | 1,744 | 1,738 | 1,741 | 0,003 | 0,006 | 0,001 | 0,002 | 0,010 | 0,020 |
| P ₃ | 1,861 | 1,854 | 1,859 | 0,002 | 0,007 | 0,001 | 0,002 | 0,007 | 0,023 |
| O ₄ | -0,797 | -0,773 | -0,803 | 0,006 | 0,024 | 0,002 | 0,008 | 0,020 | 0,080 |
| O ₅ | -0,809 | -0,800 | -0,816 | 0,007 | 0,009 | 0,002 | 0,003 | 0,023 | 0,030 |
| N ₆ | -1,442 | -1,415 | -1,446 | 0,004 | 0,027 | 0,001 | 0,009 | 0,013 | 0,090 |
| O ₇ | -0,565 | -0,528 | -0,588 | 0,023 | 0,037 | 0,008 | 0,013 | 0,076 | 0,123 |
| G'_0 | | | | | | | | | |
| Au ₁ | 0,234 | 0,316 | 0,207 | 0,027 | 0,082 | 0,009 | 0,028 | 0,099 | 0,301 |
| Cl ₂ | -0,572 | -0,471 | -0,586 | 0,014 | 0,101 | 0,005 | 0,034 | 0,051 | 0,370 |
| S ₃ | -0,494 | -0,395 | -0,560 | 0,066 | 0,099 | 0,022 | 0,033 | 0,242 | 0,363 |
| P ₄ | 1,756 | 1,752 | 1,751 | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,001 | 0,018 | 0,015 |
| P ₅ | 1,966 | 1,964 | 1,918 | 0,048 | 0,002 | 0,016 | 0,008 | 0,176 | 0,007 |
| O ₆ | -0,804 | -0,794 | -0,811 | 0,007 | 0,010 | 0,002 | 0,003 | 0,026 | 0,037 |
| O ₇ | -0,809 | -0,798 | -0,818 | 0,009 | 0,011 | 0,003 | 0,004 | 0,297 | 0,291 |
| N ₈ | -1,444 | -1,421 | -1,461 | 0,017 | 0,023 | 0,006 | 0,008 | 0,062 | 0,084 |
| O ₉ | -0,554 | -0,520 | -0,587 | 0,033 | 0,034 | 0,011 | 0,011 | 0,121 | 0,125 |

Из расчетов следует, что при образовании комплекса заряд переносится от атома золота к атому серы дендримера. Из этих данных следует, что в связке S=P-N=P происходит перенос заряда от атомов фосфора к атомам серы и азота, и, следовательно, химические свойства связей отличаются от свойств изолированных P=S и P=N групп.

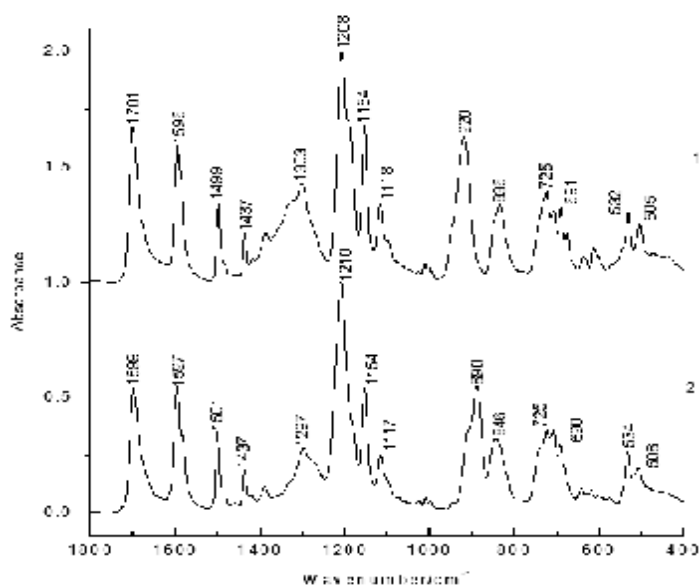


Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры дендримера G_0 (2) и его комплекса с золотом G'_0 (2) (иллюстрация авторов)

относятся к валентным колебаниям PO, PN и CO. Полосы средней интенсивности при 741, 725, 709, 691 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре и слабые линии при 734, 728, 682 см^{-1} в экспериментальном спектре КР G'_0 соответствуют деформационным внеплоским колебаниям связей СН.

Полоса при 576 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре и линия при 564 см^{-1} в экспериментальном спектре КР света G'_0 обусловлены $\nu(\text{P}=\text{S})$. Эта полоса смещена к более низким частотам относительно ее положения в дендримерах с изолированной связью P=S.

Слабые полосы при 631, 613, 505 и 473 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре и линии при 663, 642, 618, 453 см^{-1} в экспериментальном спектре КР G'_0 вызваны ССС, ССН и РОС деформационными колебаниями.

Важно выяснить, какие изменения происходят в ИК- и КР-спектрах дендримера при образовании комплекса с золотом. Из-за высокой флуоресценции золота спектр комбинационного рассеяния имеет достаточно высокий фон. ИК- и КР-спектры дендримера и комплекса очень похожи. При формировании комплекса с золотом частоты большинства полос не меняются, их интенсивность увеличивается. Полосы в 890, 846 и 576 см^{-1} в ИК-спектре дендримера сдвигаются к частотам в 920, 836 и 613 см^{-1} в ИК-спектре комплекса. В спектре комбинационного рассеяния комплекса при 281 см^{-1} наблюдается дополнительная линия, вызванная валентными колебаниями связи Au-Cl.

Важно выяснить, какие изменения происходят в ИК- и КР-спектрах дендримера при образовании комплекса с золотом. Из-за высокой флуоресценции золота спектр комбинационного рассеяния имеет достаточно высокий фон. ИК- и КР-спектры дендримера и комплекса очень похожи. При формировании комплекса с золотом частоты большинства полос не меняются, их интенсивность увеличивается. Полосы в 890, 846 и 576 см^{-1} в ИК-спектре дендримера сдвигаются к частотам в 920, 836 и 613 см^{-1} в ИК-спектре комплекса. В спектре комбинационного рассеяния комплекса при 281 см^{-1} наблюдается дополнительная линия, вызванная валентными колебаниями связи Au-Cl.

Теоретические спектры согласуются с экспериментальными ИК и спектрами комбинационного рассеяния дендримерного комплекса с золотом в широком диапазоне частот.

Таким образом, метод ФП может использоваться для интерпретации спектров дендримеров.

Структура молекулы определяет химические свойства дендримеров. Вот почему было интересно выяснить изменения в ИК и спектрах комбинационного рассеяния для А, В и С-конформеров по сравнению с экспериментальными спектрами G'_0 (рис. 4-5).

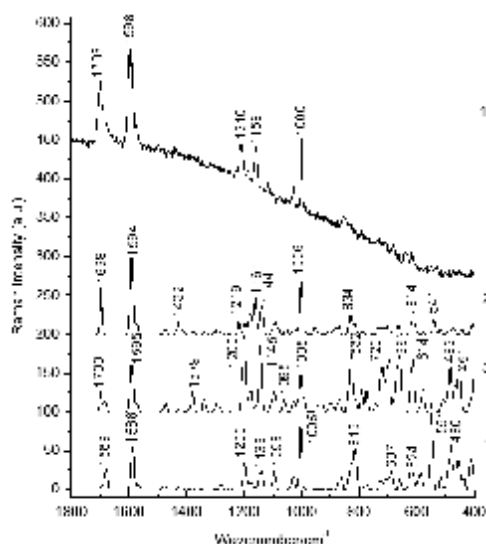


Рис. 5. Теоретические КР-спектры конформера А (2), конформера В (3), конформера С (4) и экспериментальный (1) ИК-спектр комплекса дендримера с золотом G'_1 (иллюстрация авторов)

Полосы, характерные для каждой конформации, определены и отнесены. Рассчитанные положения полос А-, В- и С-конформеров очень близки друг к другу и могут проявлять себя как конформационное расщепление в экспериментальных ИК и КР

спектрах. Интенсивность полосы при 1218 см^{-1} , обусловленная А-конформером, увеличивается по сравнению с В- и С-конформерами. Поведение в области растяжения РО при 920 см^{-1} также показывает изменение интенсивности полос из-за вращательной изомерии. Теоретические спектры А-конформера лучше воспроизводит экспериментальные ИК и спектры комбинационного рассеяния.

Заключение

Комплекс фосфорного дендримера с золотом был изучен методами колебательной и спектроскопии и квантовой химии. Были определены полосы, принадлежащие разным фрагментам дендримера.

ВЗМО молекулы дендримера локализована на звене $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$, тогда как НСМО расположена на концевой группе. В связке $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$ происходит заметная делокализация заряда, что приводит к изменению реакционной способности этой группы. Реакционная способность дендримера и его комплекса с золотом была охарактеризована с использованием дескрипторов. Энергия ионизации и сродство к электрону для AuCl выше, чем для дендримера, поэтому при образовании комплекса эти величины увеличиваются. Химический потенциал и индекс электрофильности в комплексе также увеличивается.

Список библиографических ссылок

1. Chen L., Mignani S., Caminade A. M., Majoral J. P. Metal-based phosphorus dendrimers as novel nanotherapeutic strategies to tackle cancers: a concise overview // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2019. V. 11. P. 1–12.
2. Larre C., Donnadiu B., Caminade A. M., Majoral J. P. Regioselective gold complexation within the cascade structure of phosphorus-containing dendrimers // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 2031–2036.
3. Camarada M. B. PAMAM dendrimers as support for the synthesis of gold nanoparticles: understanding effect of the terminal groups // J. Phys. Chem. A. V. 2017. V. 121. P. 8124–8135.
4. Fruchon S., Bellard E., Beton N., Gousart C., Oukhrib A., Caminade A. M., Blanzat M., Turrin C. O., Golzio M., Poupot R. Biodistribution and biosafety of a poly(phosphorhydrazone)dendrimer // Biomolecules. 2019. V. 9. P. 1–22.
5. Caminade A. M., Laurent R. Homogeneous catalysis with phosphorus dendrimer complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2019. V. 389. P. 59–72.
6. Majoral J. P., Caminade A. M. Phosphorhydrazones as useful building blocks for special architectures: macrocycles and dendrimers // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 1457–1475.
7. Abdrakhmanova L. A., Stroganov V. F. Modification of polyvinylchloride compositions by polymerizable epoxy oligomers // Polymer Science D. 2019. V. 12. P. 121–123.
8. Caminade A. M., Majoral J. P. Phosphorus dendrimers functionalised with nitrogen ligands, for catalysis and biology // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 7483–7493.
9. Caminade A. M., Beraa A., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Hajjaji M. Dendrimer and hyper-branched polymers interacting with clays: fruitful associations for functional materials // J. Material Chem. A. 2019. V. 7. P. 19634–19650.

Furer Victor Lvovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: furer@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Kovalenko Valery Ignatievich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: koval@iopc.ru

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Arbuzov st., 8

Spectroscopic study of the complexation of gold with a phosphorus-containing dendrimer

Abstract

Problem statement. This article discusses the interaction of phosphorus dendrimer with gold by experimental research on IR and Raman spectra and quantum-chemical calculations. It was necessary to explain why stable complexes are formed with the P=N–P=S link, whereas this does not occur with the isolated P=S bond.

Results. A change in the geometrical parameters and a delocalization of the electric charge under the influence of gold have been detected. The bands in the experimental vibrational spectra of the dendrimer and its complex are classified.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that new nanomaterials that can be used to create paints and varnishes, electrically conductive nano-paints, heat-insulating materials, and nano-concrete are obtained and investigated. The HOMO of the dendrimer molecule is located on the P=N–P=S link, while the LUMO is located on the terminal group. Substantial delocalization of the charge occurs in the P=N–P=S link, which results in a change in the reactivity of this group. The interaction energy and electron affinity for AuCl are higher than for the dendrimer. Therefore, with the formation of the complex, these values increase. The chemical potential and the electrophilicity index in the complex also increase.

Keywords: dendrimer, infrared spectra, Raman spectra, normal vibrations, quantum chemistry.

References

1. Chen L., Mignani S., Caminade A. M., Majoral J. P. Metal-based phosphorus dendrimers as novel nanotherapeutic strategies to tackle cancers: a concise overview // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2019. V. 11. P. 1–12.
2. Larre C., Donnadiu B., Caminade A. M., Majoral J. P. Regioselective gold complexation within the cascade structure of phosphorus-containing dendrimers // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 2031–2036.
3. Camarada M. B. PAMAM dendrimers as support for the synthesis of gold nanoparticles: understanding effect of the terminal groups // J. Phys. Chem. A. V. 2017. V. 121. P. 8124–8135.
4. Fruchon S., Bellard E., Beton N., Gousart C., Oukhrib A., Caminade A. M., Blanzat M., Turrin C. O., Golzio M., Poupot R. Biodistribution and biosafety of a poly(phosphorhydrazone) dendrimer // Biomolecules. 2019. V. 9. P. 1–22.
5. Caminade A. M., Laurent R. Homogeneous catalysis with phosphorus dendrimer complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2019. V. 389. P. 59–72.
6. Majoral J. P., Caminade A. M. Phosphorhydrazones as useful building blocks for special architectures: macrocycles and dendrimers // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 1457–1475.
7. Abdrakhmanova L. A., Stroganov V. F. Modification of polyvinylchloride compositions by polymerizable epoxy oligomers // Polymer Science D. 2019. V. 12. P. 121–123.
8. Caminade A. M., Majoral J. P. Phosphorus dendrimers functionalised with nitrogen ligands, for catalysis and biology // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 7483–7493.
9. Caminade A. M., Beraa A., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Hajjaji M. Dendrimer and hyper-branched polymers interacting with clays: fruitful associations for functional materials // J. Material Chem. A. 2019. V. 7. P. 19634–19650.