

УДК 535.33

Фурер Виктор Львович

доктор химических наук, профессор

Email: 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

Email: koval@iopc.ru

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

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

Изучение ИК- и КР-спектров новых электрохромных строительных материалов, включающих виологенные и фосфорные звенья

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования заключалась в изучении строения новых электрохромных строительных материалов, включающих ядро $(NP)_3$, виологенные звенья и терминальные фосфонатные группы путем регистрации ИК- и КР-спектров с последующим квантово-химическим расчетом. Возможности практического применения электрохромных строительных материалов еще полностью не изучены. Поэтому изучение свойств молекулярных звезд и установление их связи со структурой молекул актуально.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в том, что изучена структура и колебательные спектры новых электрохромных строительных материалов. Установлены основные закономерности в строении молекулярных звезд. Геометрическая оптимизация и расчет спектров проведен для G_3 в рамках ТФП. Оказалось, что G_3 имеет почти плоское ядро и повторяющиеся гидразоновые звенья. Проведена интерпретация ИК- и КР-спектров молекулы. Сходство колебательных спектров звезд разных поколений свидетельствует о сходстве их молекулярного строения. Впервые с помощью ИК- и КР-дифференциальной спектроскопии обнаружены эффекты влияния электронного окружения на частоты и интенсивности полос.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в том, что синтезированы и изучены новые строительные электрохромные материалы, применяемые для управления прохождения света через окна. Спектральные свойства молекулярных звезд (интенсивность и ширина ИК- и КР-полос), определяемые соотношением концевых групп и повторяющихся звеньев, наиболее сильно различаются для первых трех-четырёх поколений фосфорорганических звезд. Для интерпретации колебательных спектров молекулярных звезд необходимо провести расчеты модельных молекул, представляющих фрагменты звездных молекул.

Ключевые слова: электрохромные строительные материалы, молекулярные звёзды, ИК-спектры, спектры КР, нормальные колебания, квантовая химия.

Для цитирования: Фурер В. Л., Коваленко В. И. Изучение ИК- и КР-спектров новых электрохромных строительных материалов, включающих виологенные и фосфорные звенья // Известия КГАСУ. 2021. № 1 (55). С. 39–48. DOI: 10.52409/20731523_2021_1_39.

1. Введение

Электрохромные материалы могут изменять свою окраску и прозрачность для излучения солнечного света обратимым образом, когда они подвергаются воздействию небольшого электрического поля [1-3]. В качестве электрохромных материалов применяются оксиды металлов, жидкокристаллические соединения и полимеры [1-5]. Электрохромные материалы, производимые в виде тонких пленок, внедряются внутрь стекол для получения умных окон или переключаемых окон, которые используются в архитектуре [1-3]. Применение электрохромных материалов позволяет снизить затраты на нагревание и охлаждение зданий [1-3].

3. Результаты

Молекулярная структура модельного соединения БФБП была определена рентгеновским методом. Наблюдается разумное согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными для кристаллической фазы (табл., рис. 2).

Теоретические длины связей соединения БФБП немного больше, чем экспериментальные рентгеновские данные для твердого состояния. Для контрионов PF_6^- все рассчитанные длины связей P–F равны 1,655 Å и все углы F–P–F равны 90°. Экспериментальные длины связей P–F и углов F–P–F слегка отличаются из-за межмолекулярных взаимодействий в твердом состоянии.

Двугранный угол τ_1 C(3)–C(5)–C(6)–C(7) расположен между двумя пиридиновыми звеньями БФБП (рис. 2). Рассчитанный угол 31,0° хорошо согласуется с экспериментальной величиной 23,3° для БФБП и других бипиридиновых систем. Теоретический двугранный угол τ_2 между метиленовой группой и пиридином C(2)–N(1)–C(19)–C(20) 87,7° выше, чем экспериментальная величина 53,8°. Рассчитанный угол τ_3 между метиленовой и фенильной группой N(1)–C(19)–C(20)–C(21) 77,4° находится в хорошем согласии с экспериментом 62,1°. Оптимизация изолированной молекулы БФБП без контрионов PF_6^- не приводит к значительным изменениям двугранных углов, поэтому конформация молекулы не зависит от взаимодействия с контрионами.

Соединение G_3 аморфно и его структуру нельзя установить методом рентгена. Расчеты геометрических параметров G_3 соответствуют экспериментальным данным для схожих молекул (рис. 3). Оптимизация геометрии дает конформер с неплоским ядром. Шесть ветвей, присоединенных к ядру, включают по три эквивалентных виологенных звена.

Таблица

Геометрические параметры БФБП

	Опыт	Расчет		Опыт	Расчет
Длины связей					
C(1)–N(1)	1,340	1,356	C(19)–N(1)	1,495	1,527
C(1)–C(3)	1,375	1,388	C(19)–C(20)	1,506	1,505
C(2)–N(1)	1,371	1,359	C(20)–C(21)	1,392	1,411
C(2)–C(4)	1,364	1,386	C(21)–C(23)	1,389	1,393
C(3)–C(5)	1,389	1,410	C(23)–C(25)	1,397	1,407
C(4)–C(5)	1,391	1,411	C(25)–C(26)	1,484	1,499
C(5)–C(6)	1,482	1,482	O(2)–C(26)	1,210	1,216
P(1)–F(1)	1,598	1,655	P(1)–F(2)	1,598	1,655
P(1)–F(3)	1,612	1,655	P(1)–F(4)	1,609	1,655
P(1)–F(5)	1,592	1,655	P(1)–F(6)	1,616	1,655
Валентные углы					
C(1)–N(1)–C(2)	118,5	120,3	F(2)–P(1)–F(5)	91,3	90,0
C(1)–C(3)–C(5)	120,3	120,3	N(1)–C(19)–C(20)	111,7	113,6
C(2)–C(4)–C(5)	119,0	120,1	C(19)–C(20)–C(21)	120,5	119,9
C(3)–C(5)–C(4)	119,0	117,3	C(20)–C(21)–C(23)	120,2	120,1
C(3)–C(5)–C(6)	121,5	121,4	C(21)–C(23)–C(25)	119,6	119,9
C(4)–C(5)–C(6)	119,6	121,3	C(23)–C(25)–C(26)	120,1	119,7
C(5)–C(6)–C(7)	122,0	121,4	C(25)–C(26)–O(2)	123,8	123,1
C(1)–N(1)–C(19)	119,5	120,7	F(1)–P(1)–F(5)	90,9	90,0
F(4)–P(1)–F(5)	89,7	90,0	F(1)–P(1)–F(2)	91,9	90,0
F(1)–P(1)–F(4)	90,5	90,0			

Все атомы в звене $\text{O}–\text{C}_6\text{H}_4–\text{CH}=\text{N}–\text{N}(\text{CH}_3)–$ лежат в одной плоскости. Самая выгодная конформация G_3 имеет двугранные углы N(3)–P(2)–N(4)–N(5), C(37)–C(38)–P(4)–O(3) и C(34)–N(9)–C(37)–C(38) равные 152,4, 179,7 и 88,5°. Фосфонатные группы имеют симметричную ориентацию.

Соотношения главных значений тензора молекулы G_3 , равные 0,23 и 0,99, показывают, что она обладает несимметричной формой.

Для оценки супрамолекулярных свойств рассчитаны заряды на атомах молекулы G_3 . Расчеты дают следующие заряды на атомах N(1) –0,32, N(2) –0,31, N(3) –0,32 и P(1)

0,39, P(2) 0,39, P(3) 0,39. Заряды на атомах O(1), O(3), P(4) терминальных групп равны -0,16, -0,32 и 0,41.

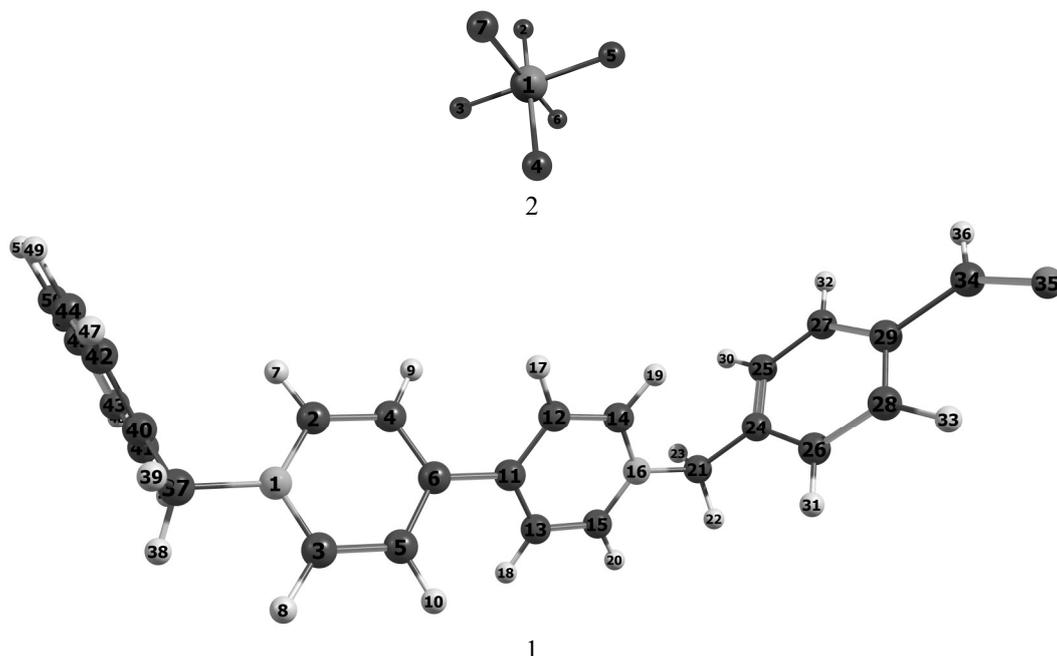


Рис. 2. Строение БФБП (1) и PF_6^- (2) (иллюстрация авторов)

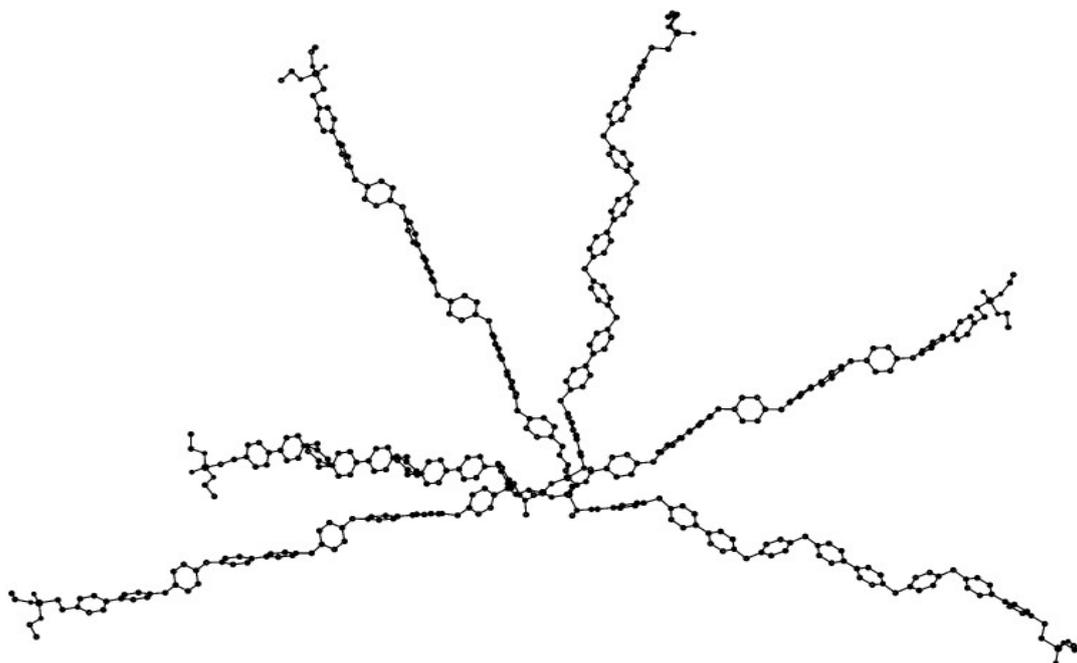


Рис. 3. Строение G_3 (иллюстрация авторов)

Липофильность определяет биологическую активность соединений. Величина $\log P$ имеет значение 26,20 и молекула G_3 липофильна.

4. Обсуждение

Для больших молекул особенно важно предсказание частот и интенсивности полос на основе квантово-химических расчетов. Полученные в настоящей работе экспериментальные ИК- и КР-спектры исследуемых виологенов представлены на рис. 4-5. Выделение полос в колебательных спектрах производилось путем расчета РПЭ с квантово-химическими силовыми константами.

Полосы в области $1640-1500\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре и линии в районе $1660-1530\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния G_3 приписаны растяжению $CC_{ар}$ и деформации CCN ароматических колец. Валентные колебания связей $C=N$ показывают пик 1565 см^{-1} в КР-спектре G_3 .

Деформационные колебания метиленовых и метильных групп индуцируют поглощение 1452 см^{-1} в ИК-спектре G_3 . Пик 1400 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах G_3 отнесен к деформационным колебаниям $\delta(CH_2)$ терминальных групп. Пик 1370 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах G_3 вызван деформационными колебаниями метиленовых и метильных групп.

Валентные колебания связей CC , CN и деформационные колебания CCN порождают полосы в области $1230-1160\text{ см}^{-1}$ в экспериментальном ИК-спектре G_3 . Довольно слабая линия при 1025 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре G_3 обусловлена растяжением CN и деформацией CCC , CCN .

Слабая полоса 978 см^{-1} в ИК-спектре G_3 объясняется валентными колебаниями связей CO и PO . Линии 659 , 640 и 569 см^{-1} в рамановском спектре G_3 приписываются к деформационным колебаниям CCC .

Таким образом, полосы 1639 и 1652 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах G_3 обусловлены растяжением пиридиновых колец.

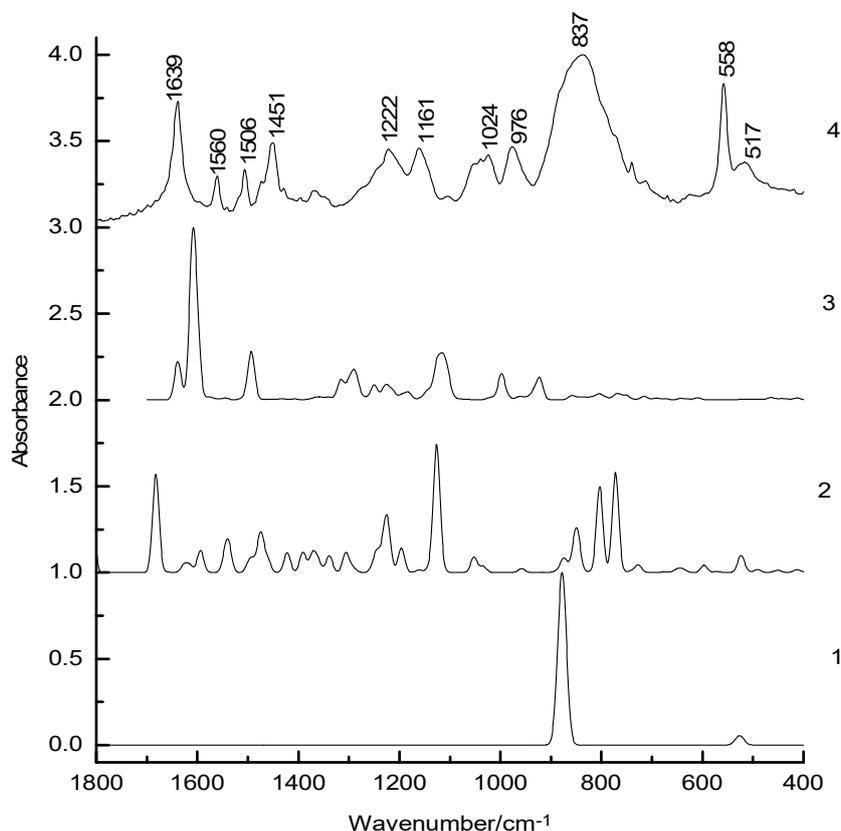


Рис. 4. Рассчитанные кривые PF_6^- (1), VFBP (2) G_3 (3) и измеренный ИК-спектр G_3 (4) (иллюстрация авторов)

Полоса 1565 см^{-1} в КР-спектре G_3 приписана растяжению связей $C=N$.

Валентные колебания связей $P-N$ ядра проявляется в виде очень слабого плеча при 1266 см^{-1} в КР-спектре G_3 . Терминальные фосфонатные группы показывают ИК-полосу 978 см^{-1} , отнесенную к растяжению POC .

Валентное колебание $\nu(P-F)$ происходит как видная и широкая полоса при 836 см^{-1} в ИК-спектре G_3 , и полоса при 865 см^{-1} представляет вторую компоненту этого колебания. Деформационное колебание наблюдается при 558 см^{-1} в ИК-спектре с широким плечом при 514 см^{-1} . Полносимметричное валентное колебание $\nu(P-F)$ наблюдается при 742 см^{-1} , а линия 569 см^{-1} отнесена к асимметричным валентным колебаниям в спектре КР G_3 . В ИК- и КР-спектрах G_3 не наблюдается расщепления полос

колебаний контранионов PF_6^- , а значит межмолекулярные взаимодействия между виологенами и анионами очень слабы.

Полученные результаты согласуются с данными ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [6-9] позволяют целенаправленно варьировать структуру и свойства новых электрохромных материалов.

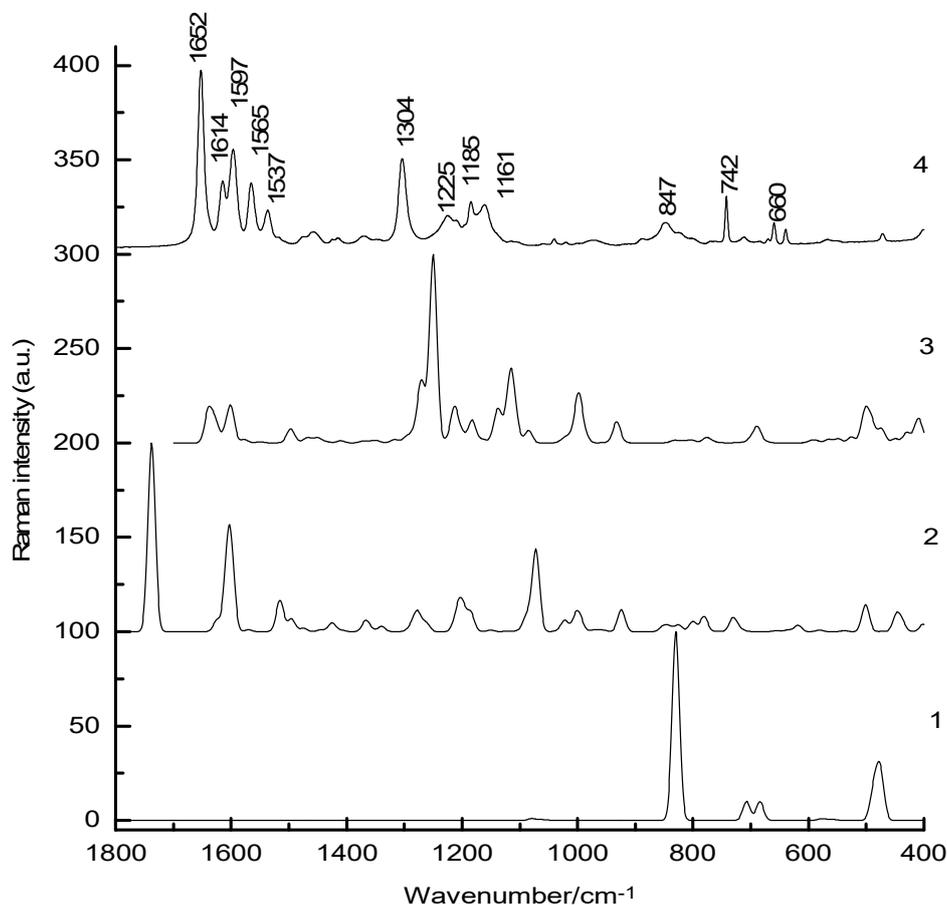


Рис. 5. Теоретические спектры PF_6^- (1), BFBP (2) G_3 (3) и экспериментальный КР спектр G_3 (4) (иллюстрация авторов)

5. Заключение

1. Изучены новые вещества, содержащие виологенные и фосфорные звенья, которые могут быть использованы для создания электрохромных, энергосберегающих строительных материалов. Основным недостатком полученных материалов является их высокая стоимость. Однако, дальнейшие исследования в этом направлении позволят разработать промышленную технологию получения светопреобразующих пленочных материалов на основе органических молекулярных звезд. Применение электрохромных материалов приведет к замене стеклянных окон электрохромными конструкциями.

2. Изучены ИК- и КР-спектры молекулы G_3 , состоящей из фосфора и виологенных единиц с терминальными фосфонатными группами. Её спектральные картины определяются рядом виологенных звеньев и контр ионов.

3. Оптимизация изолированной молекулы БФБП без контрионов PF_6^- не приводит к значительным изменениям двугранных углов, поэтому конформация молекулы не зависит от взаимодействия с контрионами.

4. Все атомы в звене $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ лежат в одной плоскости. Самая выгодная конформация G_3 имеет двугранные углы $\text{N}(3)-\text{P}(2)-\text{N}(4)-\text{N}(5)$, $\text{C}(37)-\text{C}(38)-\text{P}(4)-\text{O}(3)$ и $\text{C}(34)-\text{N}(9)-\text{C}(37)-\text{C}(38)$ равные 152,4, 179,7 и 88,5°. Фосфонатные группы имеют симметричную ориентацию. G_3 имеет гидрофобный интерьер, окруженный фосфонатными терминальными группами.

Список библиографических ссылок

1. Гусев А. Л., Кондырина Т. Н., Куршева В. В., Пищурова И. А., Ефимов О. Н., Кондрашов С. А., Ванников А. В. Перспективы применения гибких электрохромных панеле на объектах ЖКХ и транспортных средствах // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. 2009. Т. 78. Вып. 10. С. 122–137.
2. Cannavale A., Ayr U., Fiorito F., Martellotta F. Smart electrochromic windows to enhance building energy efficiency and visual comfort // *Energies*. 2020. V. 13. Iss. 3. P. 1449–1466. DOI: 10.3390/en13061449.
3. Granqvist C. G., Arvizu M. A., Bayrak Pehlivan I., Qu H. Y., Wen R. T., Niklasson G. A. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 259. Iss. 1. P. 1170–1182. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.169.
4. Reus C., Stolar M., Vanderkley J., Nebauer J., Baumgartner T. A convenient *N*-arylation route for electron-deficient pyridines: the case of π -extended electrochromic phosphaviologens // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. Iss. 36. P. 11710–11717. DOI: 10.1021/jacs.5b06413.
5. Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Beloradsky M., Elizarov A. M., Tseng H. R., Stoddart J. F. Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin guest molecules in viologen-based host dendrimers // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. Iss. 2. P. 568–573. DOI: 10.1021/ja037318m.
6. Katir N., Majoral J. P., Kadib A. E., Caminade A. M., Bousmina M. Molecular and macromolecular engineering with viologens as building blocks: rational design of phosphorus-viologen dendritic structures // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. V. 604. Iss. 2. P. 269–273. DOI: 10.1002/ejoc.201101376.
7. Ciepluch K., Katir N., El Kadib A., Felczak A., Zawadzka K., Weber M., Klajnert B., Lisowska K., Caminade A.M., Bousmina M., Bryszewska M., Majoral J.P., Biological properties of new viologen-phosphorus dendrimers // *Mol. Pharm.* 2012. V. 9. Iss. 3. P. 448–457. DOI: 10.1021/mp200549c.
8. Ciepluch K., Katir N., El Kadib A., Weber M., Klajnert B., Caminade A. M., Bousmina M., Majoral J. P., Bryszewska M. Photo-physical and structural interactions between phosphorus-based dendrimers and human serum albumin // *J. Lumines.* 2012. V. 132. Iss. 6. P. 1553–1563. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.01.044.
9. Majoral J. P., Caminade A. M. Phosphorhydrazones as useful building blocks for special architectures: macrocycles and dendrimers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. Iss. 11-12. P. 1457–1475. DOI: 10.1002/ejic.201801184.
10. Abdrakhmanova L. A., Stroganov V. F. Modification of polyvinylchloride compositions by polymerizable epoxy oligomers // *Polymer Science D*. 2019. V. 12. Iss. 2. P. 121–123. DOI: 10.1134/S1995421219020023.
11. Caminade A. M., Majoral J. P. Phosphorus dendrimers functionalised with nitrogen ligands, for catalysis and biology // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. Iss. 22. P. 7483–7493. DOI: 10.1039/C9DT01305A.
12. Caminade A. M., Beraa A., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Hajjaji M. Dendrimer and Hyperbranched polymers interacting with clays: fruitful associations for functional materials // *J. Material Chem. A*. 2019. V. 7. Iss. 34. P. 19634–19650. DOI: 10.1039/C9TA05718H.
13. Katir N., Marcotte N., Nichlewska S., Ionov M., El Brahm N., Bousmina M., Majoral J. P., Bryszewska M., El Kadib A. Dendrimer for templating the growth of porous catechol-coordinated titanium dioxide frameworks: toward hemocompatible nanomaterials // *ACS Appl. Nano Materials*. 2019. V. 2. Iss. 5. P. 2979–2990. DOI: 10.1021/acsanm.9b00382.
14. El Hankari S., Katir N., Colliere V., Coppel Y., Bousmina M., Majoral J. P., El Kadib A. Urea-assisted cooperative assembly of phosphorus dendrimer-zinc oxide hybrid nanostructures // *New J. Chem.* 2019. V. 43. Iss. 5. P. 2141–2147. DOI: 10.1039/C8nj05705b.

15. Katir N., Beynayad A., Rouchon D., Marcotte N., El Brahmi N., Majoral J. P., El Kadib A. Interfacial complexation driven three-dimensional assembly of cationic phosphorus dendrimers and grapheme oxide sheets // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. Iss. 1. P. 314–321. DOI: 10.1039/C8n00047f.
16. Brahmi Y., Katir N., Ianchuk M., Essassi E. M., Ouali A., Caminade A. M., Majoral J. P., El Kadib A. Low temperature synthesis of ordered mesoporous stable anatase nanocrystals: thr phosphorus dendrimer approach // *Nanoscale.* 2013. V. 5. Iss. 7. P. 2850–2856. DOI: 10.1039/C3nr00058c.
17. El Kadib A., Katir N., Bousmina M., Majoral J. P. Dendrimer-silica hybrid mesoporous materials // *New J. Chem. A.* 2012. V. 36. Iss. 2. P. 241–255. DOI: 10.1039/C1nj20443b.

Furer Victor Lvovich

doctor of chemical sciences, professor

Email: 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

Email: koval@iopc.ru

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

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

Study of IR- and Raman-spectra of new electrochromic building materials, including viologen and phosphorus units**Abstract**

Problem statement. The purpose of the article was to study the structure of new electrochromic building materials, including the core (NP)₃, viologen units, and terminal phosphonate groups, by recording IR and Raman spectra with subsequent quantum-chemical calculations. The possibilities of the practical application of electrochromic building materials have not yet been fully explored. Therefore, the study of the properties of molecular stars and the establishment of their relationship with the structure of the molecules are important.

Results. The main results of the research are that the structure and vibrational spectra of new electrochromic building materials have been studied. The main regularities in the structure of molecular stars have been established. Geometric optimization and calculation of spectra were carried out for G₃ in the framework of DFT. It turned out that G₃ has an almost flat core and repeating hydrazone units. Interpretation of the IR and Raman spectra of the molecule has been carried out. The similarity of the vibrational spectra of stars of different generations testifies to the similarity of their molecular structure. For the first time, using IR and Raman differential spectroscopy the effects of the influence of the electronic environment on the frequencies and intensities of the bands have been discovered.

Conclusions. The value of the work for construction lies in the fact that new building electrochromic materials have been synthesized and studied, which are used to control the passage of light through windows. The spectral properties of molecular stars (the intensity and width of the IR and Raman bands), determined by the ratio of terminal groups and repeating units, differ most strongly for the first three to four generations of phosphororganic stars. In order to interpret the vibrational spectra of molecular stars, it is necessary to carry out calculations of model molecules representing fragments of stellar molecules.

Keywords: electrochromic building materials, stars, infrared spectra, Raman spectra, normal vibrations, quantum chemistry.

For citation: Furer V. L., Kovalenko V. I. Study of IR- and Raman-spectra of new electrochromic building materials, including viologen and phosphorus units // *Izvestija KGASU.* 2021. № 1 (55). P. 39–48. DOI: 10.52409/20731523_2021_1_39.

References

1. Gusev A. L., Kondryina T. N., Kursheva V. V., Pishchurova I. A., Efimov O. N., Kondrashov S. A., Vannikov A. V. Perspectives on application of flexible electrochromic panels in housing and communal services facilities and vehicles // *Osnovnyye problemy energetiki i al'ternativnoy energetiki*. 2009. Vol. 78. Iss. 10. P. 122–137.
2. Cannavale A., Ayr U., Fiorito F., Martellotta F. Smart electrochromic windows to enhance building energy efficiency and visual comfort // *Energies*. 2020. V. 13. Iss. 3. P. 1449–1466. DOI: 10.3390/en13061449.
3. Granqvist C. G., Arvizu M. A., Bayrak Pehlivan I., Qu H. Y., Wen R. T., Niklasson G. A. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 259. Iss. 1. P. 1170–1182. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.169.
4. Reus C., Stolar M., Vanderkley J., Nebauer J., Baumgartner T. A convenient *N*-arylation route for electron-deficient pyridines: the case of π -extended electrochromic phosphaviologens // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. Iss. 36. P. 11710–11717. DOI: 10.1021/jacs.5b06413.
5. Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Beloradsky M., Elizarov A. M., Tseng H. R., Stoddart J. F. Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin guest molecules in viologen-based host dendrimers // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. Iss. 2. P. 568–573. DOI: 10.1021/ja037318m.
6. Katir N., Majoral J. P., Kadib A. E., Caminade A. M., Bousmina M. Molecular and macromolecular engineering with viologens as building blocks: rational design of phosphorus-viologen dendritic structures // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. V. 604. Iss. 2. P. 269–273. DOI: 10.1002/ejoc.201101376.
7. Ciepluch K., Katir N., El Kadib A., Felczak A., Zawadzka K., Weber M., Klajnert B., Lisowska K., Caminade A. M., Bousmina M., Bryszewska M., Majoral J. P. Biological properties of new viologen-phosphorus dendrimers // *Mol. Pharm.* 2012. V. 9. Iss. 3. P. 448–457. DOI: 10.1021/mp200549c.
8. Ciepluch K., Katir N., El Kadib A., Weber M., Klajnert B., Caminade A. M., Bousmina M., Majoral J. P., Bryszewska M. Photo-physical and structural interactions between phosphorus-based dendrimers and human serum albumin // *J. Lumines.* 2012. V. 132. Iss. 6. P. 1553–1563. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.01.044.
9. Majoral J. P., Caminade A. M. Phosphorhydrazones as useful building blocks for special architectures: macrocycles and dendrimers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. Iss. 11-12. P. 1457–1475. DOI: 10.1002/ejic.201801184.
10. Abdrakhmanova L. A., Stroganov V. F. Modification of polyvinylchloride compositions by polymerizable epoxy oligomers // *Polymer Science D*. 2019. V. 12. Iss. 2. P. 121–123. DOI: 10.1134/S1995421219020023.
11. Caminade A. M., Majoral J. P. Phosphorus dendrimers functionalised with nitrogen ligands, for catalysis and biology // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. Iss. 22. P. 7483–7493. DOI: 10.1039/C9DT01305A.
12. Caminade A. M., Beraa A., Laurent R., Delavaux-Nicot B., Hajjaji M. Dendrimer and Hyperbranched polymers interacting with clays: fruitful associations for functional materials // *J. Material Chem. A*. 2019. V. 7. Iss. 34. P. 19634–19650. DOI: 10.1039/C9TA05718H.
13. Katir N., Marcotte N., Nichlewska S., Ionov M., El Brahmī N., Bousmina M., Majoral J. P., Bryszewska M., El Kadib A. Dendrimer for templating the growth of porous catechol-coordinated titanium dioxide frameworks: toward hemocompatible nanomaterials // *ACS Appl. Nano Materials*. 2019. V. 2. Iss. 5. P. 2979–2990. DOI: 10.1021/acsnm.9b00382.
14. El Hankari S., Katir N., Colliere V., Coppel Y., Bousmina M., Majoral J. P., El Kadib A. Urea-assisted cooperative assembly of phosphorus dendrimer-zinc oxide hybrid nanostructures // *New J. Chem.* 2019. V. 43. Iss. 5. P. 2141–2147. DOI: 10.1039/C8nj05705b.

15. Katir N., Beynayad A., Rouchon D., Marcotte N., El Brahmī N., Majoral J. P., El Kadib A. Interfacial complexation driven three-dimensional assembly of cationic phosphorus dendrimers and grapheme oxide sheets // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. Iss. 1. P. 314–321. DOI: 10.1039/C8n00047f.
16. Brahmī Y., Katir N., Ianchuk M., Essassi E. M., Ouali A., Caminade A. M., Majoral J. P., El Kadib A. Low temperature synthesis of ordered mesoporous stable anatase nanocrystals: thr phosphorus dendrimer approach // *Nanoscale.* 2013. V. 5. Iss. 7. P. 2850–2856. DOI: 10.1039/C3nr00058c.
17. El Kadib A., Katir N., Bousmina M., Majoral J. P. Dendrimer-silica hybrid mesoporous materials // *New J. Chem. A.* 2012. V. 36. Iss. 2. P. 241–255. DOI: 10.1039/C1nj20443b.