(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
28 décembre 2017 (28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/222358 A2

(51) Classification internationale des brevets :
Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/MA2017/000017

(22) Date de dépôt international :
02 août 2017 (02.08.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
39136 21 juin 2016 (21.06.2016) MA

(71) Déposant : UNIVERSITE EUROMEDITERRANEENNE DE FES [MA/MA] ; Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA).

(72) Inventeurs : **BOUSMINA, Mosto** ; Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA). **KATIR, Nadia** ; Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA). **EL KADIB, Abdelkrim** ; Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA). **EL BRAHMI, Nabil** ; Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA). **MAJORAL, Jean-Pierre** ; Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse (FR). **MARCOTTE, Nathalie** ; Institut Charles Gerhardt UMR 5253, CNRS/ENSCM/UM, 8 rue de l'Ecole Normale, F-34295 Cedex (FR).

(74) Mandataire : **BOUNOU, Salim** ; Rond Point Bensouda, Route de Meknes, Fès 30000 (MA).

(54) **Title:** NEW GIANT MACROMOLECULES: COPOLYDENDRIMERS CONTAINING HETEROATOMS

(54) **Titre :** NOUVELLES MACROMOLÉCULES GÉANTES: LES COPOLY-DENDRIMÈRES CONTENANT DES HÉTÉROATOMES

(57) **Abstract:** Polymer chemistry is one of most interesting fields, both from an academic point of view and on an industrial scale. This discipline generates significant economic activity and is at the confluence of multiple technologies applicable to our daily life. The vitality in this field is a strong impetus for designing new macromolecular architectures to drive progress and performance forward, and to continuously bring to the market new polymers and utilities. Following the linear polymers, the concept of producing copolymers having two segments in the main chain has enriched the library of such macromolecules and led to investing other industrial sectors that were hitherto difficult to break into. In a complementary manner, dendrimers are macromolecules that are built step by step with a high precision. Their advantages in terms of topology and surface reactivity have been exploited in interactions with living cells (nanomedicine) and with exotic chemical entities (catalysis). Surprisingly, no true polymer built by assembling a plurality of dendrimers has been reported to date. Yet, the synergistic effects and the transition from a dendrimeric scale to a polymeric scale would be of undeniable interest for these architectures. The work to which this invention is directed is that of synthesising, in view of the complete absence of this type of macromolecules on the market, copolydendrimers with heteroatoms, forming three-dimensional giants. The initial dendrimers are designed such that they react readily with each other, thus generating a three-dimensional network built from repeating complex objects. In addition, these syntheses are extremely ecological and fall within the concept of eco-manufacturing, as indicated by the absence of a catalyst and by the generation of water and nitrogen as the only synthesis by-products. The versatility of these copolydendrimers is shown by their numerous chemical functions, with an ability to react differently, thereby conferring to these copolydendrimers an original polyfunctional nature.

(57) **Abrégé :** La chimie des polymères est l'un des domaines les plus attrayants à la fois au niveau académique qu'à l'échelle industrielle. Cette discipline génère une activité économique importante et se situe à l'interface de plusieurs technologies appliquées de notre quotidien. La vitalité de ce domaine impose fortement de concevoir de nouvelles architectures macromoléculaires pour en assurer le progrès et les performances et pour mettre continuellement sur le marché de nouveaux polymères et commodités. Après les polymères linéaires, le concept de fabrication de copolymères possédant deux segments dans la chaîne principale a permis d'enrichir la bibliothèque de ces macromolécules et d'envahir d'autres secteurs industrielles jusqu'ici impénétrables. D'une façon complémentaire, les dendrimères sont des macromolécules construits étape par étape avec une grande précision. Leurs atouts en termes de topologie et de réactivité de surface ont été exploités pour interagir avec les cellules vivantes (nano-médecine) et avec des entités chimiques exotiques (catalyse). Etonnamment, aucun vrai polymère construit par assemblage de plusieurs dendrimères n'a été rapporté à ce jour. Pourtant, les effets synergétiques et la transition d'une échelle dendrimère à celle de polymère seraient d'un intérêt indéniable pour ces architectures. Le travail qui fait l'objet de cette invention propose de synthétiser, en considérant l'absence totale sur la marché de ce type de macromolécules, des copoly-dendrimères à hétéroatomes, géants tridimensionnels. Les dendrimères initiaux sont conçus de telle façon à ce qu'ils réagissent aisément entre eux, générant ainsi un réseau tridimensionnel construit de la répétition d'objets complexes. En plus, ces synthèses sont extrêmement écologiques et s'inscrivent dans l'éco-fabrication; aspect illustré par l'absence de catalyseur et la génération d'eau et d'azote comme seuls sous-produits de synthèse. La versatilité de ces co-poly-dendrimères est illustrée par leur grand nombre de fonctions chimiques, susceptibles de réagir différemment, ce qui confère à ces copolydendrimères un caractère multifonctionnel original.

WO 2017/222358 A2

[Suite sur la page suivante]

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))*

— *avec tous renseignements concernant une requête en restauration du droit de priorité présentée en ce qui concerne une ou plusieurs revendications de priorité (règles 26bis.3 et 48.2(b)(vii))*

Nouvelles macromolécules géantes : les copoly-dendrimères contenant des hétéroatomes

Domaine de l'invention :

La présente invention décrit une nouvelle classe de macromolécules géantes appelées ici : copolydendrimères. L'invention consiste en l'association d'au moins deux entités dendritiques renfermant des hétéroatomes et leur fusion par co-condensation polymérique pour former un réseau ramifié tridimensionnel. Cette nouvelle catégorie de copolymères tridimensionnels offre un potentiel inédit dans la technologie des polymères en raison de sa particularité : forme globulaire, complexité moléculaire, porosité, sphéricité, stabilité, ect...ce qui en fait un matériau de choix dans de nombreuses applications dans le domaine des matériaux macro-, nano- et poly-structurés.

Etat de la technique :

La synthèse et l'ingénierie manufacturière des polymères est l'un des domaines les plus attrayant tant au niveau académique qu'à l'échelle industrielle et génère une activité économique importante. Les applications quasi-illimitées des polymères nécessitent de disposer constamment d'une large bibliothèque de macromolécules à différentes variantes et d'en évaluer les propriétés. La mise au point de nouvelles architectures macromoléculaires élargit la gamme des propriétés et ouvre de nouvelles niches d'applications des polymères. Parmi les macromolécules les plus attrayantes, les objets réticulés occupent une place de choix incontournable dans ce domaine et trouvent des applications variées incluant par exemple, la chromatographie, le stockage et la séparation des gaz, la filtration et la nano-filtration, la détection, l'automobile et l'aéronautique, les biomatériaux, les revêtements ainsi que les matériaux composites et nancocomposites. Spécifiquement, les polymères appelés « *covalent organic framework* » sont préparés par co-condensation de petits monomères solubles possédant plusieurs fonctions polymérisables, ce qui permet leur croissance dans les trois dimensions. Ces matériaux polymères sont utilisés pour le piégeage du CO_2, la catalyse, la séparation des gaz et la détection.

D'un autre coté et en connexion étroite avec le domaine des macromolécules géantes, les dendrimères sont des molécules de haut poids moléculaires, fonctionnelles et hautement ramifiées. Les dendrimères se distinguent de leurs analogues linéaires par la grande précision de leur fabrication étant donné qu'ils sont construits étape par étape, par la répétition d'une séquence de réaction permettant la multiplication de chaque unité répétitive et des fonctions terminales. Cette construction conduit à des macromolécules mono-disperses, homogènes et dotées d'une topologie spécifique en terme de périodicité et d'une concentration de réactivité au niveau de leur surface. Le caractère modulable du cœur, des branches et des fonctions localisées en surface permet de diversifier aisément leur réactivité (*Katir, N.; El Brahmi, N.; El Kadib, A.; Mignani, S.; Caminade, A.-M.; Bousmina, M.; Majoral, J. P. Synthesis of Onion-Peel Nanodendritic Structures with Sequential Functional Phosphorus Diversity. Chem. Eur. J.,*

2015, 21, 6400-6408). Le contrôle de leur arborescence avec un grand degré de précision accompagné de ce qui est communément désigné comme « *effet de génération*» sont certainement les éléments les plus avantageux dans la chimie des dendrimères. Ceci permet de fabriquer des objets chimiques sur mesure et d'en ajuster ensuite les performances. Le premier dendrimère a été décrit par Tomalia en 1986 (*Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers. Macromolecules, 1986, 19, 2466-2468)*. La particularité des dendrimères comme macromolécules a conduit à leur implémentation dans une série d'application, notamment la fabrication d'outils pour le diagnostic et comme transporteur de médicament. Leur structure bio-inspirée, très similaire à un arbre géant, confère à ces dendrimères une réactivité remarquable notamment vis-à-vis des cellules biologiques, ce qui en fait des outils incontournables en nano-médecine. Dans cette catégorie, les dendrimères phosphorés sont encore les plus attractifs pour plusieurs raisons : la présence du phosphore dans le squelette des dendrimères offre la possibilité d'une caractérisation fine et précise de ces édifices, notamment par RMN du phosphore (*Caminade, A.-M.; Laurent, R.; Turrin, C.-O.; Rebout, C.; Delavaux-Nicot, B.; Ouali, A.; Zablocka, M.; Majoral, J.-P. Phosphorus dendrimers as viewed by ^{31}P NMR spectroscopy; synthesis and characterization. C. R. Chimie, 2010, 13, 1006-1027)*. Le caractère vivant des combinaisons phosphore-azote constitue un potentiel pour des applications biomédicales. L'hydrophobicité de leur cœur et la polarité des groupements externes confèrent à ces dendrimères un caractère amphiphile ; ces deux aspects seraient à la base de leur similitude avec les enzymes. En dernier, leur caractère inorganique et la présence d'hétéroatome leur assurent une grande stabilité.

Par distinction des polymères classiques (figure 1a), le concept de copolymères (également appelés polymères à bloc) développés jusqu'ici a montré que la cohabitation de plusieurs segments dans le même squelette polymérique confère au polymère final les propriétés initiales de chaque bloc (figure 1b). Si en plus, les blocs de départ sont complexes, leur combinaison dans le matériau final devrait conduire à une accumulation holistique des propriétés. Autrement dit : le polymère final héritera les propriétés des éléments de départ mais générera également des propriétés qui lui seront spécifiques. Par exemple, ces polymères peuvent avoir intuitivement la réactivité des entités de départ mais posséderaient en plus une porosité hiérarchique, une orientation préférentielle, une hydrophobicité et une stabilité accrue. Tous ces éléments sont d'un grand intérêt dans la technologie des polymères, leur formulation et la synthèse de nouveaux matériaux et nano-composites.

Par exemple, pour augmenter la complexité macromoléculaire d'un édifice, des dendrimères ont été greffés sur les chaines latérales de polymères linéaires (figure 1c). Des dendrimères hyperbranchés ont été également synthétisés par réticulation. Cependant, ces travaux ne présentent qu'une extension aux macromolécules déjà connues. En effet, aucun travail n'a porté sur la synthèse de structures tridimensionnelles par polymérisation de deux ou plusieurs globules dendritiques contenant des hétéroatomes (figure 1d).

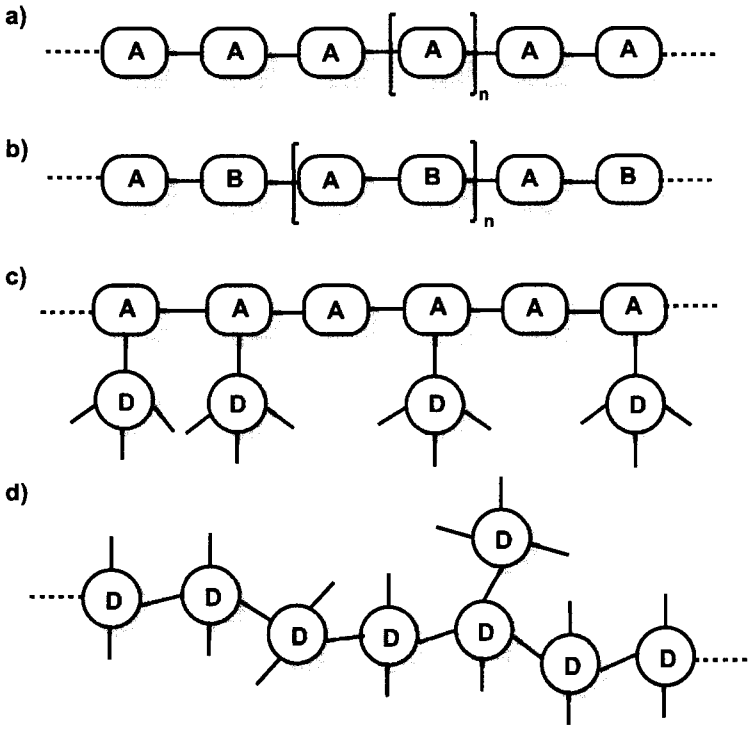


Figure 1. Illustration des différentes structures polymériques existantes (a-c) et de la structure faisant l'objet de la présente invention (d).

Les inventeurs ont mis au point une méthode de synthèse des macromolécules poly-structurées et aussi une nouvelle classe de macromolécules géantes par polymérisation d'entités ayant une grande complexité moléculaires, en l'occurrence les dendrimères. Les polymères qui en résultent sont appelés *co-polydendrimères*.

Description de l'invention :

Un premier aspect de l'invention consiste en la préparation de nouveaux copolymères dentritiques fusionnés par une nouvelle méthode de synthèse.

Selon un deuxième aspect de l'invention, il est rapporté la préparation de copolydendrimères par la polymérisation radicalaire ou par co-condensation polymérique de deux ou plusieurs différents dendrimères contenant des hétéroatomes.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est rapporté la copolymérisation d'au moins deux deux différents dendrimères renfermant des hétéroatomes, et ceci en absence de métal comme catalyseur.

Un quatrième aspect de l'invention rapporte la co-condensation polymérique d'au moins deux différents dendrimères renfermant des hétéroatomes et possédant respectivement des groupements aldéhydes et des groupements amines.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est décrit la co-condensation polymérique d'au moins deux différents dendrimères renfermant des hétéroatomes et possédant respectivement des groupements acides carboxyliques et des groupements amines.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est prévu co-condensation polymérique par voie radicalaire d'au moins deux différents dendrimères renfermant des hétéroatomes.

Selon un septième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation de différentes générations de dendrimères dans la co-condensation polymérique de plusieurs dendrimères à hétéroatomes.

Selon un huitième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation de dendrimères avec des groupements phosphorés, azoté, et soufrés.

Selon un neuvième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation dans ces co-condensations polymériques, des dendrimères phosphorés, azoté et soufrés, renfermant une molécule de viologène.

Brève description des figures :

Figure 1. Illustration des différentes structures polymériques existantes (a-c) et de la structure faisant l'objet de la présente invention (d).

Tableau 1. Tableau décrivant les combinaisons ayant permet d'accéder aux copolydendrimères et spécifiant le nombre de phosphore que contient le polymère final.

Figure 2. Schéma représentatif des dendrimères à terminaison amine, à terminaison aldéhyde ou à terminaison acide caboxylique.

Figure 3. Description de la copolymérisation des entités précédemment mentionnées.

Figure .4 charte des unités utilisées pour la synthèse des copolydendrimères.

Exemple non limitatif de préparation de copolydendrimères, :

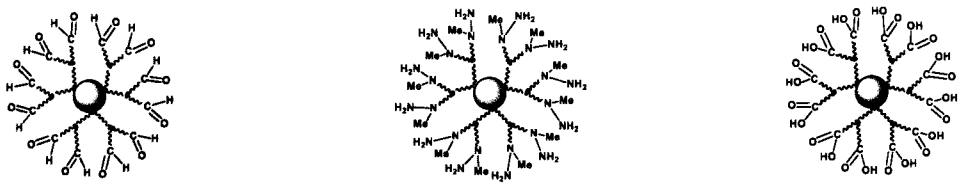


Figure 2. Illustration des dendrimères a terminaison amine (au milieu) et à terminaison acide carboxylique (à droite) et aldéhyde (à gauche).

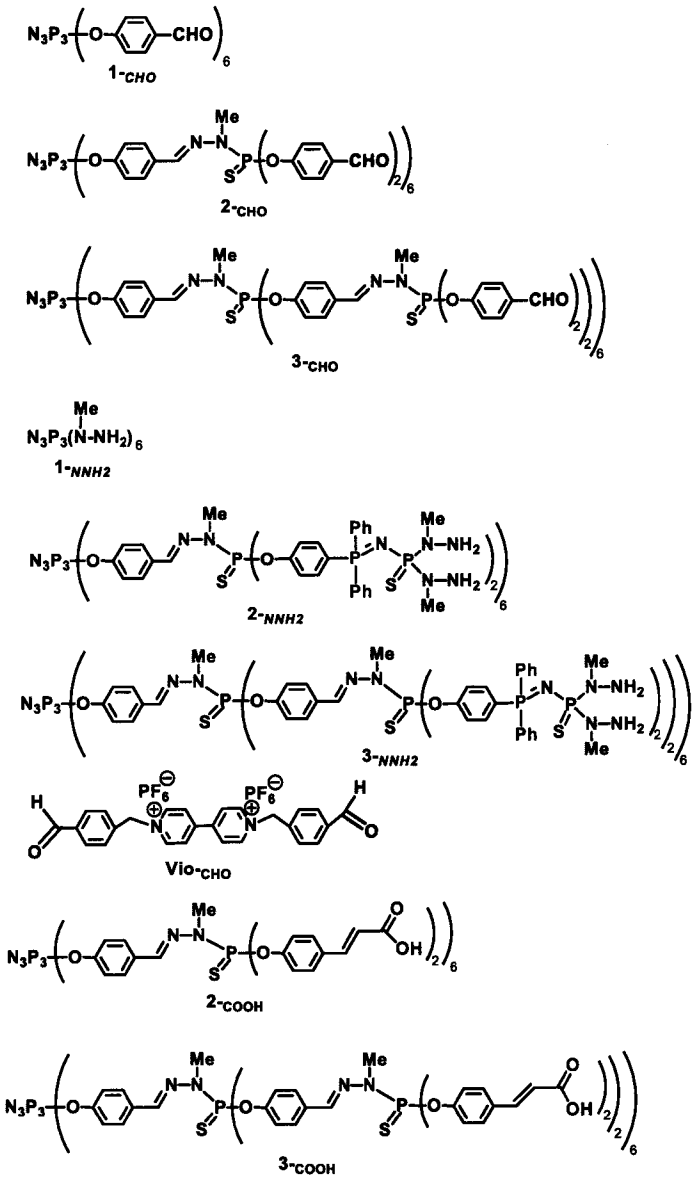


Figure 4. Charte des unités utilisées pour la synthèse des polydendrimères.

	1-_{NNH2}	1-_{CHO}	2	9,33 17,31	
	2-_{NNH2}	2-_{CHO}	6	8,35	56,47
	2-_{NNH2}	3-_{CHO}	7	8,52	57,14
	3-_{NNH2}	$Vio\text{-}_{CHO}$	6	10,63	57,67
	1-_{NNH2}	1-_{COOH}	3	9,13 27,79	60,73
	1-_{NNH2}	2-_{COOH}	4	9,14 27,27	61,78

P_1: A une solution du dendrimère **1-_{NNH2}** (20 mg, 4,94 10^{-5} mol) dans 3 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **1-_{CHO}** (42,5 mg, 4,93 10^{-5} mol) dans 5 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le solide est lavé avec le THF puis l'éthanol et enfin avec l'acétone. Le polydendrimère **P_1** est obtenu sous forme d'une poudre

blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 31,18 (N-Me), 121,15 (C_6H_4), 127,70 (C_6H_4), 128,63 (C_6H_4), 133,50 (CH=N et (C_6H_4)), 150,05 (C_6H_4), 154,71 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 9,33 (N_3P_3-O), 17,31 (N_3P_3-N).

P_2: A une solution du dendrimère **2-$_{NNH2}$** (40 mg, 5,94 10^{-6} mol) dans 4 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **2-$_{CHO}$** (34 mg, 1,19 10^{-5} mol) dans 6 mL de THF. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le solide est lavé avec le THF, l'éthanol puis l'acétone. Le polydendrimère **P_2** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 32,35 (N-Me), 121,32 (C_6H_4), 128,05 (C_6H_4 et C_6H_5), 132,89 (CH=N, C_6H_5 et C_6H_4), 151,17(C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 8,35 (N_3P_3 et PPh_2), 56,47 (P=S).

P_3: A une solution du dendrimère **2-$_{NNH2}$** (40 mg, 5,94 10^{-6} mol) dans 4 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **3-$_{CHO}$** (40,5 mg, 5,91 10^{-6} mol) dans 4 mL de THF. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le précipité est lavé avec le THF, l'éthanol puis avec l'acétone. Le polydendrimère **P_3** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 32,13 (N-Me), 121,42 (C_6H_4), 128,17 (C_6H_4, C_6H_5), 132,49 (CH=N, C_6H_5 et C_6H_4), 151,14 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 8,52 (N_3P_3, PPh_2), 57,14 (P=S).

P_4: A une solution du dendrimère **3-$_{NNH2}$** (40 mg, 2,74 10^{-6} mol) dans 5 mL d'acétone est ajoutée à une solution de **Vio-$_{CHO}$** (45 mg, 6,58 10^{-5} mol) dans 6 mL d'acétone. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 heures puis filtré et le précipité est lavé avec l'acétone. Le polydendrimère **P_4** est obtenu sous forme d'une poudre orange. RMN ^{13}C (100 MHz,) δ 32,06 (N-Me), 64,43 (N-CH_2), 122,38 (C_6H_4, NC_5H_4), 129,00 (C_6H_5, C_6H_4, NC_5H_4), 130.11 (C_6H_4, NC_5H_4), 132.07 (C_6H_4, NC_5H_4), 137.75 (CH=N, C_6H_5 and (C_6H_4), 145.48 (NC_5H_4), 151,39 (C_6H_4, NC_5H_4), 153,69 (C_6H_4, NC_5H_4); RMN ^{31}P (162 MHz,) δ -143,96 (hept, J = 702.6 Hz, PF_6), 10,70 (N_3P_3, PPh_2), 57,23 (P=S).

P_5: A un mélange de **1-$_{COOH}$** (20 mg, 5,95 10^{-6} mol), 1-éthyl-3-(3diméthylaminopropyl)carbodiimide (15 mg, 7,85 10^{-5} mol) et diméthylaminopyridine (9 mg, 7,4 10^{-5} mol) dans 10 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **1-$_{NNH2}$** (4,8 mg, 1,19 10^{-5} mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 120 heures. Après filtration, le résidu est lavé avec le THF et le CH_2Cl_2. Le polydendrimère **P_5** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 35,52 (N-CH_3), 39,73 (N-Me), 121.03 (C_6H_4), 122.04 (C_6H_4), 132.03 (C_6H_4), 138.75 (CH=N and (C_6H_4), 140.41 (C_6H_4), 151.24 (C_6H_4), 167.10 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 9,13 (N_3P_3-O), 27,79 (N_3P_3-N), 60,73 (P=S).

P_6: A un mélange du dendrimère **2-$_{COOH}$** (60 mg, 7,63 10^{-6} mol), 1-éthyl-3-(3diméthylaminopropyl)carbodiimide (38 mg, 2,10 10^{-4} mol) et diméthylaminopyridine (22 mg, 1,83 10^{-5} mol) dans 20 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **1-$_{NNH2}$** (12 mg, 2,96 10^{-5} mol). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 120 heures à température ambiante. Après filtration, le résidu est lave avec le THF et le CH_2Cl_2. Le polydendrimère **P_6** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 40,76 (N-Me), 122,39 (C_6H_4), 131,99 (C_6H_4), 139,99 (C_6H_4), 151,19 (C_6H_4), 168,22 (CON); Solid state ^{31}P NMR (162 MHz) δ 9.14 (N_3P_3-O), 27,27 (N_3P_3-N), 61,78 (P=S).

Revendications.

1. Procédé de synthèse de nouveaux co-polydendrimères renfermant des hétéroatomes à partir d'au moins deux dendrimères comme précurseurs de départ.

2. Méthodologie de synthèse, aboutissant à des copolydendrimères nanosphériques formant un réseau tridimensionnel.

3. Synthèse selon la revendication 2, caractérisée en ce que les copolydendrimères tridimensionnels soient obtenus par fusion de deux ou plusieurs différents dendrimères.

4. Copolymérisation selon la revendication 3, caractérisée à ce qu'au moins un dendrimère à hétéroatomes utilisé lors de la co-condensation comporte des fonctions amines terminales en surface.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le second dendrimère à hétéroatomes utilisé pour la co-condensation comporte des fonctions réactives en surface de type aldéhydes, acides carboxyliques, ester méthyliques, anhydrides, chlorure d'acides.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les dendrimères possédant des hétéroatomes et à terminaison amine, aldéhydes, et acides utilisés lors de la polycondensation soient de génération 0 à 10.

7. Polymérisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que la co-condensation polymérique des différents dendrimères à hétéroatomes soit effectuée en absence de catalyseur, en présence d'un catalyseur métallique, d'un amorceur thermique, photochimique ou radicalaire.

8. Procédé selon la revendication 4 et 5, caractérisé en ce que le cœur d'au moins un dendrimère à hétéroatomes soit de type cyclotriphosphazene, cyclotetraphosphazene, thiophosphine.

9. Polymérisation selon la revendication 4 et 5, caractérisée en ce qu'au moins un des dendrimères à hétéroatomes utilisées renferme une molécule photo-active de type viologène, spiropyrane, anthraquinone.

10. Procédé selon la revendication 3,4 et 5, caractérisé en ce que les copolydendrimères à hétéroatomes obtenus soient utilisés comme additifs dans les verres photochromes, électro-chromes et thermo-chromes, dans la peinture, dans les cellules photovoltaïques, dans les piles à combustibles et dans les nanotechnologies des nano-composites.