Des réservoirs d'électrons aux dendrimères : multiples facettes et applications

Didier Astruc*, professeur à l'université Bordeaux I, membre senior de l'Institut Universitaire de France, prix Le Bel SFC 2000

Summary **From electron reservoirs to dendrimers : multiple facets and applications**

A journey through the design and functions of dendrimers involving dendritic effects is proposed. It starts by the iteration principle in the $CpFe^+$ induced polyfunctionalization of proton-reservoir metal-sandwich complexes ultimately leading to the syntheses of large dendrimers. It is persued by delineating the electron-reservoir properties of these complexes which are very useful for a variety of applications as catalysts and sensors. Finally, the future of dendrimers is scrutinized in the nanoscopic context.

Mots-clés Dendrimère, organométallique, redox, capteur, catalyse.
Key-words Dendrimer, organometallic, redox, sensor, catalyst.

Comme les fullerènes, les dendrimères ont envahi nos journaux scientifiques depuis les années 1990. Polymères particuliers avec leurs formes arborescentes, ce sont les premières macromolécules synthétiques parfaitement définies, c'est-à-dire théoriquement de polymolécularité égale à 1,0 [1]. La technique reine pour leur caractérisation est la spectrométrie de masse (observation du pic moléculaire, en particulier par la technique MALDI TOF pour les grands dendrimères). Ils ont suscité un formidable engouement en raison de leur esthétique et des variétés infinies de logos moléculaires se prêtant à l'imagination des chimistes pour leur construction [2-5]. Désormais, le domaine des dendrimères nous promet de multiples applications.

Les dendrimères

Un dendrimère est une macromolécule en forme de chou-fleur construite par itération, c'est-à-dire génération après génération. Le terme « dendrimer », proposé par Tomalia [2], est composé à partir du grec δενδρον = arbre et de *mer* (pour oligomère ou polymère). Il est donc partiellement impropre car un chou-fleur n'a pas de tronc. Le terme « dendron » est utilisé pour désigner les vrais arbres moléculaires, ceux qui possèdent un tronc fonctionnel. Le terme dendron ne contient pas le suffixe *mer* car les dendrons sont plutôt des arbustes de faible masse molaire et sont généralement utilisés comme briques pour construire les dendrimères. Les dendrons sont très utiles car on peut les fixer sur divers supports moléculaires ou solides. Les constructions de dendrimères ont d'abord été effectuées de façon divergente par les groupes de Denkevalker [4] (polylysine, un grand dendrimère non symétrique, 1983), de Tomalia [3] (très grands dendrimères symétriques jusqu'à la 10^e génération théoriquement avec 3 012 branches, 1985) et Newkome [5] (arboroles, dendrimères à 27 branches, 1985). En 1990 est apparue la méthode convergente, élégante et plus propre, basée sur la protection et déprotection des fonctions réactives d'un dendron, publiée quasi-simultanément par les groupes de Fréchet [6] et de Miller [7], puis de Moore [8], mais qui conduit rapidement à une limitation stérique et donc, contrairement à la méthode divergente, ne permet pas d'accéder à de très grands dendrimères [2, 5]. De Gennes a prédit une génération-limite, pour la construction divergente régulière, correspondant à la saturation de la surface globulaire par les terminaisons des branches du dendrimère. Cette théorie très intéressante a été vérifiée par les expérimentateurs. Elle semble donc tout à fait valable pour les dendrimères rigides, ou ayant des fonctions de surface qui donnent lieu à des liaisons hydrogène entre elles (amines, etc.) ou qui possèdent une charge. Cependant, si ces particularités sont absentes, il se peut que les extrémités se recroquevillent à l'intérieur, ce qui conduirait à densifier le cœur plutôt que la surface. Ainsi, nous avons synthétisé des dendrimères à terminaisons oléfiniques dont le nombre maximum, s'il devait saturer la surface, devrait se situer autour de 6 000 branches. Au lieu de cela, nous avons pu, suivant un schéma proche de celui décrit dans cet article, synthétiser sans problème des dendrimères, solubles dans le pentane, ayant un nombre théorique de branches avoisinant 180 000. Il semble donc que la limite soit imposée par le volume plutôt que par la surface du dendrimère en l'absence de l'une des conditions spéciales mentionnées ci-dessus. Cette nouvelle perspective ouvre le champ à des dendrimères géants dont on pourra attendre un nouveau type de propriété.

* Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR CNRS 5802, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05 56 84 62 71. Fax : 05 56 84 66 46. E-mail : d.astruc@lcoo.u-bordeaux.fr

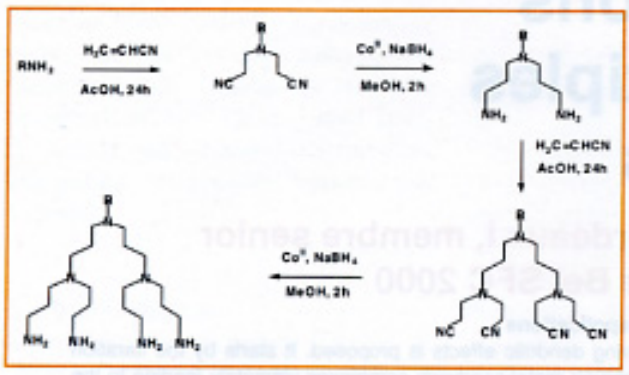

Schéma 1 - Réactions avec itération publiées par Vögtle.

Découverte des processus chimiques d'itération

Les polymères branchés, ancêtres des dendrimères, sont connus depuis les travaux de Fleury [9] dans les années 1940, mais on peut fixer l'origine des dendrimères à la fin des années 70. En 1978, Vögtle [10] publie une séquence (une réaction de Michaël suivie d'une réduction) avec itération permettant le passage d'une monoamine à une tétraamine (*schéma 1*). La réduction des nitriles en amines était effectuée avec des rendements médiocres et la réaction passa presque inaperçue de la communauté scientifique pendant 15 ans. Ce n'est qu'en 1993, après l'apparition des grands dendrimères du fait des groupes américains mentionnés ci-dessus, que les groupes de Mülhaupt [11] et de Meijers [12] en ont tiré profit pour en synthétiser des dendrimères jusqu'à 64 branches qui sont maintenant commerciaux.

Quelques mois après l'article de Vögtle, en 1979, nous avons publié une autre réaction avec itération de nature dendritique. Celle-ci consiste en six séquences de dépronation-alkylation de l'hexaméthylbenzène complexé au greffon activant $CpFe^+$, procédant en un seul pot [13-17]. La complexation par $CpFe^+$ abaisse en effet de 15 unités (de 43 à 28 dans le DMSO) le pK_a de C_6Me_6 [18], ce qui permet l'utilisation de bases courantes telles que *t*-BuOK ou KOH dans ce processus (*schéma 2* et, pour le mécanisme, *schéma 3*). Cette méthode allait constituer le point de départ de nos recherches sur les dendrimères et métallodendrimères dont les principaux aspects sont illustrés aujourd'hui dans cet article.

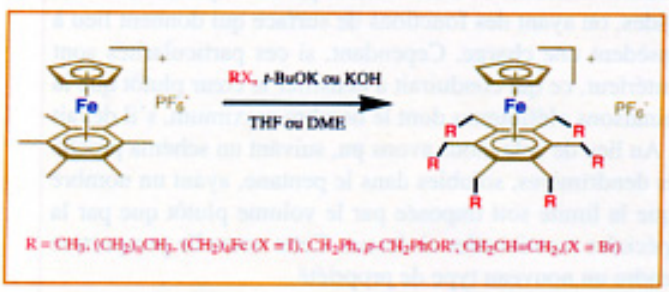

Schéma 2 - Réactions de déprotonation-alkylation avec itération (« one-pot »).

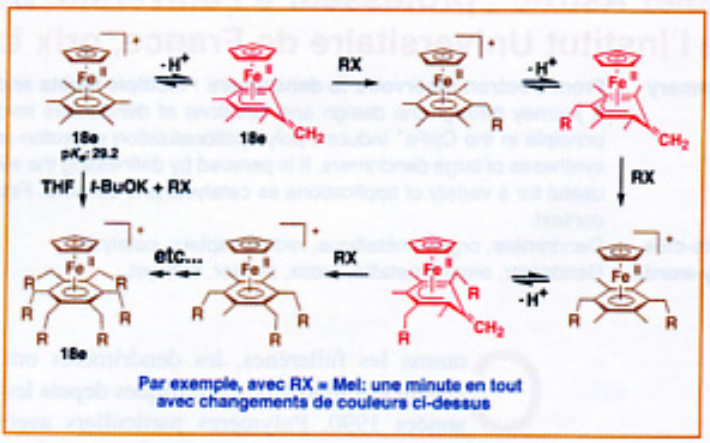

Schéma 3 - Mécanisme des réactions de déprotonation-alkylation du schéma 2.

En fonction du nombre et des positions relatives des groupements méthyles du polyméthylbenzène utilisé comme ligand, on peut remplacer un, deux ou trois protons de chaque méthyle, ce nombre étant fonction de l'encombrement stérique [14]. La méthode est d'emploi très facile, applicable à température ambiante sur de grandes échelles et fournit des rendements bruts quantitatifs en cœurs d'étoiles et de dendrimères chiraux et non chiraux [14-17]. Par exemple, la réaction avec le bromure d'allyle et KOH à 40 °C permet d'accéder au complexe chiral dodécaallylé dans lequel la directionnalité est complètement bloquée (*schéma 4*) [16]. Le principe de ces réactions itératives dendritiques est général : il a été appliqué à d'autres métaux (Ru, Co, Rh)

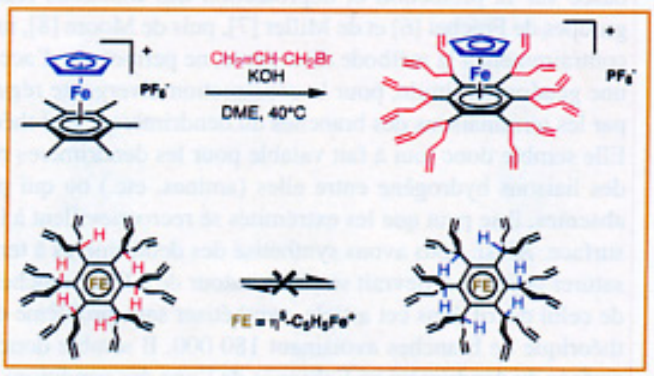

Schéma 4 - Dodéca-allylation de l'héxaméthylbenzène induite par le greffon activant $(C_5H_5)Fe^+$ à 40 °C. Notez la directionnalité non interchangeable des chaînes dans le complexe chiral très encombré formé.

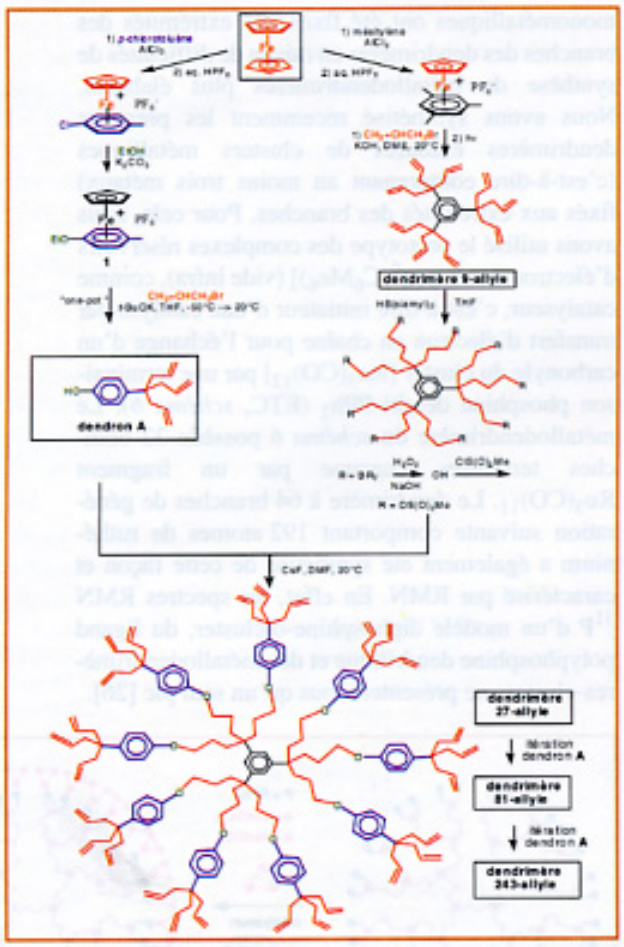

Schéma 5 - Exemple de stratégie utilisant différentes conséquences de l'activation des aromatiques vis-à-vis des réactions nucléophiles (« umpolung ») par le greffon $(C_5H_5)Fe^+$ pour la synthèse de grands dendrimères à partir du ferrocène.

et au ligand C_5Me_5 (Cp*) dans les complexes cationiques à 18 électrons [14b-d].

Avec le ligand mésitylène, l'activation par $CpFe^+$ conduit au remplacement des neuf protons benzyliques, c'est-à-dire au dérivé nonaallylé [17], la réaction étant maintenant communément utilisée au laboratoire comme point de départ des synthèses dendritiques (*schéma 5*, colonne de droite). De la même façon, un dendron (arbuste moléculaire) est synthétisé à partir du complexe du *p*-éthoxytoluène dans des conditions également douces par réaction avec *t*-BuOK et le bromure d'allyle avec un rendement de 50 % pour 8 étapes en un seul pot : trois séquences de déprotonation-allylation suivies de la coupure hétérolytique de la liaison O-C et de la décomplexation par réduction (*schéma 5*, colonne de gauche [19]). Toutes ces réactions sont considérablement activées par le greffon $CpFe^+$. Le couplage de ce dendron avec le cœur dendritique à 9 branches conduit au dendrimère de 1ère génération à 27 branches allyles (*schéma 5*, bas) [19].

L'itération permet d'accéder, en peu de générations, à de grands dendrimères grâce à des réactions d'hydroélémentation des doubles liaisons : 81 branches à la 2e génération, 243 branches à la 3e génération (*chart 1*) pour l'hydroboration et jusqu'à des nombres théoriques de branches beaucoup plus élevés pour l'hydrosilylation.

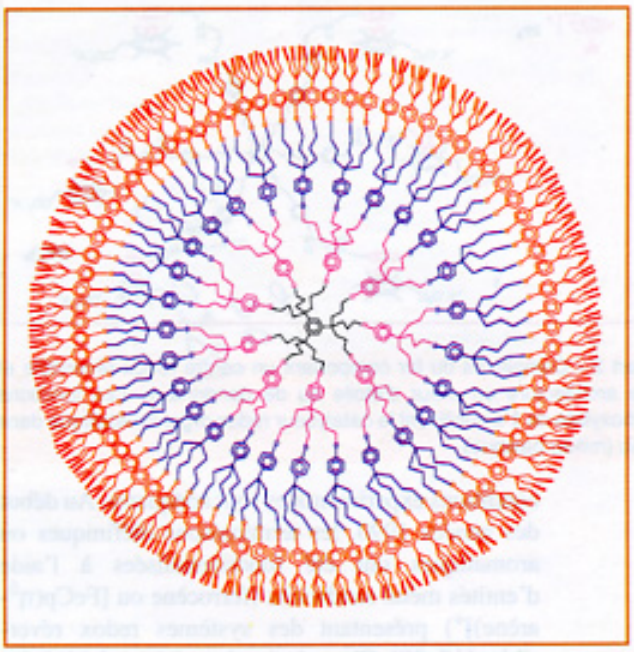

Chart 1 - Dendrimère comportant théoriquement 243 branches allyle et seulement trois générations, synthétisé suivant le schéma 5.

Ces grands dendrimères sont caractérisés par RMN (^1H, ^{13}C, ^{29}Si), spectrométrie de masse MALDI TOF, chromatographie d'exclusion stérique et/ou microscopie électronique par transmission après complexation des doubles liaisons périphériques par OsO_4 afin d'introduire des atomes lourds observables. Par exemple, le spectre de masse MALDI TOF du dendrimère du *schéma 5* à *27* branches ne comporte que le pic moléculaire et celui du dendrimère-81-allyle montre que le pic moléculaire est dominant [19]. Le pic moléculaire est aussi observé dans le spectre du dendrimère silylé à 243 branches allyles.

Premiers dendrimères organométalliques, premiers dendrimères-clusters métalliques et catalyse

Lors des réactions itératives de synthèse de dendrons et de dendrimères du *schéma 5*, le métal peut aussi rester fixé au ligand dendritique si les

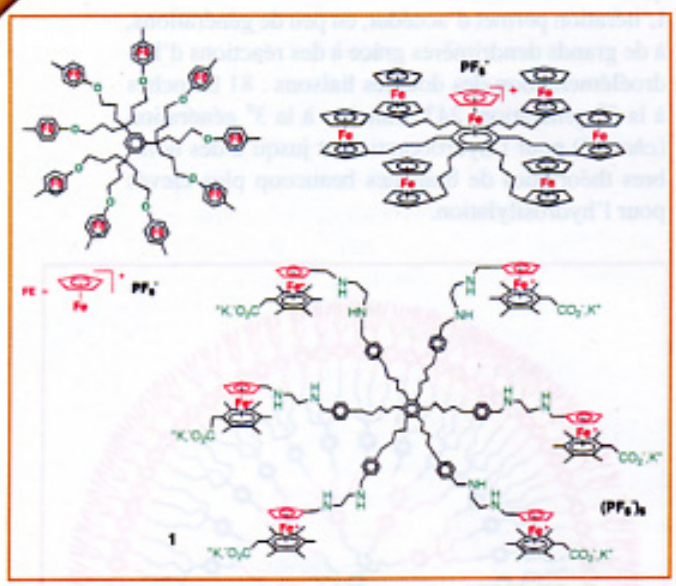

Chart 2 - Complexes du fer comportant un centre redox réversible et une architecture en cœur d'étoile ou de dendrimère. Les fonctions carboxylate de **1** solubilisent le catalyseur redox organométallique dans l'eau (milieu basique).

conditions expérimentales sont adéquates. Au début des années 1990, les terminaisons oléfiniques ou aromatiques ont été fonctionnalisées à l'aide d'entités métal sandwichs (ferrocène ou $[FeCp(\eta^6\text{-arène})]^+$) présentant des systèmes redox réversibles [17, 20]. C'est ainsi qu'ont été synthétisés les premiers dendrimères organométalliques (*chart 2*), lesquels possèdent des propriétés de catalyseurs redox. En particulier, les complexes hexanucléaires en étoile comme **1** sont solubles dans l'eau en milieu basique et présentent deux états redox stables (Fe^I/Fe^{II}), ce qui leur confère la propriété de réservoir d'électron (vide infra) active même dans l'eau. Cette solubilité, acquise grâce à l'hétérobifonctionnalisation du catalyseur par réaction de sa forme Fe^I avec O_2, a permis d'accéder aux constantes de vitesse de catalyse par le système redox Fe^I/Fe^{II} de réduction cathodique des nitrates ($k = 10^3$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$) et nitrites ($k = 2{,}7 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$) en NH_3 en milieu aqueux basique. Ces vitesses sont équivalentes à celles qui sont obtenues avec les complexes monométalliques de même force motrice (*chart 2*) [21].

La catalyse organométallique à l'aide des métallodendrimères classiques était en fait apparue en 1994 avec les travaux issus des équipes de Brunner [22], Van Koten [23] et Dubois [24] et s'est bien développée avec de nombreux auteurs depuis lors [25]. C'est ainsi qu'est apparue une nouvelle génération de catalyseurs, intermédiaires entre homogènes et supportés, mais en principe parfaitement définis. Jusqu'à présent, seuls des catalyseurs monométalliques ont été fixés aux extrémités des branches des dendrimères en raison de difficultés de synthèse de métallodendrimères plus élaborés. Nous avons synthétisé récemment les premiers dendrimères entourés de clusters métalliques (c'est-à-dire comprenant au moins trois métaux) fixés aux extrémités des branches. Pour cela, nous avons utilisé le prototype des complexes réservoirs d'électron, $[Fe^ICp(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]$ (vide infra), comme catalyseur, c'est-à-dire initiateur d'une catalyse par transfert d'électron en chaîne pour l'échange d'un carbonyle du cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ par une terminaison phosphine dendri-PPh_2 (ETC, *schéma 6*). Le métallodendrimère du *schéma 6* possède 32 branches terminées chacune par un fragment $Ru_3(CO)_{11}$. Le dendrimère à 64 branches de génération suivante comportant 192 atomes de ruthénium a également été synthétisé de cette façon et caractérisé par RMN. En effet, les spectres RMN ^{31}P d'un modèle diphosphine-dicluster, du ligand polyphosphine dendritique et des métallodendrimères-clusters ne présentent tous qu'un seul pic [26].

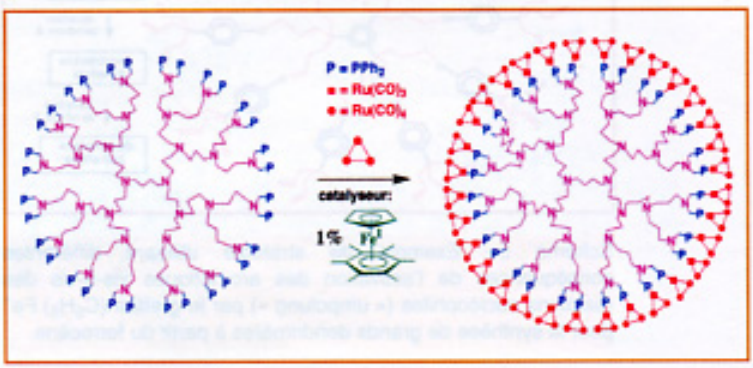

Schéma 6 - Application des complexes réservoirs d'électrons à la catalyse par transfert d'électron en chaîne : synthèse propre et facile des premiers dendrimères à périphérie constituée de clusters.

Complexes réservoirs d'électrons et batteries moléculaires dendritiques pour l'électronique moléculaire

Les systèmes redox présentant au moins deux formes redox stables avec un potentiel redox suffisamment négatif constituent des réservoirs d'électrons [18, 27-28]. C'est en particulier le cas de la riche famille des complexes $[FeCp(\eta^6\text{-arène})]^{+/0}$ dont le prototype est $[FeCp(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]^{+/0}$ et dont il existe des formes mono- et hétérobifonctionnelles qui se greffent sur les dendrimères comme nous l'avons vu au paragraphe

précédent. La forme neutre vert sapin de ce système redox est un complexe d^7 à 19 électrons du Fe^I stable jusqu'à 100 °C, dont la structure par diffraction des rayons X a montré la structure sandwich avec les cycles parallèles [13]. La spectroscopie photoélectronique (He-I) a montré qu'il s'agit, avec ses congénères perméthylés ou peréthylés, de la famille de composés neutres les plus riches en électrons qui soient connus, leurs potentiels d'ionisation mesurés par cette technique étant aussi bas (par exemple 4,21 eV pour $[Fe^ICp^*(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]$) que ceux des métaux alcalins. Remarquons que la forme cationique jaune à 18 électrons, robuste jusqu'à 300 °C ou dans H_2SO_4 concentré, peut facilement être synthétisée par centaines de grammes à partir de ferrocène et de l'aromatique, et qu'elle constitue aussi un réservoir de protons dont nous avons illustré ci-dessus les propriétés en synthèse itérative (*schéma 7*).

Nous avons vu au paragraphe précédent certaines applications de ces complexes réservoirs d'électrons. Celles-ci sont en effet diverses :

- Agents réducteurs [28-29] ou oxydants [27-28] précis et pratiques ;
- Catalyseurs redox [21, 30] (vide supra) ;
- Catalyseurs dans les réactions par transfert d'électron en chaîne [26, 31-32] (vide supra) ;
- Références indépendantes du milieu en électrochimie (avec les deux cycles perméthylés, elles sont bien meilleures que le ferrocène) [33] ;
- Capteurs pour la reconnaissance moléculaire (vide infra) [28].

Toutes ces applications sont utiles en chimie des dendrimères à laquelle ils apportent la dimension redox facilement manipulable. La fonctionnalisation des dendrimères polyoléfiniques par les silanes

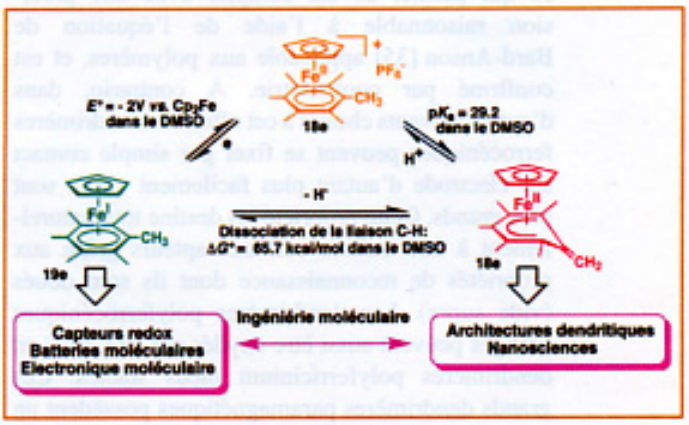

Schéma 7 - Complexes réservoirs d'électrons et de protons : fonctionnement et applications.

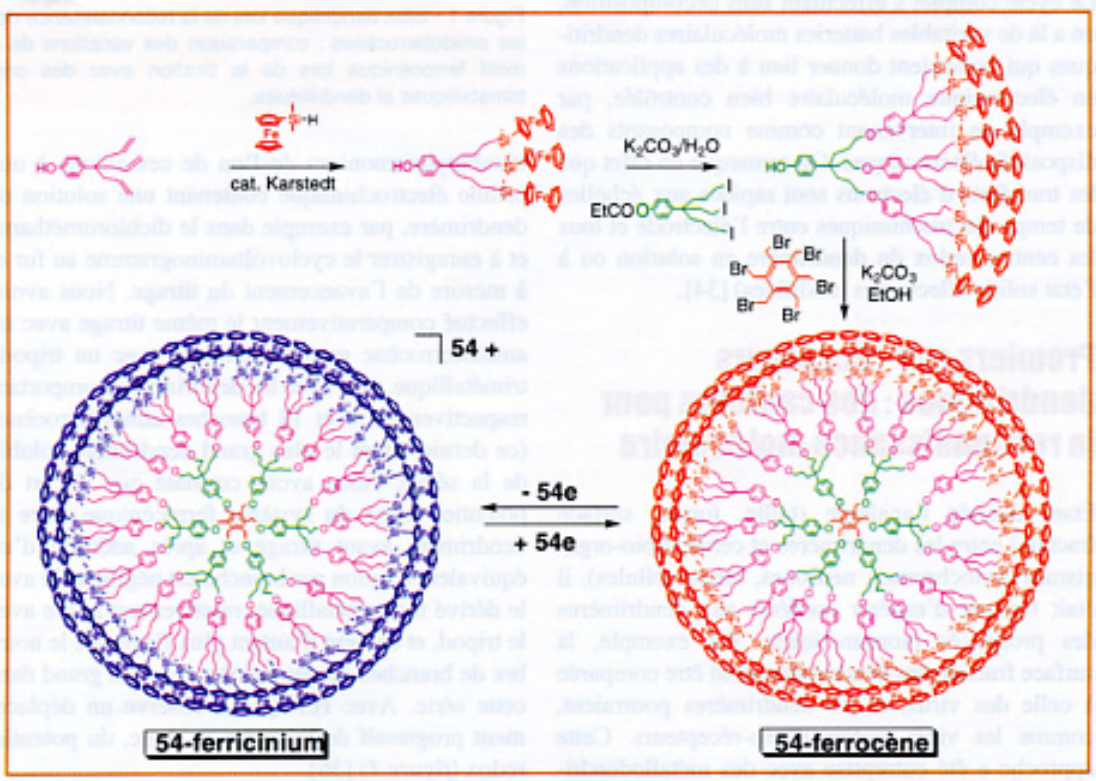

Schéma 8 - Méthode convergente pour la synthèse de batteries moléculaires (la méthode divergente permet d'atteindre des dendrimères comportant un nombre de motifs ferrocèniques encore beaucoup plus grand).

fonctionnels tels que [FcSi(Me)$_2$H] peut se faire par voie convergente [34a] ou divergente [34b], cette dernière méthode permettant d'accéder à des dendrimères possédant un très grand nombre de groupes ferrocényles (jusqu'à un nombre théorique de 243, *schéma 8*). Ces dendrimères ferrocéniques sont bien solubles dans les solvants organiques courants. Il est généralement possible de trouver un solvant qui évite l'adsorption sur électrode, ce qui permet de les compter avec une précision raisonnable à l'aide de l'équation de Bard-Anson [35] applicable aux polymères, et est confirmé par coulométrie. A contrario, dans d'autres solvants choisis à cet effet, ces dendrimères ferrocéniques peuvent se fixer par simple contact sur électrode d'autant plus facilement qu'ils sont plus grands. Cette propriété les destine tout naturellement à être utilisés comme capteurs grâce aux propriétés de reconnaissance dont ils sont doués (vide supra). Les dendrimères polyferrocéniques orangés peuvent aussi être oxydés par $NO^+BF_4^-$ en dendrimères polyferricinium bleus stables. Ces grands dendrimères paramagnétiques possèdent un très grand nombre théorique de spin pouvant aller jusqu'à 243/2, présentent un spectre Mössbauer tout à fait analogue à celui du ferricinium et peuvent être réduits en dendrimères ferrocéniques orangés.

Le cycle complet s'effectuant sans décomposition, on a là de véritables batteries moléculaires dendritiques qui pourraient donner lieu à des applications en électronique moléculaire bien contrôlée, par exemple en intervenant comme composants des dispositifs électroniques. On remarque en effet que les transferts d'électrons sont rapides aux échelles de temps électrochimiques entre l'électrode et tous les centres redox du dendrimère en solution ou à l'état solide (électrodes modifiées) [34].

Premiers exo-récepteurs dendritiques : des capteurs pour la reconnaissance moléculaire

Étant donnée l'analogie (taille, forme, surface fractale) entre les dendrimères et certains bio-organismes (cytochromes, neurones, virus, cellules), il était logique d'espérer conférer aux dendrimères des propriétés biomimétiques. Par exemple, la surface fractale des dendrimères peut être comparée à celle des virus, et les dendrimères pourraient, comme les virus, servir d'exo-récepteurs. Cette approche a été entreprise avec des métallodendrimères à terminaisons amidoferrocènes pour la reconnaissance d'oxo-anions tels que $H_2PO_4^-$ et HSO_4^-. La technique consiste à ajouter le sel de tétrabutylammonium de l'un de ces anions à une cellule électrochimique contenant une solution de dendrimère, par exemple dans le dichlorométhane, et à enregistrer le cyclovoltammogramme au fur et à mesure de l'avancement du titrage. Nous avons effectué comparativement le même titrage avec un amidoferrocène monométallique, avec un tripode trimétallique, puis avec les dendrimères comportant respectivement 9 et 18 branches amidoferrocènes (ce dernier étant le plus grand dendrimère soluble de la série). Nous avons constaté que l'écart de potentiel redox du système ferrocènique entre le dendrimère avant titrage et après addition d'un équivalent d'anion par branche est négligeable avec le dérivé monométallique, relativement faible avec le tripod, et devient d'autant plus élevé que le nombre de branches du dendrimère est plus grand dans cette série. Avec HSO_4^-, on observe un déplacement progressif de la vague et, donc, du potentiel redox (*figure 1*) [36].

Au contraire, avec $H_2PO_4^-$, une nouvelle vague apparaît à un potentiel moins positif que celui de la vague initiale. L'intensité de cette nouvelle vague

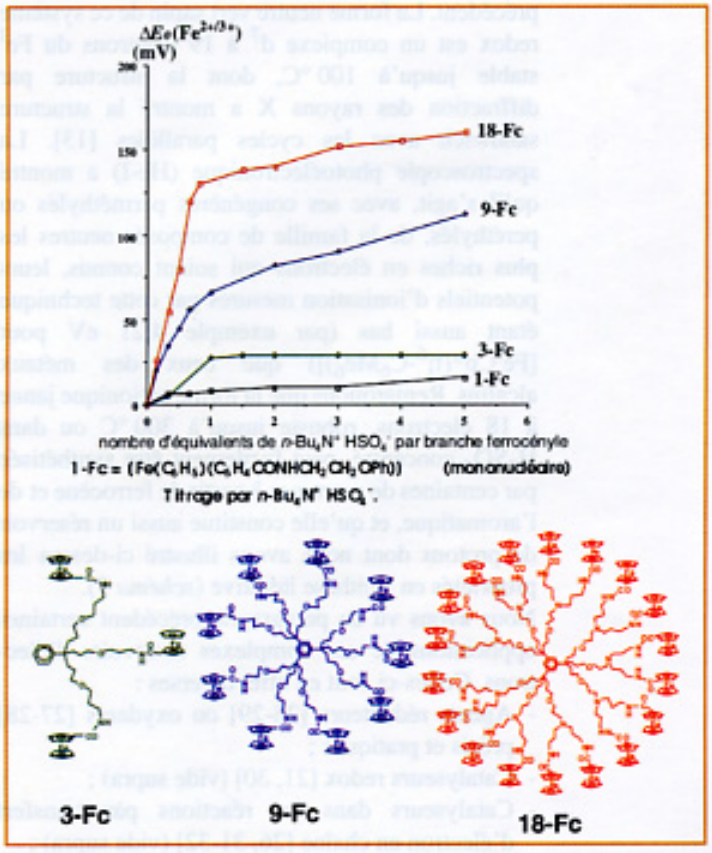

Figure 1 - Effet dendritique lors de la reconnaissance de l'anion HSO_4^- par les amidoferrocènes : comparaison des variations de potentiel redox du motif ferrocénique lors de la titration avec des composés mono- et trimétalliques et dendritiques.

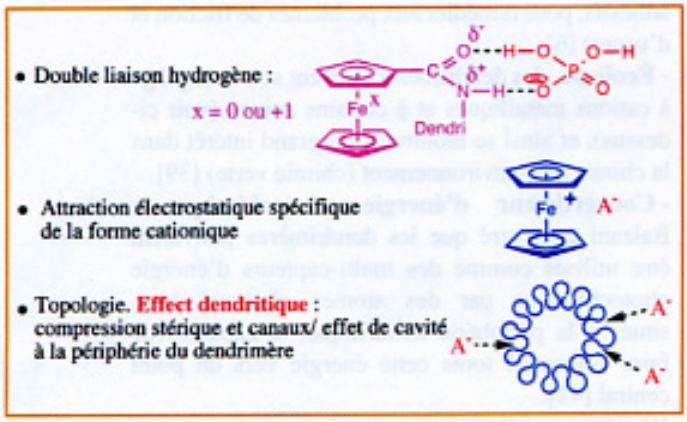

Figure 2 - Facteurs en synergie rationalisant l'effet dendritique.

croît au détriment de celle de la vague initiale jusqu'à disparition de la vague initiale lorsqu'un équivalent de [N*n*-Bu_4][H_2PO_4] par branche dendritique a été ajouté, les potentiels respectifs de ces deux vagues restant fixes au cours du titrage. La reconnaissance est par conséquent très spécifique à chaque oxo-anion. Elle est due, comme l'a indiqué Beer [37], à une synergie entre les facteurs de double liaison hydrogène chélatante, électrostatique (liaison entre l'anion et la forme cationique ferricinium lors de l'oxydation anodique) et topologique (*figure 2*). Ainsi, avec nos métallodendimères servant d'exo-récepteurs, on peut parler d'un véritable effet dendritique, c'est-à-dire d'une amélioration du phénomène de reconnaissance lorsque la génération du dendrimère croît. Les deux premiers facteurs de la synergie, pour importants qu'ils soient, sont insuffisants pour donner lieu à la reconnaissance (cas de l'amidoferrocène monométallique) en l'absence du facteur topologique. Dans les dendrimères, celui-ci est concrétisé par les cavités périphériques formées du fait du resserrement des branches. Le canal qui permet l'entrée de chaque cavité se rétrécit au fur et à mesure que la génération croît, ce qui améliore considérablement l'interaction du groupement amidique avec l'oxo-anion [36].

Bien que cette famille de métallodendrimères ne reconnaisse efficacement que certains oxo-anions et, en particulier, ne reconnaisse pas les halogénures, une autre famille de dendrimères reconnaît bien les halogénures et ne convient pas pour les oxo-anions : ce sont les dendrimères à terminaison [FeCp*(η^6-anilino-)] (avec Cp* = η^5-C_5Me_5). En effet, ceux-ci donnent une liaison hydrogène simple entre l'halogénure et l'hydrogène du NH exo cyclique rendu acide par l'effet électro-attracteur du greffon cationique Cp^*Fe^+. L'hôte et la branche dendritique présentent maintenant chacun un seul point d'encrage pour cette liaison hydrogène alors que les oxo-anions et les groupements amides en disposaient chacun de deux dans le cas précédent. La comparaison peut d'ailleurs être faite entre deux dendrimères à 24 branches de même constitution, différents seulement par la nature de l'entité métal sandwich terminal : amidoferrocène (*schéma 9*, à gauche) vs [Fe(η^6-anilino)(η^5-C_5Me_5)]$^+$ (*schéma 9*, à droite). Remarquons aussi que, ce dernier métallodendrimère étant polycationique dans la forme d^6, 18 électrons, Fe^{II}, on dispose alors de l'interaction électrostatique et la

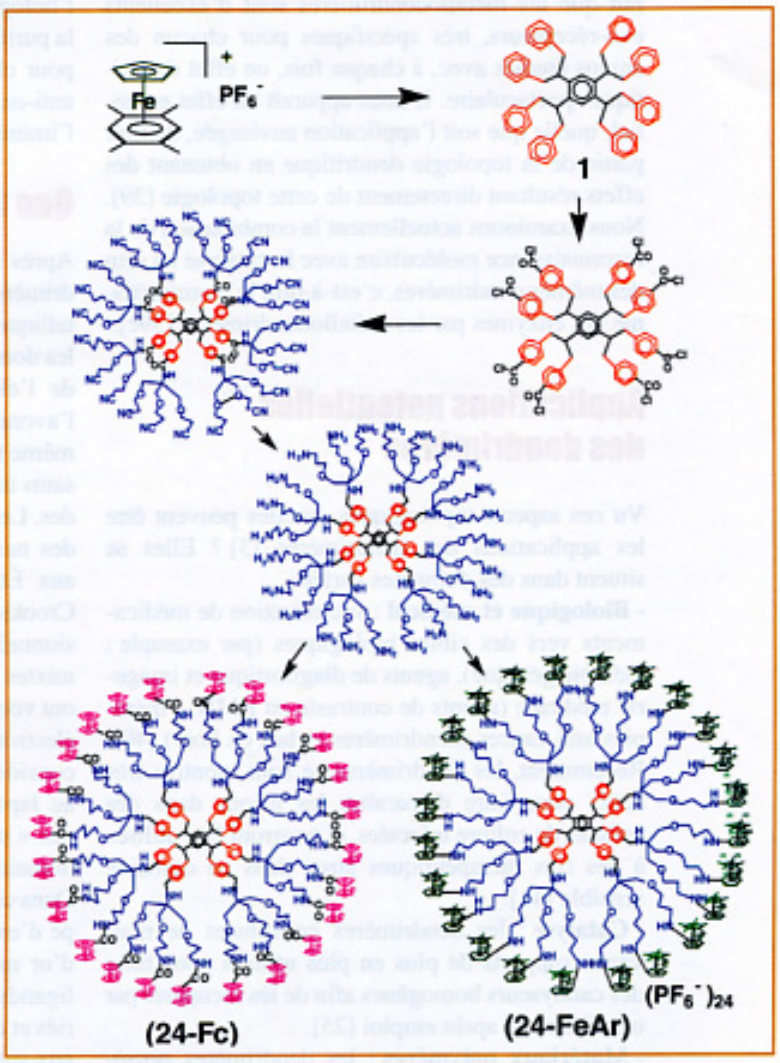

Schéma 9 - Synthèse de dendrimères comportant 24 branches à terminaison amidoferrocène (en bas à gauche, reconnaissance des oxo-anions) ou [Fe(η^6-anilino)(η^5-C_5Me_5)]$^+$ (en bas à droite, reconnaissance des halogénures).

reconnaissance se fait idéalement par RMN ^1H grâce au signal du NH anilinique. Par comparaison avec des analogues monométallique et tripod trimétallique, on observe là-encore des effets dendritiques impressionnants. En effet, le déplacement du signal NH est beaucoup plus important pour le dendrimère à 24 branches que pour les analogues mono- et trimétalliques et la cassure à l'équivalence est aussi beaucoup plus nette. Il est d'ailleurs remarquable que cette cassure intervienne à un équivalent de sel [N*n*-Bu$_4$][X] par branche dendritique pour le sel de l'anion Br$^-$, mais à un équivalent seulement d'anion par tripod dendritique (soit 8 équivalents de Cl$^-$ par dendrimère à 24 branches) pour celui de l'anion Cl$^-$. Là-encore, la reconnaissance de chaque anion halogénure par le même métallodendrimère est véritablement spécifique [38].

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence le fait que les métallodendrimères sont d'excellents exo-récepteurs, très spécifiques pour chacun des anions étudiés avec, à chaque fois, un effet dendritique spectaculaire. Il nous apparaît en effet essentiel, quelle que soit l'application envisagée, de tirer partie de la topologie dendritique en obtenant des effets résultant directement de cette topologie [39]. Nous examinons actuellement la combinaison de la reconnaissance moléculaire avec la catalyse au sein des mêmes dendrimères, c'est-à-dire le biomimétisme des enzymes par les métallodendrimères [39c].

Applications potentielles des dendrimères

Vu ces aspects topologiques, quelles peuvent être les applications des dendrimères [3] ? Elles se situent dans des domaines variés :

- **Biologique et médical** : vectorisation de médicaments vers des cibles biologiques (par exemple : thérapie génique), agents de diagnostique et imagerie médicale (agents de contraste en RMN) ; thérapies anti-cancer (dendrimères riches en bore) [40]. Récemment, les dendrimères se sont montrés très actifs pour faire disparaître les prions dans des cellules de culture infectées, et pourront être utilisés à des fins thérapeutiques aussi dans ce domaine sensible [41].
- **Catalyse** : les dendrimères constituent de nouveaux supports de plus en plus utilisés pour fixer des catalyseurs homogènes afin de les récupérer par ultrafiltration après emploi [25].
- **Matériaux polymères** : les dendrimères possèdent une viscosité différente des autres polymères, ce qui leur confère des propriétés mécaniques originales (utiles par exemple dans le domaine des adhésifs, pour remédier aux problèmes de friction et d'usure) [6].
- **Écologie** : les dendrimères peuvent servir de piège à cations métalliques et à certains anions (voir ci-dessus), et ainsi se montrer d'un grand intérêt dans la chimie de l'environnement (chimie verte) [39].
- **Convertisseur d'énergie photochimique** : Balzani a montré que les dendrimères pouvaient être utilisés comme des multi-capteurs d'énergie photochimique par des atomes photosensibles, situés à la périphérie dendritique, et capables de faire converger toute cette énergie vers un point central [42].

D'autres applications ont été évoquées et restent à démontrer dans les domaines de la chimie combinatoire, de l'optique non linéaire, des cristaux liquides, de l'électro- et photochromisme, des céramiques, de la piézo-électricité, de la tribologie, de l'holographie, des membranes pour la séparation et la purification de gaz, des conducteurs, des supports pour chromatographie par exclusion de taille, des anti-oxydants, des encres, de l'agrochimie, de l'immunologie, des lentilles pour la vue [43].

Quo vadis ?

Après avoir développé la synthèse de grands dendrimères et métallodendrimères par voie organométallique, nous développons leurs applications dans les domaines de la catalyse, de la reconnaissance et de l'électronique moléculaire [55] comme nous l'avons déjà montré ici. Notre regard se porte en même temps vers d'autres nanostructures à composants moléculaires tels que les surfaces et les colloïdes. Les recherches fondamentales dans le domaine des nanosciences se sont récemment développées aux États-Unis sous l'impulsion des équipes de Crooks [56] et de Tomalia [57] (réseaux tridimensionnels alliant clusters et dendrimères, matériaux mixtes organiques-inorganiques). Ces recherches ont vocation à produire un impact d'applications en électronique moléculaire. Des budgets de recherche considérables ont été débloqués aux États-Unis et au Japon pour la recherche sur les dendrimères et des « start-up » sont nées outre-Atlantique dans le domaine.

Dans ce contexte, nous avons déjà étendu le principe d'exo-récepteurs des dendrimères aux colloïdes d'or moléculaires sur lesquels ont été greffés des ligands de type amidoferrocènylalkylthiols [58] variés et comparés ces différents exo-récepteurs redox aux surfaces d'or (SAM) sur lesquelles ces mêmes ligands ont été disposés. La reconnaissance des anions peut ainsi être comparée d'un matériau à l'autre, ce qui permet de préciser la spécificité de

chacun de ces types de capteurs. La combinaison de ces matériaux permettra d'améliorer et d'optimiser dans l'avenir les propriétés de ces assemblages supramoléculaires pour la reconnaissance moléculaire, la catalyse et l'électronique moléculaire. De surcroît, on pourra tirer parti des macromolécules dendritiques pour en faire des modèles de composants biologiques tels que les enzymes et les virus. A l'aube du XXI^{e} siècle, nous sommes en train de passer, avec une culture de chimie moléculaire [29e] – c'est-à-dire essentiellement organique [60], inorganique [28, 32], organométallique [60] et supramoléculaire [61] – dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies [62].

Remerciements

Je remercie vivement les collègues avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer et qui ont partagé nos recherches dans le domaine exposé ici : Jean-Claude Blais (Paris, spectrométrie de masse MALDI TOF), Roland Boese (Bonn, rayons X), Pierre Gouzerh (Paris, rayons X), Daniel Michelet (Rhône-Poulenc, oxydants), Jean-Yves Saillard (Rennes, théorie), François Varret (Versailles, Mössbauer), les chercheurs permanents qui ont contribué à construire cette histoire : Nicole Ardoin, Marie-Hélène Delville, Jean-Luc Fillaut, Jean-René Hamon, Valérie Marvaud, Françoise Moulines, Sylvain Nlate, Jaime Ruiz et les nombreux étudiants français et étrangers, cités dans les références, qui ont aussi apporté enthousiasme, idées et beaucoup de travail. Financièrement, ces travaux ont été supportés par le CNRS, l'université Bordeaux I, l'IUF, la région Aquitaine, le MRT, Rhône-Poulenc-Aventis, la Fondation Humboldt, la NSF, l'OTAN, la Communauté européenne, Iberdrola, le ministère espagnol de l'Enseignement supérieur et le programme Picasso.

Références et notes

[1] De Gennes P.-G., Hervet H., *J. Phys. Lett.*, **1983**, *44*, L-351.
[2] Tomalia D.A., Naylor A.N., Goddard III W.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, p. 138.
[3] Revue générale sur les dendrimères : Ardoin N., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, *132*, p. 875.
[4] Denkewalter R.G., Kolc J.F., Lukasavage W.J., *US Patent 4* 410 688, **1983** ; *Chem. Abstr.*, **1984**, *100*, 103907.
[5] a) Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., *Dendritic Molecules : Concepts, Syntheses and Perspectives*, VCH, New York, **1996**, ISBN 3-527-29325-6 ; b) *Advances in Dendritic Macromolecules*, G. Newkome ed., JAI, Greenwich, CT, vol. *1*, **1994**, vol. *2*, **1995**, vol. *3*, **1996**, vol. *4*, **1999** ; c) *Dendrimers Topics Curr. Chem.*, F. Vögtle ed., Springer-Verlag, Berlin, **1998**, vol. *197*, **2000**, vol. *199*.
[6] Fréchet J.M.J., *Science*, **1994**, *263*, p. 1710.
[7] Miller T.M., Neenan T.X., *Chem. Mat.*, **1990**, *2*, p. 346.
[8] Moore J.S., Xu Z., *Macromolecules*, **1991**, *24*, p. 5893.
[9] a) Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, p. 3083, 3091 et 3096 ; b) Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**.
[10] Bühlein E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, p. 155.
[11] Wörner C., Mülhaupt R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 1306.
[12] de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 1308.
[13] Astruc D., Hamon J.-R., Althoff G., Román E., Batail P., Michaud P., Mariot J.-P., Varret F., Cozak D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, p. 5445.
[14] a) Hamon J.-R., Saillard J.-Y., Le Beuze A., McGlinchey M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 7549 ; b) Gloaguen B., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 4607 ; c) Buchholz D., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 1637 ; d) Buchholz D., Gloaguen B., Fillaut J.-L., Cotrait M., Astruc D., *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, p. 374.
[15] Moulines F., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 1347.
[16] Moulines F., Gloaguen B., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *28*, p. 458.
[17] a) Moulines F., Djakovitch L., Boese R., Gloaguen B., Thiel W., Fillaut J.-L., Delville M.-H., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 1075 ; b) Marx H.-W., Moulines F., Wagner T., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1701.
[18] Trujillo H.A., Casado C., Ruiz J., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 5674.
[19] a) Sartor V., Djakovitch L., Fillaut J.-L., Moulines F., Neveu F., Marvaud V., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 2929 ; b) Sartor V., Nlate S., Fillaut J.-L., Djakovitch L., Moulines F., Marvaud V., Neveu F., Blais J.-C., Létard J.-F., Astruc D., *New J. Chem.*, **2000**, *24*, p. 351.
[20] a) Moulines F., Djakovitch L., Fillaut J.-L., Astruc D., *Synlett*, **1992**, p. 57 ; b) Fillaut J.-L., Astruc D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 1320.
[21] Rigaut S., Delville M.-H., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 11132.
[22] Knapen J.W.J., van der Made A.W., de Wilde J.C., van Leeuwen P.W.N.M., Wijkens P., Grove D.M., van Koten G., *Nature*, **1994**, *372*, p. 659.
[23] Miedaner A., Curtis C.J., Barkley R.M., Dubois D.L., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5482.
[24] Brunner H., Altmann S., *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, p. 2285.
[25] a) Bosman A.W., Janssen H.M., Meijers E.W., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 1665 ; b) les dendri-gels[25c] offrent un accès astucieux aux catalyseurs dendritiques supportés ; premiers exemples : Kriessel J.W., Don Tilley T., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, p. 1190 et **2000**, *12*, p. 1171 ; c) premiers dendri-gels siliciés : Boury B., Corriu R.J.P., Nunez R., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, p. 1795.
[26] Alonso E., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 3222.
[27] Ruiz J., Ogliaro F., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Varret F., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 11693.
[28] Astruc D., dans *Electron Transfer in Chemistry*, rédacteur en chef : Balzani V., VCH-Wiley, Weinheim, **2001**, vol. *2*, rédacteurs : Mattay J., Astruc D., part 2 : *Inorganic and Organometallic Compounds*, chapter 4, p. 714.
[29] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, p. 377 ; b) Astruc D., *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 1189 ; c) Astruc D., *Top. Curr. Chem.*, **1991**, *160*, p. 47 ; d) Loupy A., Tchoubar B., Astruc D., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 1141 ; e) Astruc D., *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry*, rédacteur : Astruc D., *New. J. Chem.*, **1992**, *16*, p. 305 (numéro spécial dédié à Bianka Tchoubar).
[30] Buet A., Darchen A., Moinet C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, p. 447.
[31] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 36 ; b) Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 643 (revue).
[32] Astruc D., *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1995**, ISBN Wiley 0-471-18588-4 (chapitre 6).
[33] Ruiz J., Astruc D., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, t. *1*, série II c, **1998**, p. 21.
[34] a) Nlate S., Ruiz J., Blais J.-C., Astruc D., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 417 ; b) Nlate S., Ruiz, J., Sartor V., Navarro R., Blais J.-C., Astruc D., *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, p. 2544.
[35] Flanagan J.B., Margel S., Bard A.J., Anson F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, p. 4268.
[36] Valério C., Fillaut J.-L., Ruiz J., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 2588.
[37] Beer P.D., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 71.
[38] Valério C., Alonso E., Ruiz J., Blais J.-C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 1747.
[39] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 287 ; b) Astruc D.,

Blais J.-C., Cloutet E., Djakovitch L., Rigaut S., Ruiz J., Sartor V., Valério C., *Top. Curr. Chem.*, Dendrimers II, F. Vögtle, ed., **2000**, *210*, p. 229 ; c) Alonso B., Astruc D., Blais J.-C., Nlate S., Rigaut S., Ruiz J., Sartor V., Valério C., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série II *c*, **2001**, *4*, p. 173, numéro dédié à Olivier Kahn.

[40] Revue sur les applications des dendrimères en biologie moléculaire et médecine: Astruc, D., *C. R. Acad. Sci.*, **1996**, *322*, Série II *b*, p. 757.

[41] Supattapone S., Nguyen H.-O.B., Cohen F.E., Prusiner S.B., Scott M.R., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, États-Unis, **1999**, *96*, p. 14529.

[42] Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 26.

[43] Revues générales sur les dendrimères : voir les références 2-6. Pour d'autres revues récentes, voir encore Newkome G.R., He E., Moorefield C.N., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 1689 (dendrimères contenant des métaux) ainsi que les références 44-54.

[44] Matthews O.A., Shipway A.N., Stoddart J.F., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, p. 1.

[45] a) Fisher F., Vögtle F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 885 ; b) Archut A., Vögtle F., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *4*, p. 1353.

[46] Chow H.-F., Mong T.K.-K., Nongrum M.F., Wan C.W., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, p. 8543.

[47] Zeng F., Zimmerman S.C., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 1681.

[48] a) Dendrimères organométalliques : Hearshaw M.A., Moss J.R., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1 ; b) Hearshaw M.A., Moss J.R., *Advan. Macromolecules*, G. Newkome, ed., JAI Press Inc, Stamford, CT, **1999**, vol. *4*, p. 1.

[49] Dendrimères ferrocéniques : a) Casado C.M., Cuadrado I., Morán M., Alonso B., Garcia B., Gonzalès B., Losada J., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, p. 53 ; b) Cuadrado I., Morán M., Casado C.M., Alonso B., Losada J., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *189*, p. 123.

[49] Glycodendrimères : Roy C., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1996**, p. 692 ; Jarayaman N., Negopodiev S.A., Stoddart J.F., *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, p. 1193.

[50] Dendrimères contenant des hétéroatomes : Majoral J.-P., Caminade A.-M., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 845.

[51] Gorman C., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, p. 295.

[52] Schlenk C., Frey H., *Monatsch. Chem.*, **1999**, *130*, p. 3.

[53] Hobson L.J., Harrison R.M., *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, **1997**, *2*, p. 683.

[54] Smith D.K., Diederich F., *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, p. 1353.

[55] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, p. 383 ; b) Desbois M.-H., Astruc D., Guillin J., Mariot J-P., Varret F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, p. 5280 ; c) Lacoste M., Varret F., Toupet L., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 6504 ; d) Desbois M.-H., Astruc D., Guillain J., Varret F., Trautwein A.X., Villeneuve G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 5800 ; e) Delville M.-H., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 8310 ; f) Lacoste M., Rabaa H., Astruc D., Ardoin N., Saillard J.-Y., Le Beuze A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 9548.

[56] Chechik V., Crooks R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 1243.

[57] a) Balogh L., Tomalia D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 7355 ; b) Yin R., Zhu Y., Tomalia D.A., Ibuki H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 2678.

[58] Labande A., Astruc D., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 1007.

[59] *Méthodes et techniques de la chimie organique*, rédacteur : D. Astruc, PUG-EDP Sciences, Grenoble, **1999**, ISBN 2-86883-462-0.

[60] Astruc D., *Chimie organométallique*, EDP Sciences, Les Ulis, **2000**, ISBN 2-86883-493-0, chapitres 12 et 19.

[61] Lehn J.-M., *La chimie supramoléculaire. Concepts et perspectives*, De Boeck, Bruxelles, **1997**, ISBN 2-8041-2504-1.

[62] a) Xia Y., Rogers J.A., Paul K.E., Whitesides G.M., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 1823 ; b) Alzenberg J., Black A.J., Whitesides G.M., *Nature*, **1999**, *398*, p. 495 ; c) Schulz W., *Chem. Eng. News*, **2000**, *78*, p. 41 ; d) Gimzewski J.K., *Science*, **2000**, *36*, p. 23.