

**UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL**

FACULTÉ DES SCIENCES

**Conception de nanoparticules d'or  
liquides-cristallines *via* la chimie click et  
la métathèse croisée d'oléfines**

Thèse présentée à l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel pour l'obtention du  
titre de Docteur ès Sciences par

**THANH TUNG NGUYEN**

Chimiste diplômé de l'Université de Technologie de Troyes (France)

Membres du jury:

Prof. Robert Deschenaux

Directeur de thèse, Université de Neuchâtel

Prof. Bruno Therrien

Rapporteur interne, Université de Neuchâtel

Prof. Jean-François Nierengarten

Rapporteur externe, Université de Strasbourg

Mai 2016



## IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

---

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel  
autorise l'impression de la présente thèse soutenue par

**Monsieur Thanh Tung Nguyen**

Titre:

**“Conception de nanoparticules d’or  
liquides-cristallines via la chimie click et la  
métathèse croisée d’oléfines”**

sur le rapport des membres du jury composé comme suit:

- Prof. Robert Deschenaux, directeur de thèse, Université de Neuchâtel, Suisse
- Prof. ass. Bruno Therrien, Université de Neuchâtel, Suisse
- Prof. Jean-François Nierengarten, Université de Strasbourg, France

Neuchâtel, le 12 mai 2016

Le Doyen, Prof. B. Colbois

*B. Colbois*



# ***Remerciements***

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux.*

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus sincères au Professeur Robert Deschenaux. Je lui remercie pour sa disponibilité, sa confiance, sa patience et son encouragement. Après quatre ans, j'ai appris beaucoup de lui et grandi pas seulement en scientifique mais aussi en humaine personnelle.*

*Je remercie également les Professeurs Bruno Therrien et Jean-François Nierengarten, mes membres de mon jury de thèse. Je lui remercie d'avoir lu et commenté ma rédaction. Je remercie aussi les Professeurs Reinhard Neier et Georg Süss-Fink pour les cours et les conférences intéressantes dans l'Institute de Chimie.*

*Mes remerciements vont aux Madame Maryline et Virginie pour avoir consacré du temps de corriger ma rédaction. Grâce à vous, j'ai beaucoup appris pour faire des belles phrases en Français.*

*Je remercie également mes collègues de tous les générations du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pendant quatre ans de thèse: Sébastiano, Sylvain, Anaïs, Nguyet, Luyen, Yo, Virginie, Pauline, Steeve, Le Anh, Giau, Cristina et Yassine pour la bonne ambiance travail et les moments ensemble inoubliable. Je remercie en particulier Nguyet et Steeve pour les produits de bonnes qualités pour ce travail. Je remercie également à tous les membres de l'institut de chimie pour votre humeur et votre amitié. Je leur souhaite de succès dans la vie professionnelle ainsi que dans la vie personnelle.*

*Je tiens remerciement au fond du cœur mon ancienne Professeur Thi My Linh Tran pour les bonnes conseils et les soutiens. Un grand remerciement va au Le Anh pour ton amour et ta présence surtout dans les moments difficiles. Finalement, je tiens à remercier ma mère, mon frère Viet. Cette thèse est à la mémoire de mon père qui est toujours un grand homme dans mon cœur.*



# Résumé

Notre travail de thèse consiste à employer deux méthodes de synthèse: la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azoture en présence d'un catalyseur de cuivre (I) (appelée également "chimie click") et la métathèse croisée d'oléfines pour greffer des dendrons liquides-cristallins sur la surface de nanoparticules d'or (AuNPs).

Ce travail est divisé en trois parties.

Dans un premier temps, par la chimie click, les premières nanoparticules d'or liquides-cristallines contenant du fullerène ont été synthétisées. Avec une faible concentration en fullerène (<10%), une phase lamellaire a été observée en accord avec la structure calamitique des dendrons cyanobiphényles utilisés. Nos résultats permettent de comprendre l'organisation des fullerènes et des AuNPs ainsi qu'à mettre en évidence la tolérance au fullerène dans de tels systèmes complexes.

Dans la deuxième partie du travail, par la métathèse croisée d'oléfines, des dendrons poly(arylester) de cyanobiphényle, d'octyloxybiphényle et d'octyloxybiphényle-methylbutoxy ont été greffés sur des AuNPs. Les nanoparticules ainsi obtenues présentent des comportements lamellaires et un comportement mésomorphe non identifié. Avec cette même réaction, des nanoparticules d'or liquides-cristallines contenant du ferrocène ont été préparées. Une phase lamellaire a été observée. Nos résultats montrent que la métathèse croisée d'oléfines est une méthode adaptée pour la fonctionnalisation de nanoparticules avec des mésogènes.

Dans la troisième partie, c'est la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée d'oléfines qui a permis de greffer deux types de dendrons différents sur les AuNPs. Ce travail a suscité beaucoup de difficultés, en particulier pour la préparation des AuNPs fonctionnalisées par groupements azotures et oléfiniques. Cependant, cette stratégie est une voie intéressante à exploiter pour greffer des fragments différents sur une même plate-forme réactive.

**Mots clés :** Nanoparticules d'or, cristaux liquides, chimie click, métathèse croisée d'oléfines, métamatériaux.



# Table des matières

<b>1. Introduction</b> .....	1
1.1. Nanoparticules d'or liquides-cristallines.....	3
1.1.1. Généralités.....	3
1.1.2. Méthodes de synthèse.....	6
1.1.3. Les phases liquides-cristallines.....	8
1.1.3.1. Phase nématique.....	8
1.1.3.2. Phases smectiques.....	9
1.1.3.3. Phases cubiques.....	11
1.1.3.4. Phases colonnaires.....	12
1.2. Chimie click.....	14
1.2.1. Généralités.....	14
1.2.2. Mécanisme et catalyseurs.....	14
1.2.3. Application pour la conception de matériaux liquides-cristallins.....	15
1.3. Métathèse croisée d'oléfines.....	18
1.3.1. Généralités.....	18
1.3.2. Mécanisme et catalyseurs.....	18
1.3.3. Application pour la conception de matériaux liquides-cristallins.....	20
1.4. Conclusions.....	23
<b>2. But du travail</b> .....	25
<b>3. Synthèse et caractérisation de AuNPs liquides-cristallines contenant du [60]fullerène via la chimie click</b> .....	29
3.1. Introduction.....	31
3.2. Synthèse et caractérisation.....	32
3.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des azotures.....	32
3.2.2. Dendrons cyanobiphényles.....	33
3.2.3. Greffage des dendrons mésomorphes sur les AuNPs.....	34
3.3. Propriétés mésomorphes.....	38
3.4. Conclusions.....	41
3.5. Partie expérimentale.....	42

3.6. Publication.....	50
<b>4. Synthèse et caractérisation de AuNPs liquides-cristallines via la réaction de métathèse croisée d'oléfines</b> .....	67
4.1. Introduction.....	69
4.2. Synthèse et caractérisation.....	70
4.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des oléfines terminales.....	70
4.2.2. Oléfines $\alpha$ , $\beta$ -carbonylées.....	71
4.2.3. Greffage des dendrons mésomorphes sur les AuNPs.....	74
4.3. Propriétés mésomorphes.....	78
4.4 Conclusions.....	82
4.5 Partie expérimentale.....	83
4.6 Publication.....	90
<b>5. Synthèse et caractérisation de AuNPs liquides-cristallines par combinaison des réactions de chimie click et de métathèse croisée d'oléfines</b> .....	107
5.1. Introduction.....	109
5.2. Synthèse et caractérisation.....	110
5.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques.....	110
5.2.2. Dendrons mésomorphes.....	112
5.2.3. Greffage des dendrons mésomorphes sur les AuNPs.....	113
5.3. Conclusions.....	116
5.4. Partie expérimentale.....	117
<b>6. Conclusions et perspectives</b> .....	121
6.1. Conclusions générales.....	123
6.2. Perspectives.....	123
<b>Références</b> .....	125
<b>Abréviations</b> .....	132
<b>Annexes</b> .....	135
<b>Annexe I: Techniques</b> .....	137
<b>Annexe II: Réactifs, gaz et solvants</b> .....	140
<b>Annexe III: Structures des composés</b> .....	142
<b>Annexe IV: Publication en collaboration</b> .....	152

# **Chapitre I**

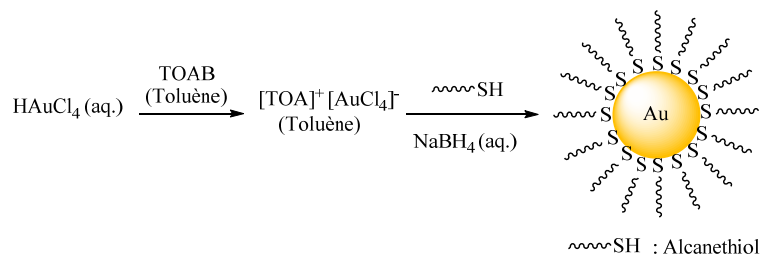
## Introduction



## 1.1. Nanoparticules d'or liquides-cristallines

### 1.1.1. Généralités

Les nanoparticules d'or (AuNPs) contiennent un nombre fini d'atomes d'or dont la dimension est à l'échelle nanométrique ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). [1] L'histoire de la synthèse des AuNPs a débuté en 1857 lorsque Faraday a découvert les premières particules d'or ultrafines dans une solution rouge sombre. Pour réaliser cette synthèse, une solution aqueuse de chlorure aurique est réduite par du phosphore dans le  $\text{CS}_2$ . [2] En parallèle, le développement des méthodes de caractérisation, en particulier la microscopie électronique, a permis de visualiser plus précisément les nanoparticules. [3] Plus tard, plusieurs méthodes de synthèses de AuNPs ont été décrites. En 1951, Turkovich a utilisé le citrate de sodium, à la fois comme agent réducteur et ligand stabilisant, pour obtenir des AuNPs d'un diamètre compris entre 10 et 20 nm. [4] En 1973, Frens a amélioré cette méthode en changeant le rapport de citrate et d'or pour mieux contrôler la taille des nanoparticules (entre 10 nm et 150 nm). [5] En 1994, la méthode de réduction biphasique introduite par Brust et Schiffrin est rapidement devenue la plus utilisée pour synthétiser des AuNPs. [6] Dans cette méthode, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB) est utilisé pour transférer de l'or ionique d'une solution aqueuse à une solution organique (toluène). Ensuite, l'or ionique est réduit par le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). L'alcanethiol joue le rôle de ligand stabilisant. La figure 1.1 présente la méthode biphasique de Brust-Schiffrin et la structure des nanoparticules ainsi obtenues.



**Figure 1.1.** Synthèse des AuNPs par la méthode biphasique de Brust-Schiffrin

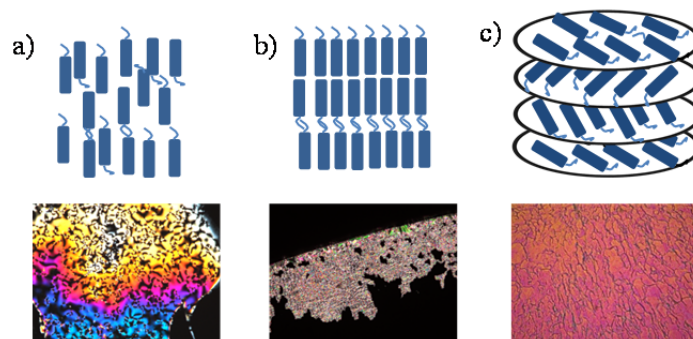
Les nanoparticules obtenues par cette méthode ont une taille comprise entre 1,5 et 2,5 nm, taille qui dépend du rapport thiol/or. Contrairement aux particules préparées par les méthodes précédentes, elles sont stables sous forme de poudre et peuvent être redissoutes dans les solvants organiques communs tels que le toluène ou le dichlorométhane. Il s'agit d'une excellente base pour des fonctionnalisations ultérieures et c'est pour cette raison, que dans le cadre de ce travail, nous allons utiliser ces AuNPs comme produit de départ.

Les cristaux liquides sont connus comme étant un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide, appelé état mésomorphe.[7] Certaines molécules peuvent générer un état mésomorphe grâce à leur anisotropie, elles sont nommées mésogènes.[8] En général, un mésogène possède une partie rigide (cycles aromatiques) et une partie flexible (chaînes aliphatiques).[9] Les mésogènes peuvent se classer dans des catégories différentes selon leurs structures: forme calamitique (bâtonnet), forme V ou forme discotique et peuvent conduire à des phases différentes (nématique, smectiques ou colonnaires).[10] Les phases sont obtenues soit par le changement de température de l'échantillon (les thermotropes) soit en présence de solvant (les lyotropes). Dans ce travail, nous nous intéressons aux cristaux liquides thermotropes de forme calamitique (Figure 1.2).



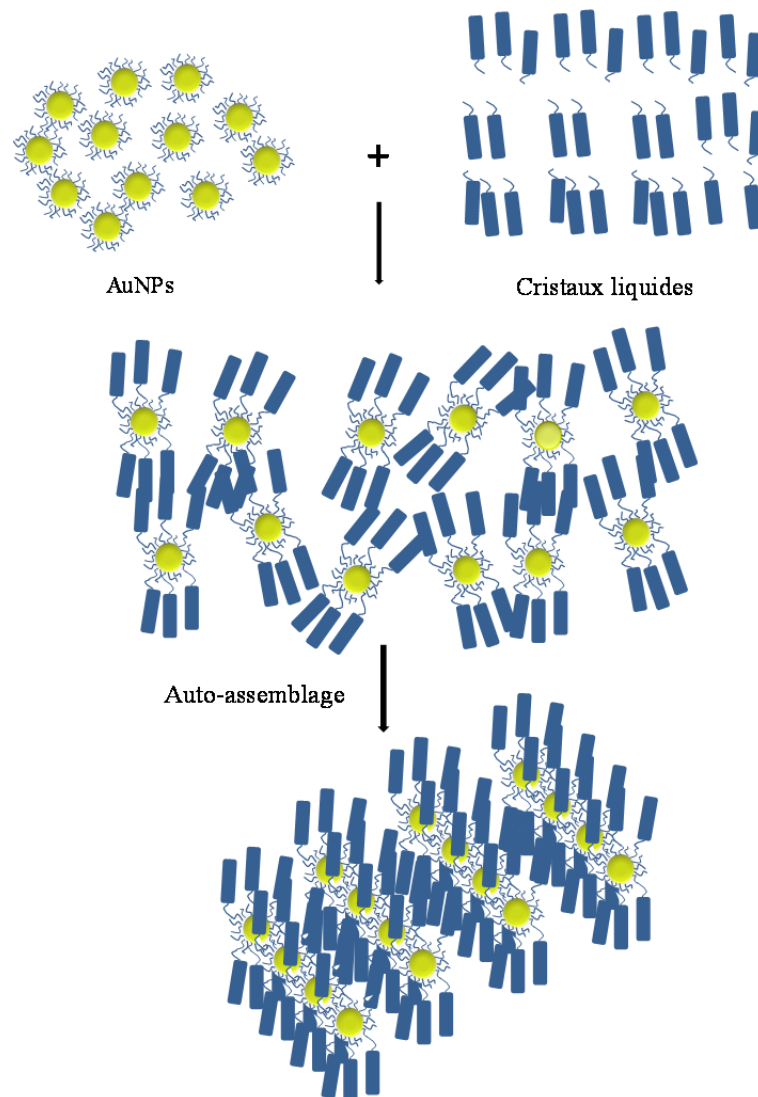
**Figure 1.2.** Structure générale d'une unité mésomorphe de forme calamitique

L'organisation supramoléculaire des cristaux liquides thermotropes peut être déterminée par la microscopie à lumière polarisée (POM), la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et la diffraction des rayons X (XRD).[11] Par POM, les températures de transition et les types de phases sont identifiés grâce à des textures caractéristiques. Par exemple, la phase nématique (N) présente une texture Schlieren, la phase smectique A (SmA) présente des coniques focales et des zones homéotropes alors que la phase nématique chirale (N\*) peut être identifiée par les textures de Grandjean (Figure 1.3). L'analyse par DSC donne des informations supplémentaires comme les enthalpies et les températures de transitions de phases. La diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres d'organisation, tels que la symétrie et les paramètres de la maille élémentaire.



**Figure 1.3.** Arrangements moléculaires des phases et exemples des textures observées au microscope à lumière polarisée pour: a) la phase nématique, b) la phase smectique A, c) la phase nématique chirale

La combinaison des AuNPs avec des cristaux liquides est étudiée par plusieurs groupes de recherche dans le but d'obtenir des états auto-assemblés de nanoparticules. La première stratégie est l'insertion directe de AuNPs dans les matrices liquides-cristallines par une simple dispersion. Ces travaux sont présentés dans plusieurs rapports et ne seront pas rappelés ici.[12] La deuxième stratégie est la fonctionnalisation des AuNPs par des cristaux liquides. Cette stratégie peut conduire à des nouveaux matériaux hybrides mésomorphes, appelés nanoparticules d'or liquides-cristallines. Basées sur l'organisation et la fluidité des mésogènes en périphérie, les AuNPs peuvent être auto-assemblées dans une structure 2D ou 3D dans un état mésomorphe (Figure 1.4).[13] Ces matériaux nanostructurés ont un potentiel pour la fabrication des matériaux à propriétés photoélectroniques uniques (indice de réfraction négatif, perméabilité négative, dispersion hyperbolique). Toutes ces familles de métamatériaux permettent de réaliser des hyperlentilles ou encore des manteaux invisibles.[14]

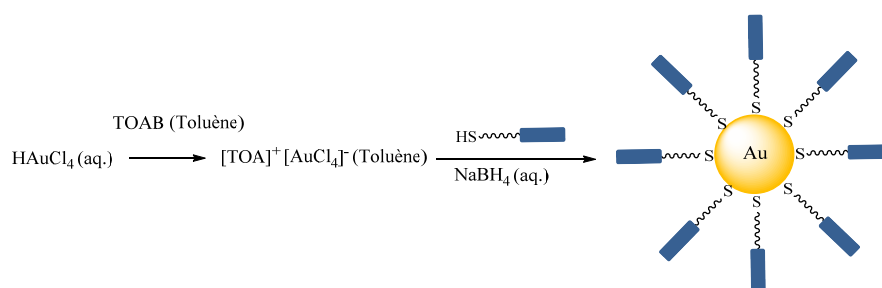


**Figure 1.4.** Nanoparticules d'or liquides-cristallines

### 1.1.2. Méthodes de synthèse

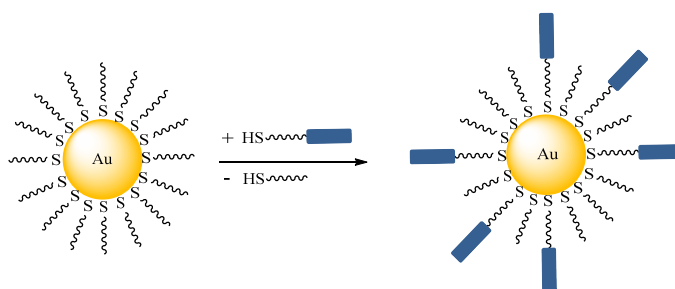
Trois stratégies de synthèse de AuNPs liquides-cristallines ont été rapportées: la synthèse directe, la réaction d'échange de ligands et la réaction chimique à la surface des nanoparticules fonctionnalisées par des groupements réactifs.[13e]

La synthèse directe est basée sur la méthode de Brust-Schiffrin.[6] Des mésogènes portant le groupement thiol sont utilisés comme ligands stabilisants avant d'ajouter le réducteur  $\text{NaBH}_4$ . Ceci conduit à la formation de nanoparticules qui contiennent 100% de mésogènes en périphérie (Figure 1.5). Cette méthode a été employée pour la première fois en 2001 par Ikeda et ensuite en 2005 par Kim en utilisant des mésogènes calamitiques.[15, 16] Des AuNPs d'environ 3 nm présentent un comportement mésomorphe. Une transition de phases a été déterminée par DSC mais aucune texture caractéristique n'a été observée.



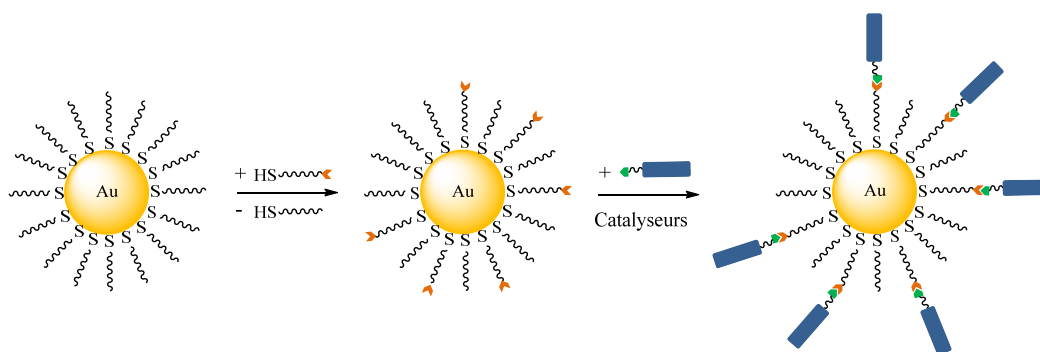
**Figure 1.5.** Synthèse directe des AuNPs liquides-cristallines

En 1999, la réaction d'échange de ligands sur des AuNPs a été proposée par Murray.[17] En appliquant ce concept pour le cas des AuNPs liquides-cristallines, les alcanethiols qui jouent le rôle de stabilisant des AuNPs peuvent être partiellement remplacés par des mésogènes contenant un groupement thiol (Figure 1.6). Par cette approche, une série de AuNPs mésomorphes a été obtenue et diverses mésophases ont été observées: les phases nématiques et colonnaires par Melh, des phases smectiques par Górecka ainsi que des phases cubiques par Donnio.[18, 19, 20] La structure des mésogènes et les phases obtenues seront présentées plus en détails dans la partie 1.1.3.



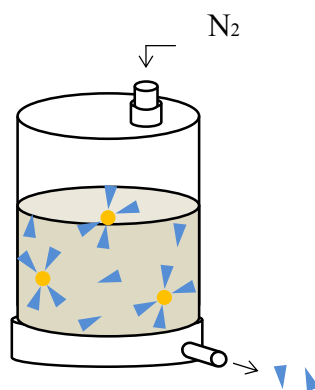
**Figure 1.6.** Synthèse de AuNPs liquides-cristallines par la réaction d'échange des ligands

La troisième stratégie est basée sur des réactions chimiques entre les mésogènes et les nanoparticules fonctionnalisées par des groupements réactifs. Les AuNPs sont d'abord fonctionnalisées par des groupements réactifs, soit sur une partie soit sur la totalité des ligands. Ces derniers sont ensuite utilisés comme une plate-forme pour des modifications chimiques au niveau de la couche organique (Figure 1.7). Cette étape présente un grand avantage: le noyau d'or reste intact au cours de la réaction, ce qui permet d'éviter l'agrégation des AuNPs. Cette approche est partagée par plusieurs groupes de recherche qui utilisent différentes réactions. En 2012, Kanie a décrit des AuNPs organisées en phase cubique par la réaction d'amidation.[21] En 2012 également, Melh a décrit des AuNPs organisées en phase nématique par la réaction d'hydrosilylation.[22] Notre groupe a utilisé la chimie click: des AuNPs portant des azotures réagissent avec des dendrons alcynes mésomorphes en présence de cuivre (I). Les AuNPs sont stables (200°C) et montrent une phase smectique A.[23]



**Figure 1.7.** Synthèse de AuNPs liquides-cristallines par réaction chimique

La pureté des produits finaux est un facteur important qui est liée directement aux propriétés d'auto-assemblage. La présence des mésogènes en excès ou du catalyseur peut conduire à des erreurs pour la détermination des phases et des températures de transition. Quelques méthodes de purification conventionnelles ont été utilisées dans ce domaine comme la précipitation, la chromatographie stérique ou encore la combinaison des deux méthodes.[13a] Notre groupe a eu recours à l'ultrafiltration. Cette méthode est largement utilisée pour la purification des protéines.[24] La séparation dépend de la masse molaire des molécules en utilisant une membrane semi-perméable. Les molécules de poids plus élevé (AuNPs) sont bloquées par la membrane. Les molécules de poids plus faible (mésogènes libres) sont poussées à travers la membrane avec le solvant au moyen d'un flux d'azote (Figure 1.8).



**Figure 1.8.** Système d'ultrafiltration pour purifier les AuNPs

Au niveau de la caractérisation, plusieurs méthodes sont nécessaires pour déterminer la structure et la pureté des nanoparticules obtenues. La taille des AuNPs est déterminée par microscopie électronique à transmission (TEM). La pureté et le rapport des ligands peuvent être déterminés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), analyse thermogravimétrique (TGA) ou diverses spectroscopies (UV-Vis, IR). Les mésophases sont étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM), par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par diffraction des rayons X.

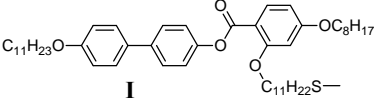
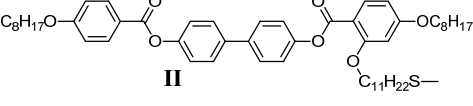
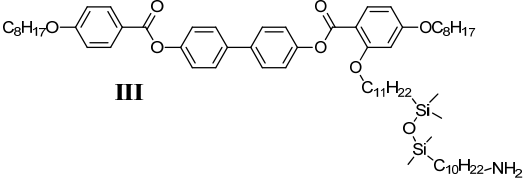
### **1.1.3. Les phases liquides-cristallines**

La conception de AuNPs liquides-cristallines est une étude très complexe. Plusieurs facteurs peuvent moduler et altérer les propriétés d'auto-assemblage et les phases obtenues. Les paramètres principaux à prendre en considération sont la forme et la taille des AuNPs, la forme et la taille des ligands mésomorphes, ainsi que leur rapport sur l'or. Nous présentons brièvement, dans cette partie, les mésophases décrites récemment pour des AuNPs liquides-cristallines.

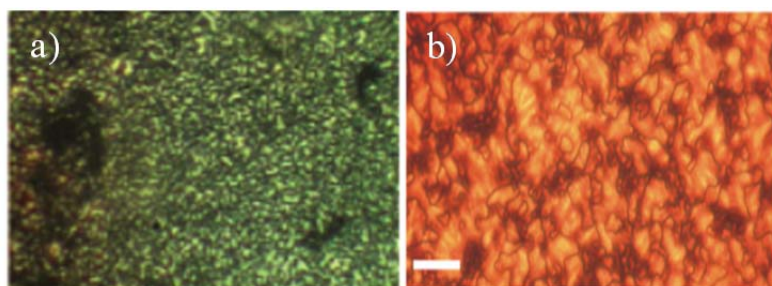
#### **1.1.3.1. Phase nématique**

Le groupe de Melh (UK) s'est intéressé aux AuNPs nématiques. Des mésogènes contenant un groupement thiol ou hydrosilane peuvent être attachés latéralement aux AuNPs par la réaction d'échange avec l'alcanethiol ou par la réaction d'hydrosilation.[18, 22] Le tableau 1.1 résume la structure des ligands, la taille des AuNPs et les transitions de phases de ces travaux. Les nanoparticules Au@I et Au@II de taille inférieure à 2 nm, composées d'un mélange de ligand mésomorphe (30-50%) et d'alcanethiol, montrent une phase nématique. Les auteurs indiquent que plus le mésogène est rigide et plus le co-ligand est long, plus ils obtiennent des phases nématiques à haute température. Pour toutes les AuNPs, une texture Schlieren caractéristique de la phase nématique est observée au microscope (Figure 1.9).

**Tableau 1.1.** Exemples des AuNPs organisées en phase nématique

Ligand	Co-ligand	AuNPs	Transition
 <p><b>I</b></p>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> S-	Au@ <b>I</b> 1,6 ± 0,4 nm	T <sub>g</sub> : -3 °C N → I: 44 °C
 <p><b>II</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> S-	Au@ <b>II</b> C <sub>12</sub> 2,0 ± 0,4 nm	Cr → N: 46 °C N → I: 126 °C
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> S-	Au@ <b>II</b> C <sub>6</sub> 1,7 ± 0,4 nm	Cr → N: 73 °C N → I: 119 °C
 <p><b>III</b></p>		Au@ <b>III</b> 10,0±2,2 nm	Cr → N: 38 °C N → I: 95 °C

T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, N = phase nématique, I = liquide isotrope.

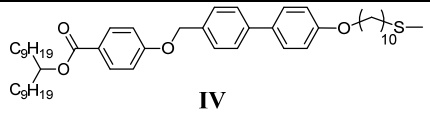
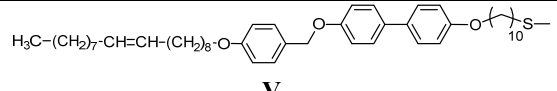
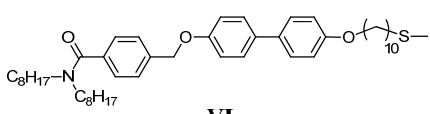
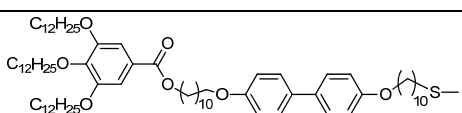
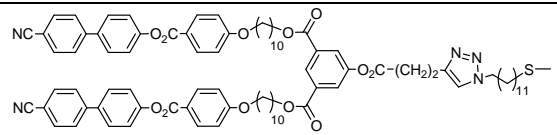


**Figure 1.9.** Texture biréfringente par POM de a) Au@**I** et b) Au@**II**C<sub>12</sub>

### 1.1.3.2. Phases smectiques

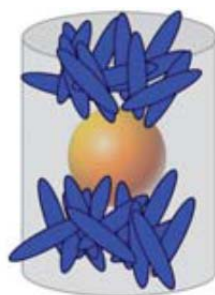
Des études approfondies sur les nanoparticules organisées en phases smectiques ont été rapportées par quelques groupes, notamment le groupe de Górecka (Pologne) et de notre groupe. Le tableau 1.2 résume les résultats obtenus pour des AuNPs en phases smectiques. Plusieurs ligands calamitiques (de **IV** à **VII**) ont été greffés par réaction d'échange. Le rapport de mésogène/alcanethiol varie de 1:2 à 1:1. L'organisation de la mésophase et les températures de transition de ces produits varient largement en fonction de la structure des mésogènes.[19,25,26] Par la réaction click, les dendrons de première et deuxième générations des poly(arylester) cyanobiphényles (**VIII**) ont été greffés sur la couche organique des AuNPs. La phase smectique A est stable jusqu'à 145°C.[23]

**Table 1.2.** Exemples de AuNPs organisées en phase smectique

Ligand	Co-ligand	AuNPs	Transition/ Distance lamellaire
 <p><b>IV</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> S-	Au@ <b>IV</b> 2,0±0,2 nm	SmA → I: 110 °C <sup>b</sup>
 <p><b>V</b></p>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> S- n= 6, 8, 12, 18	Au@ <b>V</b> 2,0 nm	Sm <sup>a,b</sup> d = 95-97 Å
 <p><b>VI</b></p>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-	Au@ <b>VI</b> 2,0-3,0 nm	SmA → Col <sub>r</sub> : 149 °C <sup>b</sup> Col <sub>r</sub> → Col <sub>h</sub> : 156 °C <sup>b</sup> Col <sub>h</sub> → I: 164 °C <sup>b</sup>
 <p><b>VII</b></p>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> S-	Au@ <b>VII</b> 1,5±0,2 nm	SmA → I: 85 °C <sup>b</sup> d = 97-100 Å
 <p><b>VIII</b></p>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> S-	Au@ <b>VIII</b> 1,5±0,5 nm	Cr → SmA: 90 °C SmA → I: 145 °C

Sm = phase smectique, SmA = phase smectique A, Col<sub>r</sub> = phase colonnaire rectangulaire, Col<sub>h</sub> = phase colonnaire hexagonale, I = liquide isotrope, <sup>a</sup> Les températures de transition ne sont pas mentionnées, <sup>b</sup> Déterminé par rayons-x

Un point commun pour toutes ces études est la taille des AuNPs qui est assez fine (environ 2 nm). D'autre part, tous les auteurs ont proposé le même type d'organisation dans les phases smectiques: les AuNPs s'organisent en sous-unités cylindriques ou l'or se trouve au centre et les mésogènes, grâce à leur mobilité, s'orientent vers le haut et le bas (Figure 1.10).

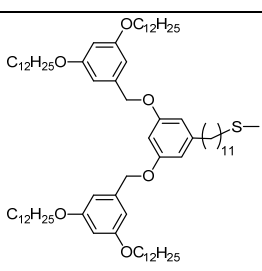
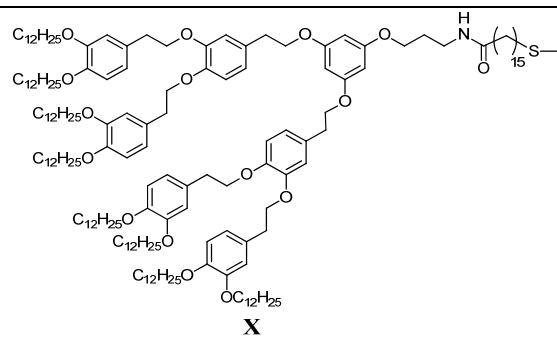


**Figure 1.10.** Forme cylindrique des sous-unités AuNPs dans la phase smectique

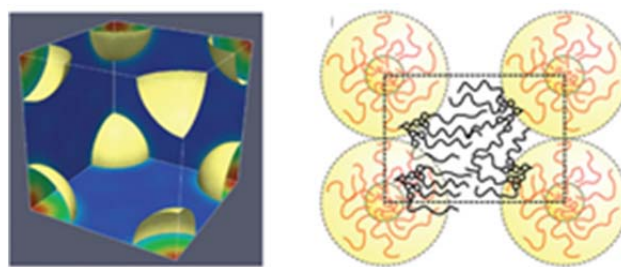
### 1.1.3.3. Phases cubiques

Des paquets denses de AuNPs presque sphériques peuvent conduire à des organisations de plus hautes dimensions comme des phases cubiques. Le premier exemple a été présenté par Terazzi en 2007 pour des nanoparticules ferromagnétiques organisées dans un système cubique centré.[20] Le greffage des dendrons **IX**, qui sont non mésomorphes, sur des AuNPs de  $2,1 \pm 0,5$  nm conduit aux nanoparticules Au@**IX**. Ces dernières s'auto-assemblent dans une phase cubique entre 70 °C et 80 °C, déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Très intéressante, une fusion inverse a été décrite: la phase cubique apparaît après l'isotropisation de l'échantillon et s'inverse. Ce phénomène est connu pour d'autres macromolécules comme les polymères, les supraconducteurs ou les protéines.[27] Un deuxième rapport est publié par Kanie: Des Au@**X** d'une taille d'environ 6-7 nm sont obtenues par la réaction d'amidation entre des AuNPs décorées avec l'acide 16-mercaptohexadecanoïc et des dendrons portant un groupement amine.[21] Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 1.3. Ces particules s'auto-assemblent en phase cubique simple entre 130 et 220 °C. Le modèle de la structure cubique est présenté dans la figure 1.11.

**Tableau 1.3.** Exemples de nanoparticules organisées en phase cubique

Ligand	Co-ligand	Au	Transition
 <p style="text-align: center;"><b>IX</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> S-	Au@ <b>IX</b> 2,1±0,5 nm	Cr → I: -12 °C <sup>a</sup> I → Cub: 70- 80 °C <sup>b,c</sup> Cub → Déc.: 180 °C <sup>d</sup>
 <p style="text-align: center;"><b>X</b></p>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> S-	Au@ <b>X</b> 6-7 nm	Cr → Cub: 130 °C Cub → I: 220 °C

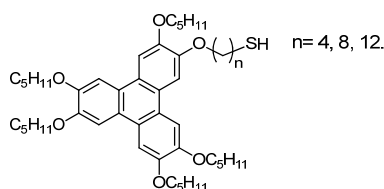
Cub = phase cubique, I = liquide isotrope, Déc. = décomposition, <sup>a</sup> Transition du première ordre, <sup>b</sup> Transition du deuxième ordre, <sup>c</sup> Déterminé par rayons x, <sup>d</sup> Déterminé par POM.



**Figure 1.11.** Structure de la phase cubique simple pour Au@X

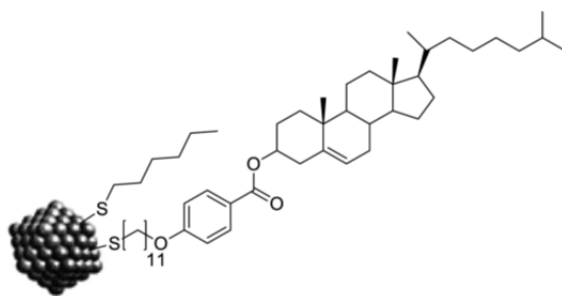
#### 1.1.3.4. Phases colonnaires

Quelques mésogènes en forme de V ou de disque ont été utilisés pour décorer les AuNPs mais aucune propriété mésomorphe n'est confirmée à ce jour.[19] On note seulement que dans une étude qui emploie des mésogènes de triphénylène (Figure 1.12), les nanoparticules obtenues peuvent s'auto-assembler dans une structure 2D visualisée par TEM. Cependant, aucune propriété liquide-cristalline n'est mentionnée.[28]



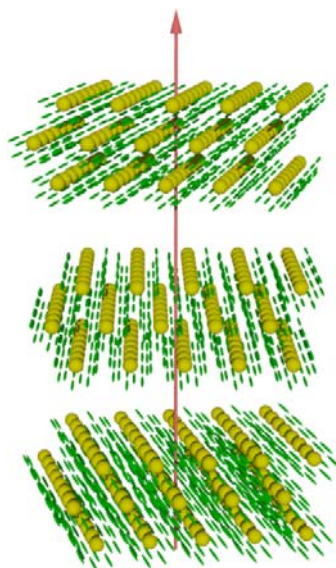
**Figure 1.12.** Mésogène de triphénylène

Par contre, des résultats intéressants pour les phases colonnaires ont été obtenus lors de l'utilisation de mésogènes calamitiques attachés directement ou latéralement aux AuNPs.[25a,b et 29] Plus récemment, un mésogène chiral à base de cholestérol a été greffé sur des AuNPs par réaction d'échange. Les nanoparticules ( $1,7 \pm 0,4$  nm) sont couvertes avec le mésogène cholestérol et le co-ligand hexanethiol dans un rapport 1:1 (Figure 1.13).



**Figure 1.13.** Structure des AuNPs fonctionnalisées par un mésogène cholestérol

La plage mésomorphe de ce composé se situe entre 58 et 160°C. Une phase colonnaire oblique entortillée a été proposée par les auteurs. La structure de celle-ci est présentée dans la figure 1.14.[30]



**Figure 1.14.** Organisation de AuNPs cholestérol en phase colonnaire chirale proposée par Mehl

## 1.2. Chimie click

### 1.2.1. Généralités

La conception de la chimie click a été présentée par Sharpless en 2001. Elle consiste à clipper deux molécules dans des conditions simples; elle conduit à des produits avec un rendement élevé. Les produits formés sont stéréospécifiques et peuvent être purifiés facilement.[31] Plusieurs réactions peuvent satisfaire à ces conditions comme par exemple: la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen avec catalyseur de cuivre (I), la réaction de thiol-ène et thiol-yne ou celle de Diels-Alder.[32, 33, 34, 35]. Parmi toutes ces réactions, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen avec le catalyseur de cuivre (I) entre un azoture et un alcyne (CuAAC) formant le 1,2,3-triazole (Figure 1.15) est celle qui est la plus utilisée. Nous nous intéressons uniquement à cette réaction « click » dans le cadre de notre thèse.

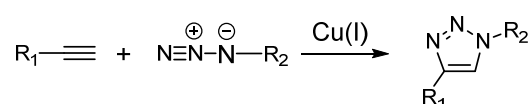


Figure 1.15. Cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen avec le catalyseur de cuivre (I)

### 1.2.2. Mécanisme et catalyseurs

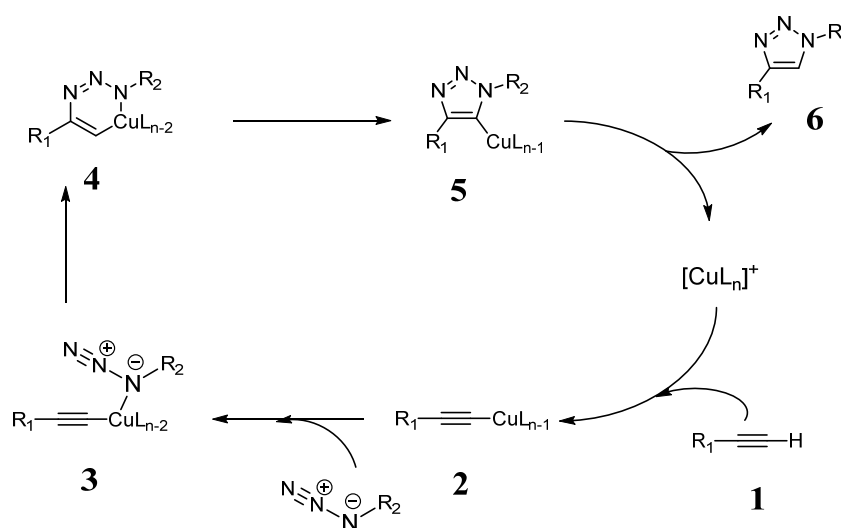


Figure 1.16. Mécanisme de la CuAAC proposé par Sharpless

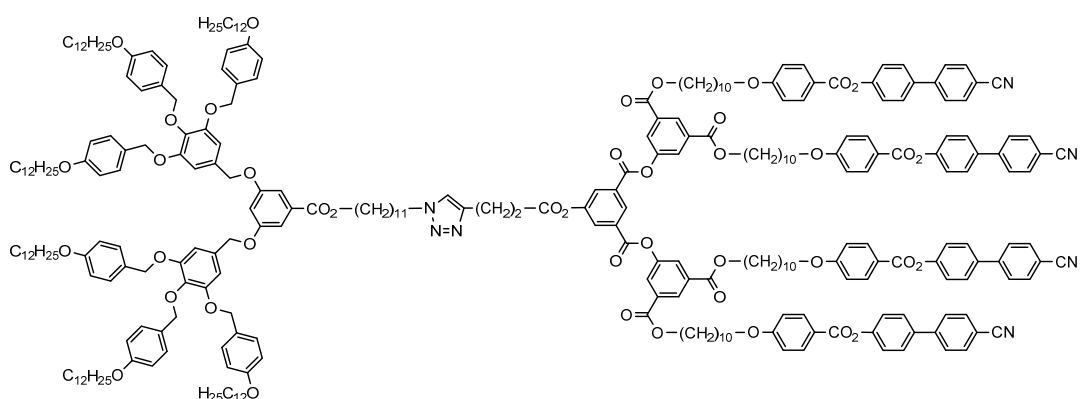
La figure 1.16 présente le mécanisme de la réaction de CuAAC. Ce mécanisme a été proposé en 2002 et reconfirmé en 2005.[32, 36] La coordination de l'alcyne **1** au complexe de Cu(I) conduit au produit **2**, un complexe acétylure avec le Cu(I). Ensuite, le groupement azoture attaque le produit **2** pour former l'intermédiaire **3** qui se cyclise formant le métallacycle **4** à six chaînons. Puis, le métallacycle **4** se réorganise en formant le complexe de triazolure de cuivre **5**.

Finally, the cleavage of the Cu-C bond allows the isolation of the 1,4-disubstituted triazole **6** and the regeneration of the catalyst. The Cu(I) catalyst can come from different sources (reduction *in situ* of Cu(II) salts, oxidation of metallic copper, direct use of Cu(I) salt).[37]

### 1.2.3. Application pour la conception de matériaux liquides-cristallins

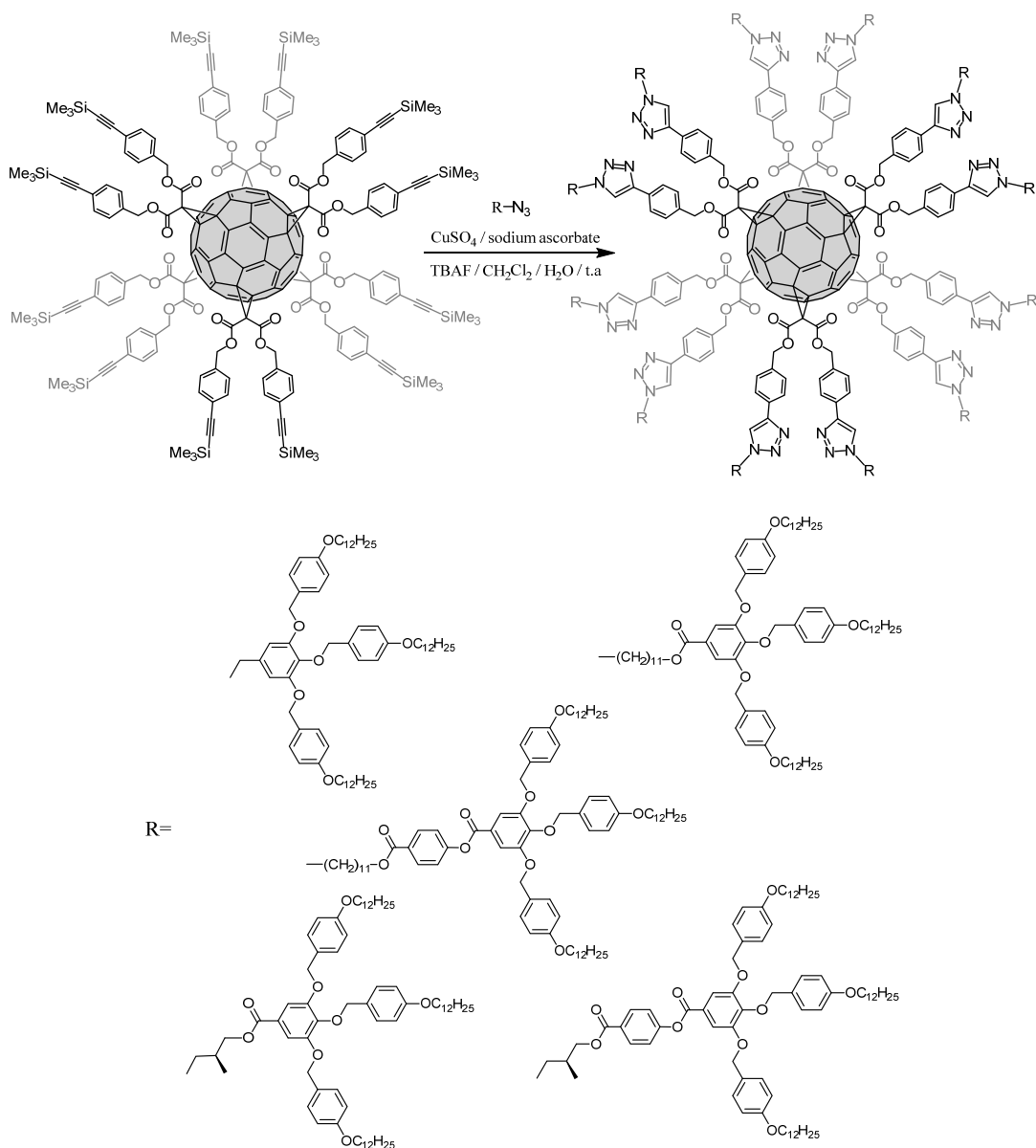
The 1,3-dipolar cycloaddition of Huisgen with the Cu(I) catalyst is widely applied in domains such as organic chemistry, pharmaceutical chemistry and in particular the chemistry of materials.[38] We present here the use of click chemistry for the design of liquid-crystalline materials: dendrimers, dendrodendrimers, polymers and nanoparticles.

In his thesis defended in 2012, Guerra (University of Neuchâtel) used click chemistry to synthesize liquid-crystalline dendrimers.[39a,b] Two types of dendrons were used: the poly(benzyl ether) dendron (a promoter for the columnar phase) and the poly(arylester) dendron (a promoter for the lamellar phase). With the «click», two conventional dendrimers and a dendrimer of the *Janus* type were obtained. The structure of the *Janus* dendrimer is presented in figure 1.17. This molecule shows a columnar phase below 76 °C and a smectic A phase between 76 °C and 145°C.



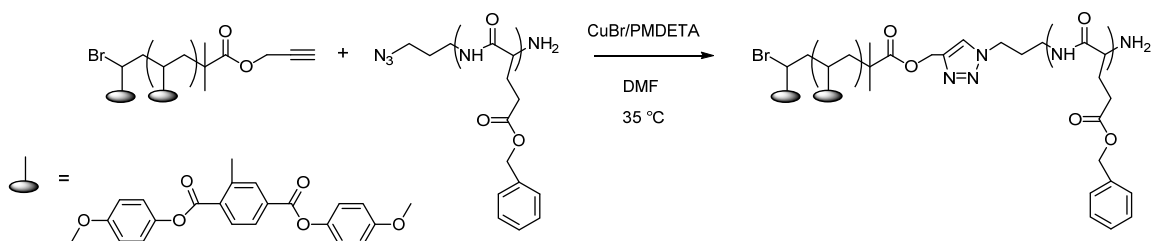
**Figure 1.17.** Dendrimer liquid-crystalline of the *Janus* type

In 2015, click chemistry was also used to synthesize hexa-adducts mesomorphic of fullerene. Hexa-adducts of fullerene are functionalized with poly(benzyl ether) dendrons carrying the azide group (Figure 1.18). All molecules show hexagonal columnar phases.[40]



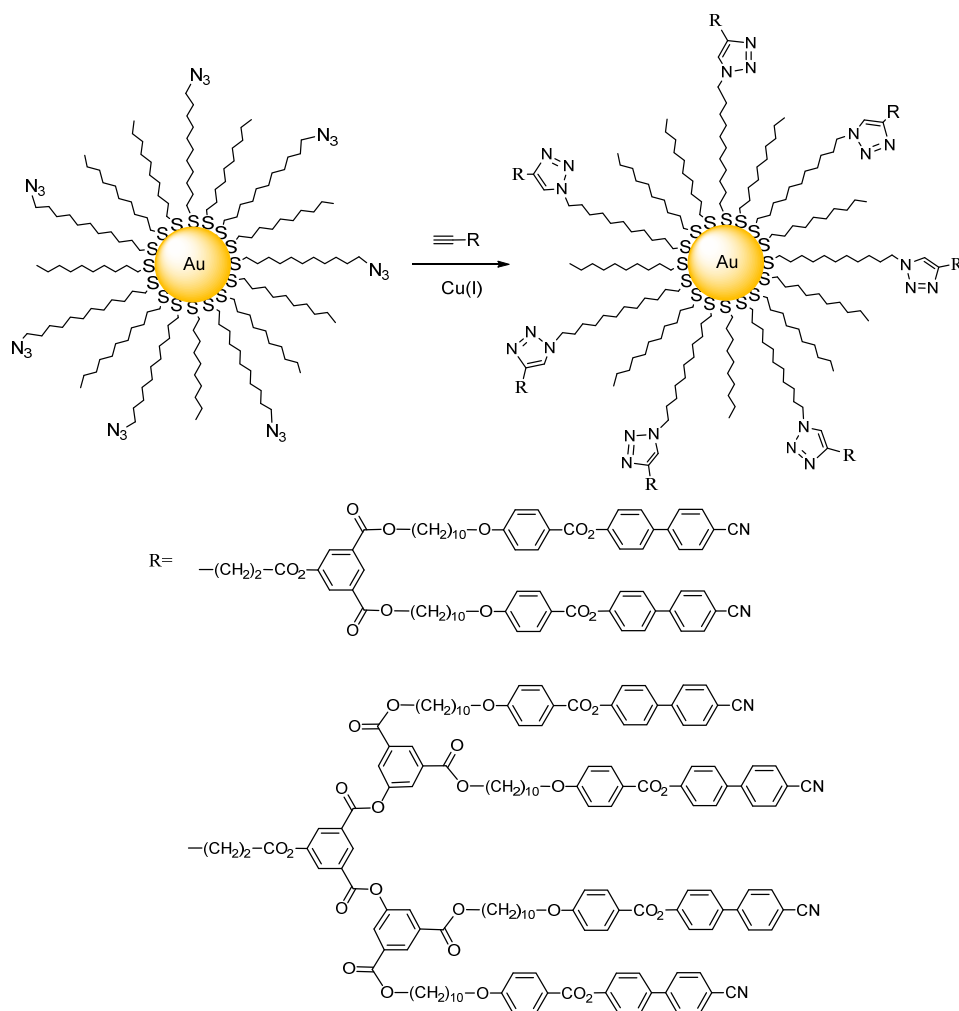
**Figure 1.18.** Structures des hexa-adduits mésomorphes du fullerène

Dans un autre exemple, Zho a synthétisé un bloc-copolymère entre deux types d'homopolymères: poly(2,5-bis [(4-méthoxyphényle)-oxycarbonyl] styrène) (PMPCS) et poly( $\gamma$ -benzyle-L-glutamate) (PBLG) en présence de CuBr et PMDETA (Figure 1.19). Les produits finaux montrent des phases colonnaires hexagonales.[41]



**Figure 1.19.** Bloc-copolymère liquide-cristallin

La fonctionnalisation des AuNPs par la chimie click a été réalisée dans le cadre de la thèse de Mischler (Université de Neuchâtel, 2012). Cette approche permet de greffer des dendrons alcynes mésomorphes de première et deuxième générations sur des AuNPs azido-fonctionnalisées. Une phase lamellaire a été observée en accord avec les dendrons poly(arylester) cyanobiphényles utilisés (Figure 1.20).[42]



**Figure 1.20.** AuNPs liquides-cristallines

### 1.3. Métathèse croisée d'oléfines

#### 1.3.1. Généralités

En 2005, trois chercheurs ont partagé le Prix Nobel de Chimie: Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock pour la réaction de métathèse d'oléfines. Chauvin a proposé le mécanisme et Grubbs et Schrock ont contribué au développement de catalyseurs pour différents types de réactions de métathèse.[43, 44]

Il existe plusieurs types de réactions de métathèse : la métathèse par fermeture ou ouverture de cycle, la métathèse de polymérisation ou la métathèse croisée d'oléfines.[45] Dans notre travail, nous nous focalisons uniquement sur la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Ce couplage se fait entre deux oléfines en présence d'un catalyseur (Figure 1.21).

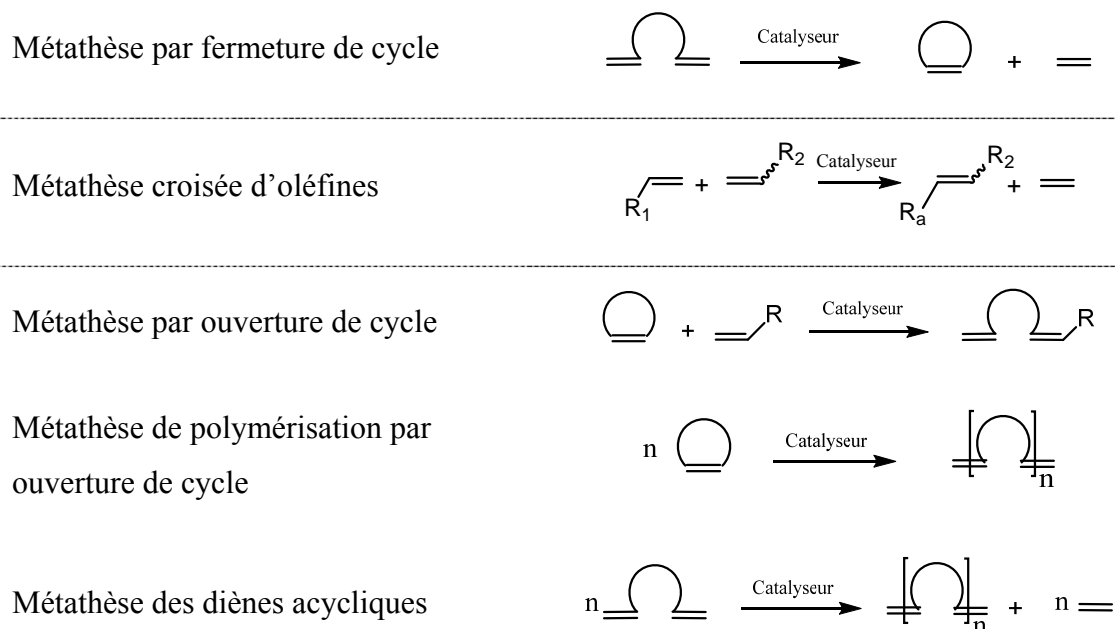
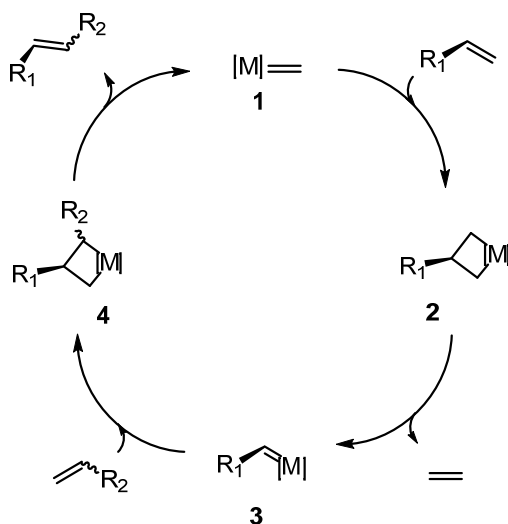


Figure 1.21. Types de réactions de métathèse

#### 1.3.2. Mécanisme et catalyseurs

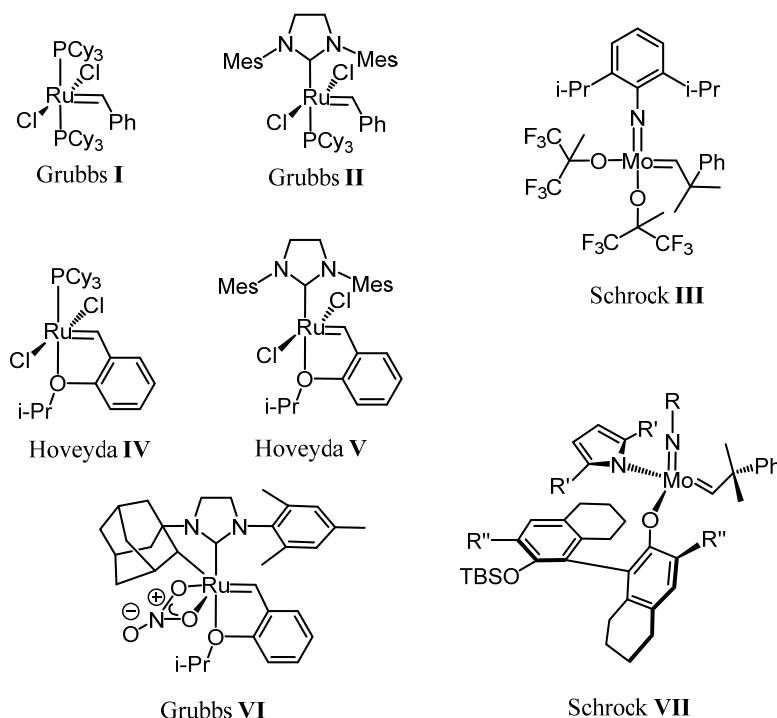
En 1971, Chauvin et ses collaborateurs ont proposé le mécanisme de réaction de métathèse avec des intermédiaires clés: des métallocarbènes (**1**, **3**) et des métallacyclobutanes (**2**, **4**). Le catalyseur métallocarbène **1**, un complexe du métal de transition avec un carbène, réagit avec la première oléfine pour conduire au métallacyclobutane **2**. Ce cycle est fragmenté pour libérer l'acétylène et le nouveau métallocarbène **3**, qui peut continuer à réagir avec une autre oléfine en formant le métallacyclobutane **4**. Finalement, la fragmentation du composé **4** donne la nouvelle oléfine et régénère le catalyseur (Figure 1.22).[46]



**Figure 1.22.** Mécanisme de la réaction de métathèse d'oléfines

A partir de ce mécanisme, Schrock, Grubbs et d'autres chercheurs ont pu développer plusieurs catalyseurs qui permettent d'élargir le cadre d'utilisation de la métathèse.

Il existe plusieurs types de catalyseurs pour la métathèse croisée d'oléfines. Leurs structures sont basés sur des métaux de transition en particulier le molybdène et le ruthénium. Les catalyseurs de Grubbs, d'Hoveyda et de Schrock, qui sont les plus utilisés pour la métathèse croisée d'oléfines, sont présentés dans la figure 1.23.

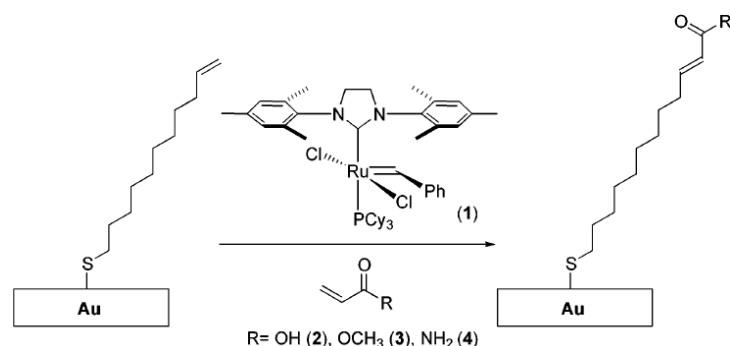


**Figure 1.23.** Structures de catalyseurs pour la métathèse croisée d'oléfines

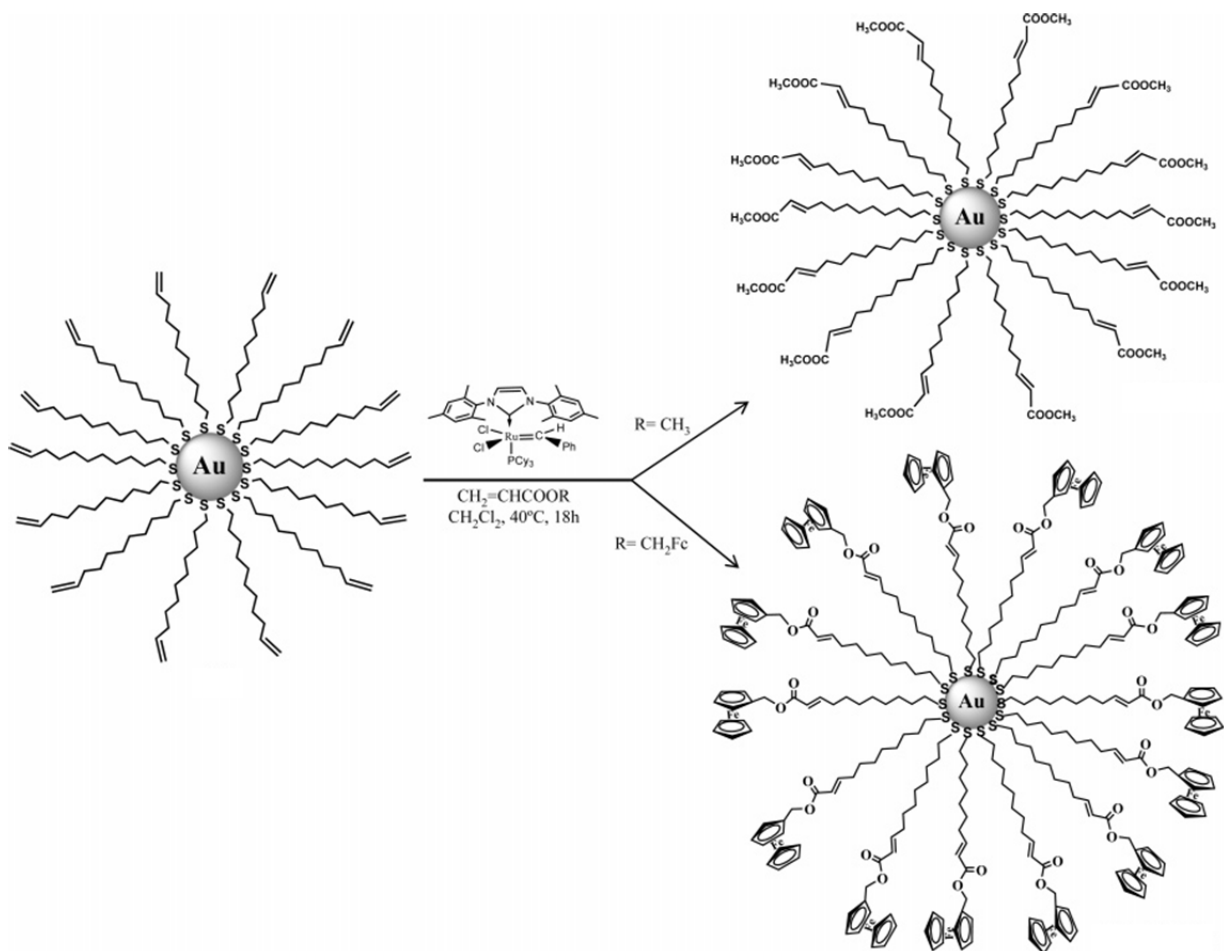
C'est en 1992 que le catalyseur de Grubbs de première génération **I** a été découvert.[47] Ce composé est moins réactif que le catalyseur de Schrock **III** mais il est plus stable à l'air et tolère plusieurs groupements fonctionnels.[48] Le catalyseur de Grubbs de deuxième génération **II** est plus réactif et stable à l'air.[49] Son utilisation peut s'élargir à une température plus élevée que le catalyseur de Grubbs **I**. Les catalyseurs d'Hoveyda **IV**[50] et **V**[51] présentent une activité proche des catalyseurs de Grubbs **I** et **II**, mais leur réactivité initiale est meilleure, en particulier à des températures plus basses. En utilisant les catalyseurs **I-V**, les produits obtenus ont une sélectivité E. D'autres catalyseurs, Grubbs **VI** et Schrock **VII**, ont été développés récemment pour obtenir des produits avec une sélectivité Z.[52, 53] En général, les catalyseurs de deuxième génération de Grubbs **II** et d'Hoveyda **V** sont les meilleurs catalyseurs commercialisés pour la réaction de métathèse croisée d'oléfines.

### 1.3.3. Application pour la conception de matériaux liquides-cristallins

L'utilisation de la réaction de métathèse est populaire en synthèse totale et en synthèse des matériaux.[55, 56, 57] L'utilisation de la métathèse croisée d'oléfines, pour fonctionnaliser des couches d'or, a été réalisée par Choi (Figure 1.24).[58] La fonctionnalisation des AuNPs par des petites molécules, *via* la métathèse croisée d'oléfines, a été réalisée par Astruc en 2008 (Figure 1.25).[56]

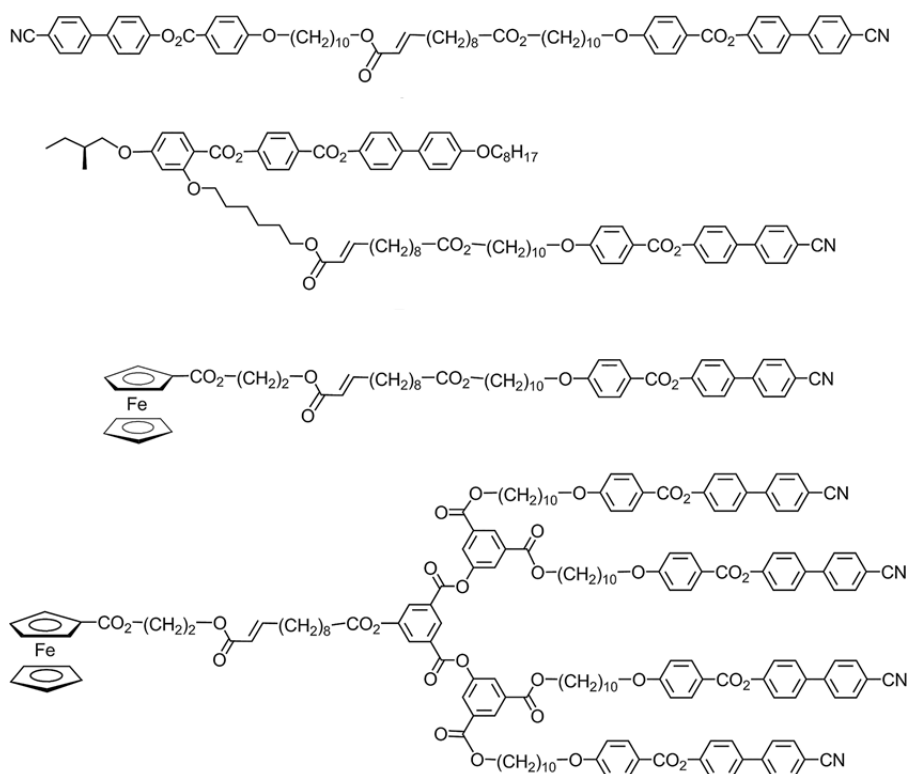


**Figure 1.24.** Fonctionnalisation des couches d'or



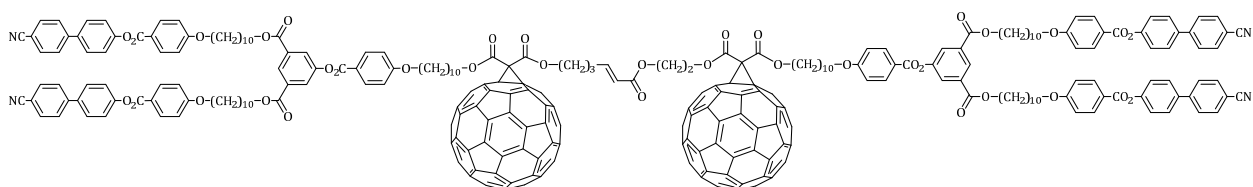
**Figure 1.25.** Fonctionnalisation des AuNPs par la métathèse croisée d'oléfines

Dans le domaine des matériaux liquides-cristallins, seuls quelques exemples ont été rapportés. Trinh (Université de Neuchâtel) a appliqué la loi de sélectivité de Grubbs pour synthétiser des composés liquides-cristallins du type *Janus*. Le couplage s'est effectué entre deux oléfines mésomorphes de types I et II en présence du catalyseur de Grubbs II. Des phases smectique A, smectique C, nématique ainsi que des phases nématiques chirales ont été observées. La structure des composés est montrée dans la figure 1.26. Ce travail montre que la métathèse croisée d'oléfines est un outil puissant pour la synthèse de matériaux liquides-cristallins.[59]



**Figure 1.26.** Composés liquides-cristallins du type *Janus* obtenus par métathèse croisée d'oléfines

Dans la thèse soutenue en 2015, Russo (Université de Neuchâtel) a appliqué la métathèse croisée d'oléfines pour la conception de bis-fullerènes liquides-cristallins. Une molécule est présentée dans la figure 1.27. Une phase smectique A est identifiée pour cette molécule.[60]



**Figure 1.27.** Bis-fullerène liquide-cristallin obtenu par la métathèse croisée d'oléfines

## 1.4. Conclusions

Les AuNPs liquides-cristallines restent à ce jour un domaine de recherche peu développé. Nous envisageons plusieurs applications potentielles pour ces matériaux, notamment dans les domaines photoélectroniques ou magnétiques. La fonctionnalisation de particules par des mésogènes n'est pas la seule condition pour la formation de mésophases. Des facteurs plus complexes doivent être considérés: la forme et la taille de l'or, le nombre et la taille des ligands stabilisants, ainsi que la nature des mésogènes et le rapport ligand mésomorphe/co-ligand alcanethiol.

Face à des résultats incomplets dans ce domaine, il manque encore une connaissance générale de la relation structure-propriétés mésomorphes. Les méthodes de synthèse des AuNPs sont une étape importante qui permet de préparer des particules faites «sur mesure». Des méthodes de synthèse simples, tolérant plusieurs groupements et nécessitant peu de purification seront choisies. La conception des AuNPs devient ainsi contrôlable par le biais de la synthèse.

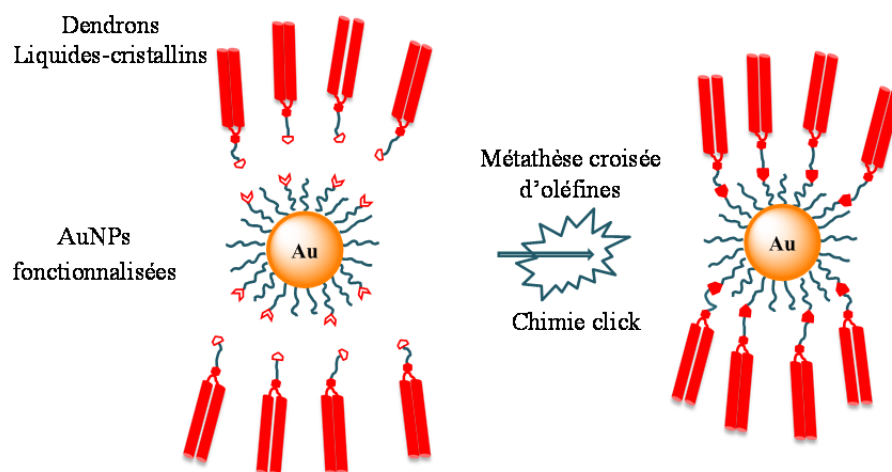


## **Chapitre II**

### **But du travail**



Le but de notre thèse est de synthétiser et d'étudier les propriétés liquides-cristallines de matériaux supramoléculaires à base de AuNPs. La couche organique qui joue le rôle de stabilisant de l'or sera modifiée par deux moyens: la chimie click [cycloaddition 1,3- dipolaire de Huisgen avec le catalyseur de cuivre (I)] et la métathèse croisée d'oléfines. Nous allons ensuite étudier l'organisation des nanoparticules dans l'état mésomorphe à l'aide de l'analyse thermique (DSC) et de la microscopie optique à lumière polarisée (POM).



**Figure 2.1 :** Conception de AuNPs liquides-cristallines par la chimie click et la métathèse croisée d'oléfines

Ce travail est divisé en trois parties :

**Partie I:** La chimie click a été appliquée pour fonctionnaliser diverses plate-formes réactives (dendrimères, polymères, fullerène, AuNPs) dans notre groupe. Notre ambition est de mettre en valeur encore une fois la chimie click en préparant les premiers matériaux liquides-cristallins hybrides AuNPs-fullerène. Pour atteindre ce but, les AuNPs fonctionnalisées par des azotures vont réagir avec les alcynes mésomorphes contenant un fullerène. Le taux de greffage du fullerène sur les AuNPs peut avoir un impact important sur la formation des mésophases.

**Partie II:** Dans la deuxième partie, nous allons synthétiser des AuNPs liquides-cristallines par la métathèse croisée d'oléfines. Notre objectif est d'évaluer le potentiel de cette nouvelle voie de synthèse pour greffer des dendrons mésomorphes sur la surface des nanoparticules d'or. La première étape sera la préparation des AuNPs fonctionnalisées par des oléfines terminales (oléfines du type I). Puis, la préparation de plusieurs dendrons avec des oléfines  $\alpha,\beta$ -carbonylées (oléfines du type II) sera réalisée. Finalement, le couplage entre les deux types d'oléfines sera effectué en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération.

**Partie III:** La combinaison de la chimie click et de la réaction de métathèse croisée d'oléfines sera appliquée pour concevoir des AuNPs liquides-cristallines dans lesquelles le rapport de chaque mésogène sera varié. Tout d'abord, des AuNPs fonctionnalisées par des azotures et oléfiniques seront préparées. Ces AuNPs vont réagir avec des dendrons portant un groupement alcyne dans les conditions de la chimie click. Ces intermédiaires seront ensuite mis en réaction avec des dendrons portant des oléfines  $\alpha$ ,  $\beta$ -carbonylées en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération.

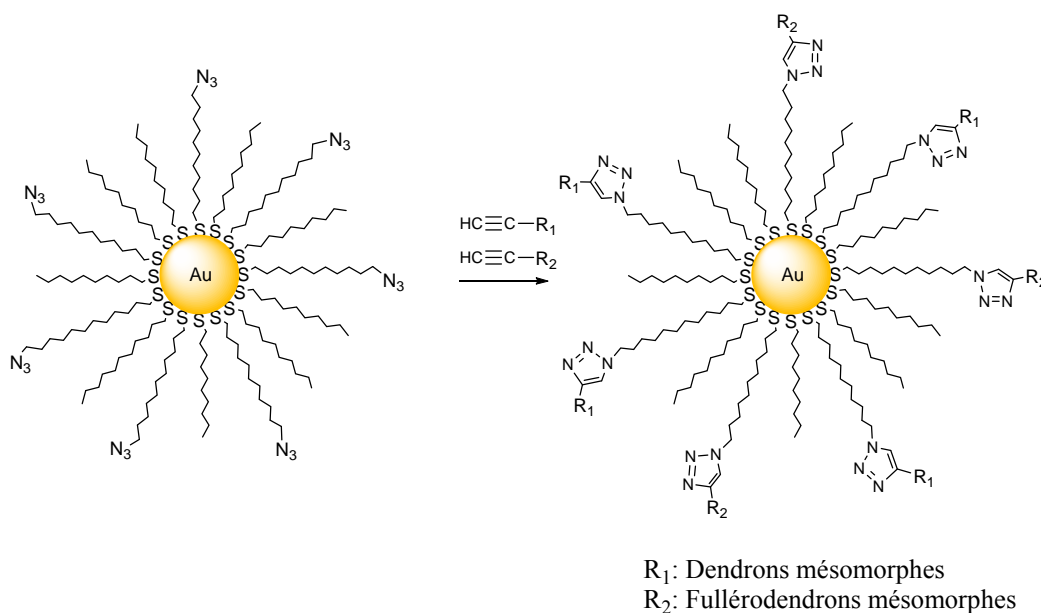
## **Chapitre III**

Synthèse et caractérisation de AuNPs liquides-cristallines contenant du [60]fullerène *via* la chimie click



### 3.1. Introduction

L'assemblage de AuNPs et du C<sub>60</sub> dans l'état mésomorphe est intéressant parce qu'il permet de combiner les propriétés des AuNPs (plasmonique, magnétique), du C<sub>60</sub> (photoactivité, accepteur d'électrons) et des mésogènes (fluidité, organisation). Ceci conduit à des matériaux multifonctionnels qui sont prometteurs pour le développement de nouveaux dispositifs optiques et électroniques. Dans ce travail, nous réalisons le greffage d'alcynes mésomorphes contenant le C<sub>60</sub> sur des AuNPs fonctionnalisées par des azotures en présence de Cu(I). Le taux de greffage du C<sub>60</sub> a été étudié pour comprendre son influence sur les propriétés mésomorphes de ces matériaux.

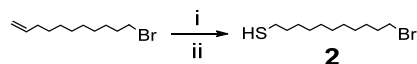


**Figure 3.1.** Stratégie de greffage de fullérodendrons mésomorphes sur les AuNPs par chimie click

## 3.2. Synthèse et caractérisation

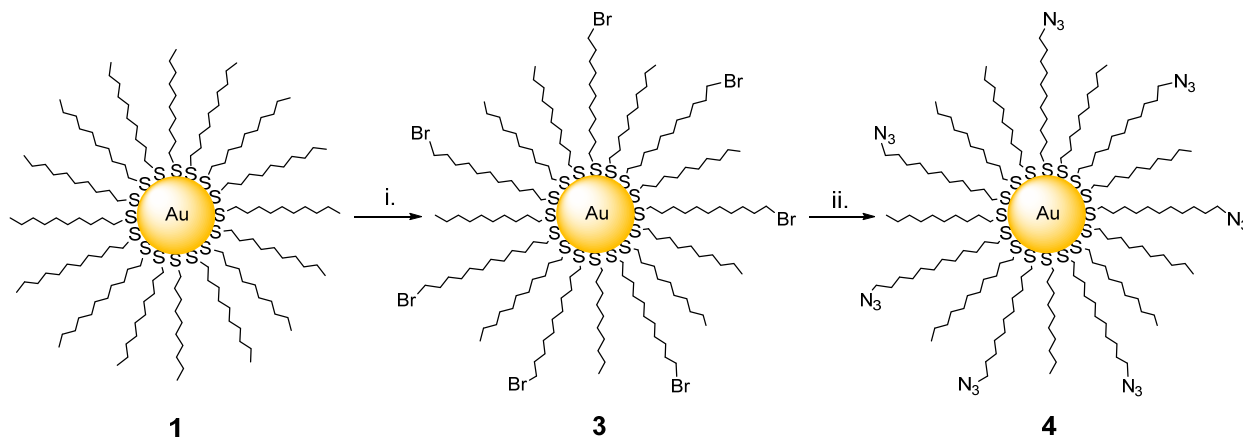
### 3.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des azotures

La réaction du 11-bromo-1-undécène avec l'acide thioacétique puis avec l'acide chlorhydrique dans du méthanol donne le ligand 11-bromo-1-undécane-thiol **2** avec un rendement de 42% (Schéma 3.1).



**Schéma 3.1.** Synthèse du ligand bromure. Réactifs et conditions: (i) CH<sub>3</sub>COSH, CH<sub>3</sub>OH, reflux, 10 h, Ar; (ii) HCl, 2 h, t.a., Ar, 42%.

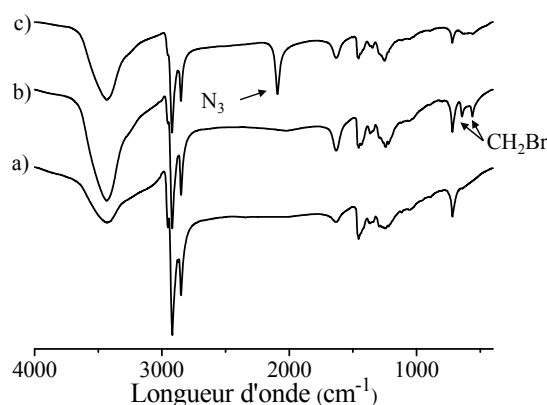
La fonctionnalisation des AuNPs par des bromures est effectuée par une réaction d'échange entre le ligand **2** et le dodecane-thiol sur les nanoparticules de départ (AuNPs **1**). Dans des conditions optimales, 3 équivalents de **2** par rapport à 1 équivalent de dodecane-thiol sont utilisés. On obtient AuNPs **3** avec un rendement de 89% après 3 jours. Ensuite, les bromures sont convertis en azotures avec NaN<sub>3</sub> dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMSO (1:1). Les AuNPs fonctionnalisées avec des azotures **4** sont obtenues avec un rendement massique de 70% (Schéma 3.2).



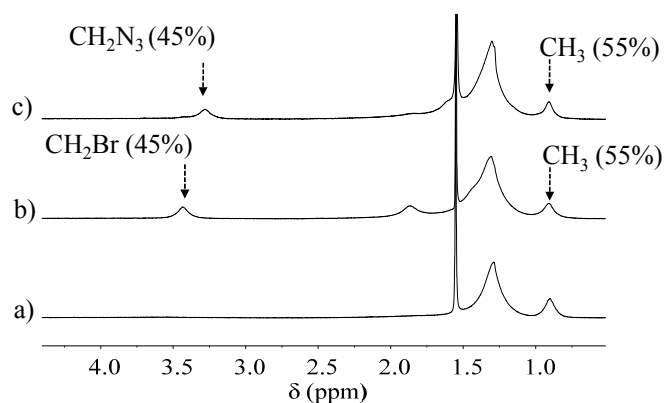
**Schéma 3.2.** Synthèse de AuNPs fonctionnalisées par des azotures. Réactifs et conditions: (i) **2**, toluène, t.a., 3 j; (ii) NaN<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMSO (1:1), t.a., 2 j.

Les AuNPs fonctionnalisées par des bromures ou azotures ont été purifiées par microfiltration (précipitation dans l'éthanol et filtration sur membrane en cellulose régénérée de 0,2 μm). Les AuNPs pures sont caractérisées par spectroscopies IR et RMN-<sup>1</sup>H. Par spectroscopie IR, l'apparition d'une bande d'absorption des azotures à 2095 cm<sup>-1</sup> et la disparition des bandes des bromures à 650 et 560 cm<sup>-1</sup> confirment la conversion totale des bromures en azotures (Figure 3.2). Par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H, les signaux correspondants aux protons des CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br et CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> sont observés à 0,88; 3,41 et 3,24 ppm, respectivement (Figure 3.3). Le rapport entre les

intégrales des signaux  $\text{CH}_2\text{N}_3$  et  $\text{CH}_3$ , nous permet d'estimer que les AuNPs **4** sont recouvertes par 45% du ligand azoture et 55% de décane-thiol (Figure 3.3. c).



**Figure 3.2.** Spectres IR de: a) AuNPs **1**, b) AuNPs **3** et c) AuNPs **4**

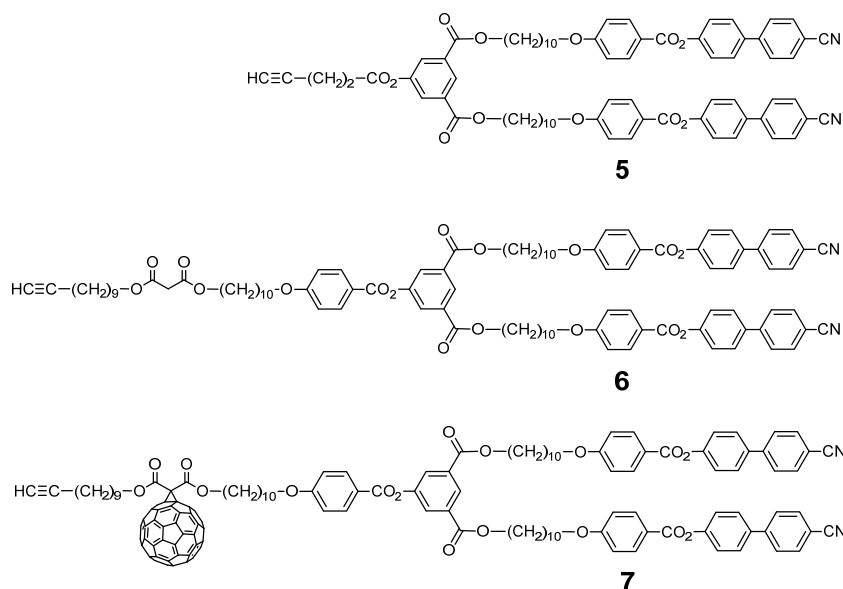


**Figure 3.3.** Spectres RMN- $^1\text{H}$  mesurés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de: a) AuNPs **1**, b) AuNPs **3** et c) AuNPs **4**

La taille des AuNPs **4** est déterminée par deux méthodes: la microscopie électronique à transmission (TEM) et la spectroscopie UV-Vis. Par spectroscopie UV-Vis, une bande plasmonique très faible à 520 nm a été observée: la taille des AuNPs est donc inférieure à 2 nm. Ce résultat est confirmé par TEM à l'aide du logiciel *ImageJ*. Une moyenne de  $1,5 \pm 0,4$  nm a été obtenue.

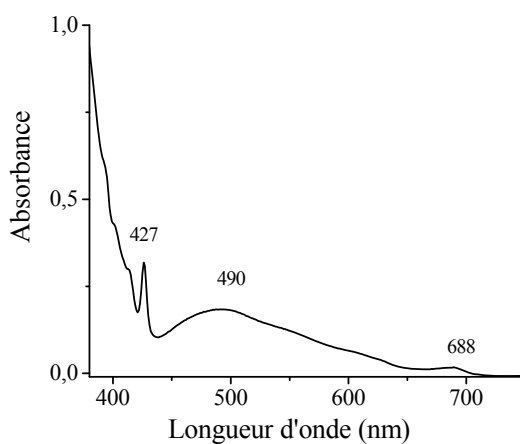
### 3.2.2. Dendrons cyanobiphényles

La structure des dendrons mésomorphes est présentée dans la Figure 3.4. Il s'agit de dendrons de première génération avec le groupement terminal cyanobiphényle. Le dendron **5** est synthétisé selon le protocole décrit par Guerra [39]. Le dendron **6** est un analogue du dendron **5**. Sa structure se distingue par une chaîne aliphatique plus longue et un groupement malonate. Le fullérodendron **7** est un dérivé du dendron **6**, avec un  $\text{C}_{60}$  attaché au niveau du malonate.



**Figure 3.4.** Structures des dendrons mésomorphes utilisés pour la réaction click

La pureté et la structure des dendrons sont déterminées par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. De plus, par spectroscopie UV-Vis, trois bandes d'absorption à 427, 490 et 688 nm caractéristiques d'un monoadduit du C<sub>60</sub> ont été observées pour le fullérodendron 7 (Figure 3.5).



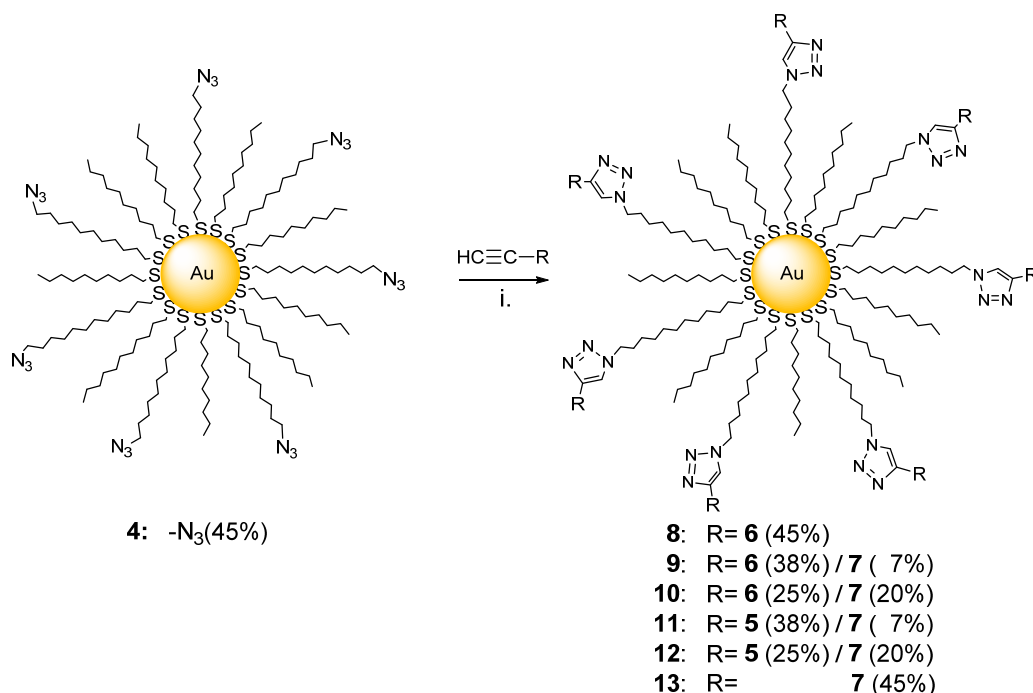
**Figure 3.5.** Spectre UV-Vis du fullérodendron 7

Les détails des synthèses et des caractérisations des dendrons 5-7 sont présentés dans la publication à la fin de ce chapitre.

### 3.2.3. Greffage des dendrons mésomorphes sur les AuNPs

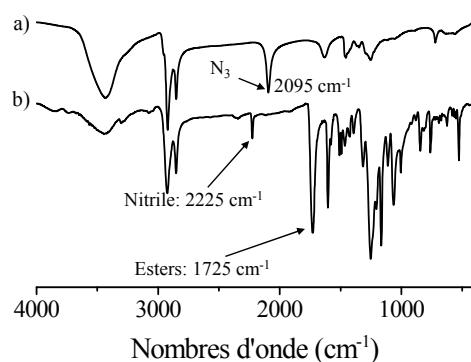
Le greffage des dendrons mésomorphes sur les nanoparticules est réalisé entre les AuNPs 4 (45% du ligand azoture et 55% de décanethiol) et les différents dendrons 5, 6 et 7 en présence de CuSO<sub>4</sub> et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/eau (4:1). Après la réaction, le cuivre est

éliminé avec une solution de  $\text{NH}_3$  (1 M) et l'excès d'alkyne libre est éliminé par ultrafiltration (membrane 30kDa,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les AuNPs **8-13** sont obtenues avec un rendement massique de 60-80% (Schéma 3.3).

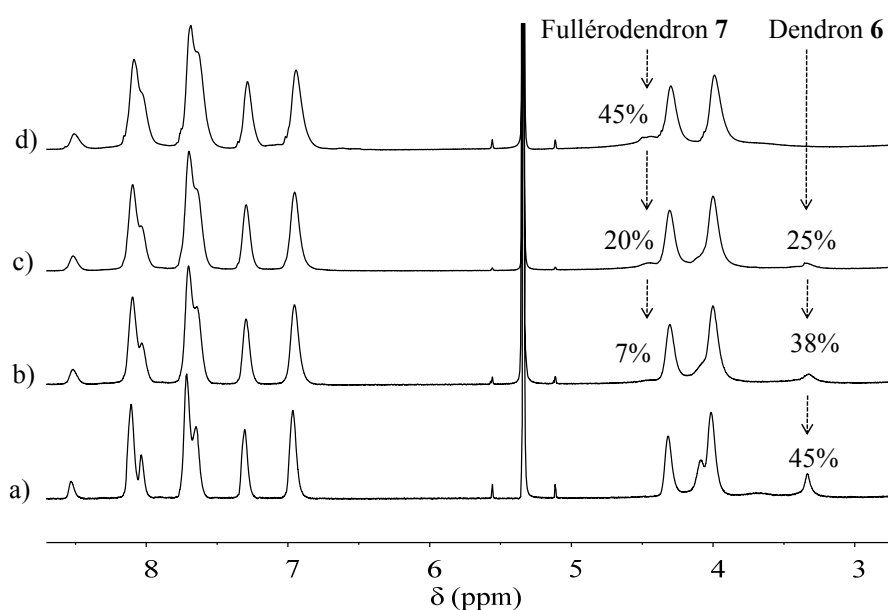


**Schéma 3.3.** Synthèse des AuNPs- $\text{C}_{60}$  par chimie click. Réactifs et conditions: (i)  $\text{CuSO}_4$ , ascorbate de sodium, THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (4:1), 30 °C, 3 j, Ar.

La structure et la pureté des AuNPs finales ont été confirmées au moyen des spectroscopies IR et RMN. Premièrement, par spectroscopie IR, nous observons la disparition de la bande des azotures (à  $2095\text{ cm}^{-1}$ ) et l'apparition des bandes des nitriles (à  $2225\text{ cm}^{-1}$ ) et esters ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) des dendrons (Figure 3.6). Deuxièmement, tous les signaux des protons obtenus sont larges, ce qui confirme le succès du greffage des mésogènes sur l'or (Figure 3.7). L'absence de pics fins caractéristiques des dendrons libres est une confirmation de la pureté des nanoparticules. Troisièmement, le rapport de chaque ligand sur les AuNPs peut être évalué à partir des intégrales des protons caractéristiques de chaque ligand. Par exemple, le signal de  $\text{CH}_3$  à 0,88 ppm pour le décanethiol, le signal de  $\text{O}_2\text{CCCH}_2\text{CO}_2$  à 3,26 ppm pour le dendron **6** et le signal de  $\text{C}_{60}(\text{CO}_2\text{CH}_2)_2$  à 4,45 ppm pour le fullérodendron **7**. Dans tous les cas, nous obtenons un rapport de dendrons mésomorphes/décanethiols aux environs de 45/55. Ces résultats confirment que la réaction click est complète et que la purification n'influence pas la composition chimique des AuNPs.

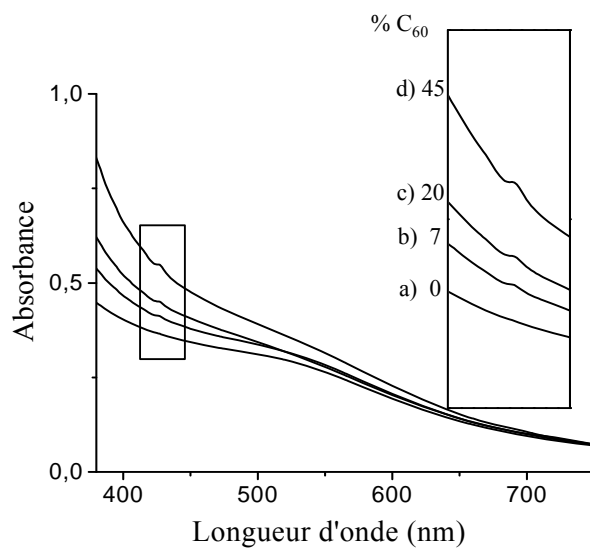


**Figure 3.6.** Spectres IR de: a) AuNPs 4 et b) AuNPs 9

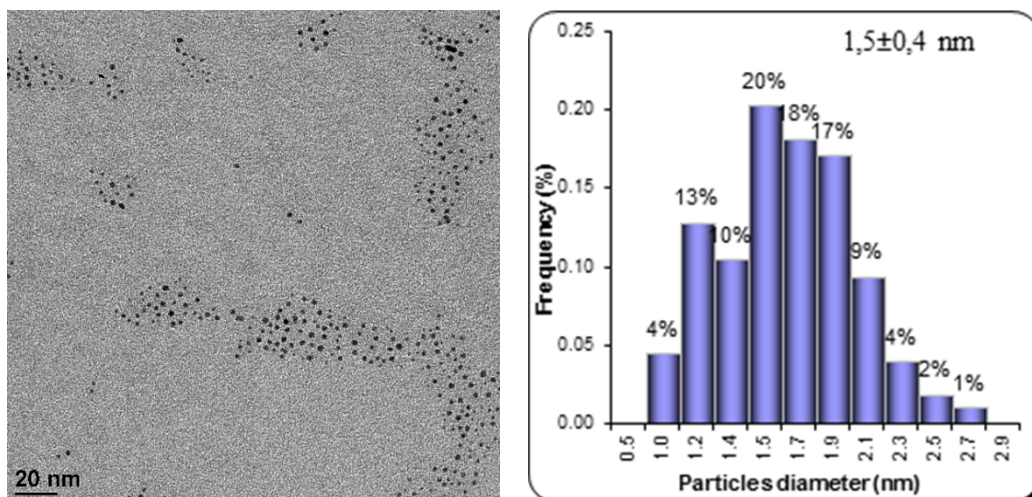


**Figure 3.7.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H de : a) AuNPs 8, b) AuNPs 9, c) AuNPs 10 et d) AuNPs 13 mesurés dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

La présence de C<sub>60</sub> est vérifiée par spectroscopie UV-Vis. En effet, les AuNPs 9-13 présentent toutes une petite bande d'absorption à 427nm, caractéristique des mono-adduits du C<sub>60</sub>, et l'intensité de ce pic correspond bien au pourcentage de C<sub>60</sub> dans le système (Figure 3.8). Le spectre UV-Vis montre aussi une bande plasmonique très faible à 520 nm attestant que la taille des nanoparticules n'est pas altérée par la réaction et reste inférieure à 2 nm. Ce résultat est confirmé par l'analyse TEM des AuNPs 9 avec une moyenne de  $1,5 \pm 0,4$  nm (Figure 3.9).



**Figure 3.8.** Spectres UV-Vis de: a) AuNPs **8**, b) AuNPs **9**, c) AuNPs **10**, d) AuNPs **13**



**Figure 3.9.** Image TEM et distribution des AuNPs **9**

La stabilité thermique des AuNPs obtenues a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Toutes les AuNPs sont stables jusqu'à 220°C.

### 3.3. Propriétés mésomorphes

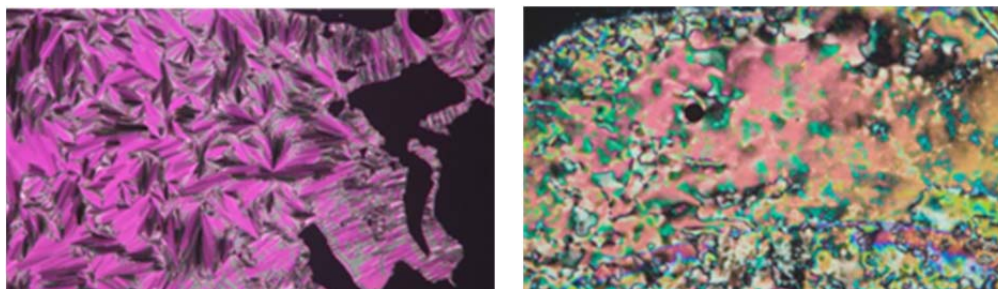
Les propriétés liquides-cristallines des alcynes et des AuNPs dendronisées ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les températures et enthalpies de transition sont reportées dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2.** Températures et enthalpies de transition de **5-13**<sup>a</sup>

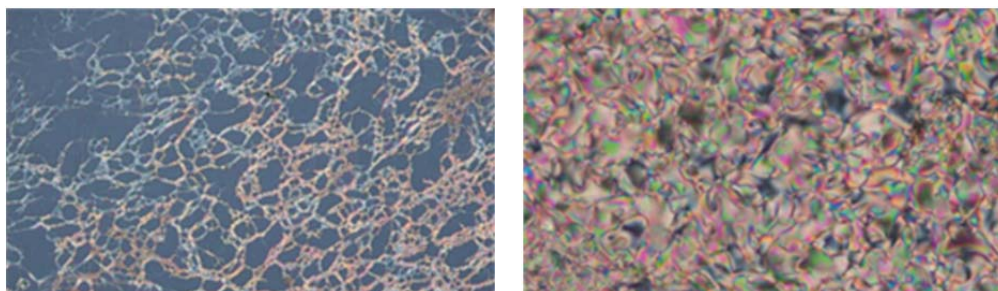
Composé	T <sub>g</sub> [°C]	Transition	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
Dendron <b>5</b> <sup>b</sup>	23	(M → SmA) <sup>c</sup>	113	1,6
		SmA → N	169	0,3
		N → I	185	3,0
Dendron <b>6</b>	-	SmA → N	147	-
		N → I	148	2,1 <sup>d</sup>
Fullérodendron <b>7</b>	-	SmA → I	140	12,2
AuNPs <b>8</b>	-	SmA → I	170	-
AuNPs <b>9</b>	-	SmA → I	182	-
AuNPs <b>10</b>	-	Solid → Déc	220 <sup>e</sup>	-
AuNPs <b>11</b>	-	SmA → I	172	-
AuNPs <b>12</b>	-	Solid → Déc	>220 <sup>e</sup>	-
AuNPs <b>13</b>	-	Solid → Déc	>220 <sup>e</sup>	-

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse. M = mésophase non identifiée, SmA = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope, Déc = décomposition. <sup>b</sup> Composé étudié par Guerra. <sup>c</sup> Transition monotrope. <sup>d</sup> Enthalpies combinées. <sup>e</sup> Déterminé par analyse thermogravimétrique. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage. Les transitions vitreuses T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

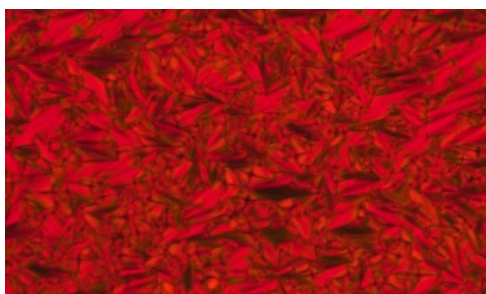
Tous les dendrons **5-7** présentent des propriétés mésomorphes. Les dendrons **5** et **6** développent une phase smectique A et une phase nématique, alors que le fullérodendron **7** présente seulement une phase smectique A. Les textures caractéristiques pour la phase smectique A (coniques focales et zone homéotrope) et pour la phase nématique (*Schlieren*) sont montrées dans les figures 3.10, 3.11 et 3.12. Ces résultats sont en accord avec la structure calamitique des dendrons cyanobiphényles.



**Figure 3.10.** Textures de la phase smectique A à 165 °C (à gauche) et de la phase nématique à 180°C (à droite) présentées par le dendron **5**

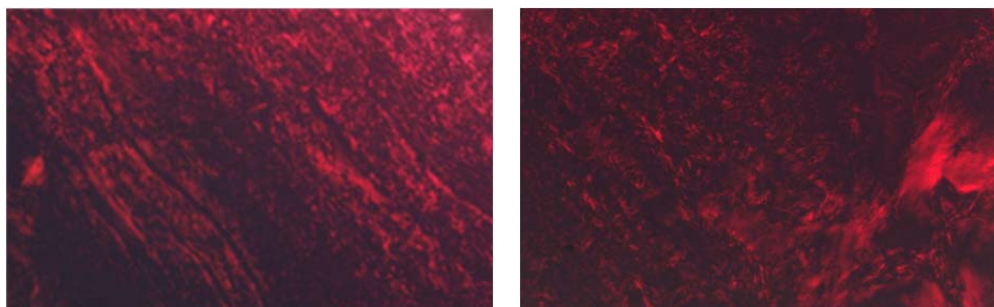


**Figure 3.11.** Textures de la phase smectique A à 110 °C (à gauche) et de la phase nématique à 147 °C (à droite) présentées par le dendron **6**



**Figure 3.12.** Texture de la phase smectique A à 137 °C présentée par le fullérodendron **7**

Les AuNPs **8** (contenant 45% du dendron **6**) et AuNPs **9** (38% du dendron **6** et 7% du fullérodendron **7**) présentent un comportement liquide-cristallin après les avoir chauffées plusieurs heures aux environs de la température d'isotropisation. La texture (petites coniques focales et zone homéotrope) est présentée dans la figure 3.13. Les AuNPs **10** (25 % du dendron **6** et 20% du fullérodendron **7**) et les AuNPs **13** (contenant 45% du fullérodendron **7**) sont solides jusqu'à la décomposition (220°C).



**Figure 3.13.** Textures de la phase smectique A présentée par AuNPs **8** à 155 °C (à gauche) et **9** à 157 °C (à droite)

Les résultats sont similaires pour la famille des AuNPs **11** et **12** décorées avec les dendrons **5** et **7**. Un comportement mésomorphe est observé pour les AuNPs **11** (38% du dendron **5** et 7% du fullérodendron **7**), mais par pour les AuNPs **12** (25% du dendron **5** et 20% du fullérodendron **7**).

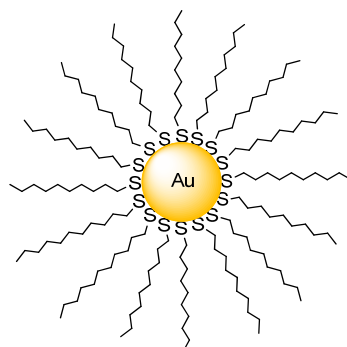
Nous proposons un modèle d'organisation pour les AuNPs liquides-cristallines obtenues. Les AuNPs s'arrangent en structures cylindriques avec les mésogènes orientés en haut et en bas du cœur métallique. Puis, les cylindres s'auto-organisent en couche formant la phase smectique A. Le C<sub>60</sub>, pour un taux inférieur à 10%, peut être intégré dans l'enveloppe organique. L'augmentation du taux de C<sub>60</sub> perturbe la forme cylindrique et par conséquent entraîne une perte des propriétés liquides-cristallines.

### **3.4. Conclusions**

Nous avons appliqué la chimie click pour synthétiser des AuNPs mésomorphes contenant du C<sub>60</sub>. La taille des AuNPs ne change pas lors de la réaction. La composition de la couche organique contenant 45% des dendrons cyanobiphényles et la concentration du C<sub>60</sub> varient de 0 à 45%. Une phase lamellaire est observée uniquement pour des concentrations de C<sub>60</sub> inférieures à 10%. Nos résultats permettent de comprendre la tolérance du C<sub>60</sub> dans un système de AuNPs et l'organisation supramoléculaire des AuNPs et des C<sub>60</sub> dans l'état mésomorphe.

### 3.5. Partie expérimentale

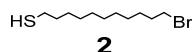
#### AuNPs 1



**1**

A une solution d'acide tetrachloroaurique (0,335 g; 0,85 mmol) dans de l'eau milliQ (20 ml) est ajoutée une solution de bromure de tetraoctylammonium (1,63 g; 2,98 mmol) dans du toluène (80 ml). Après dix minutes d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et du dodecanethiol (0,44 g; 2,52 mmol) est ajouté: la solution passe d'orange à blanc. Ce mélange est ajouté rapidement à une solution de tetrahydroborate de sodium (0,36 g; 9,52 mmol) dans de l'eau milliQ froide (10 ml, 0°C). La phase organique prend une coloration brun foncé. Après une heure d'agitation, la phase aqueuse est éliminée et la phase organique est lavée trois fois à l'eau. Le solvant est évaporé jusqu'à 3 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2 µm) et récupérées par dissolution dans le *n*-heptane à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **1** pures sont obtenues sous la forme d'un solide brun (190 mg, rendement massique: 57%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 1,26 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,88 (br, CH<sub>3</sub>). TEM: 1,5 ± 0,4 nm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm. TG: pourcentage de perte de masse (24,3%); particules thermiquement stables jusqu'à 200 °C.

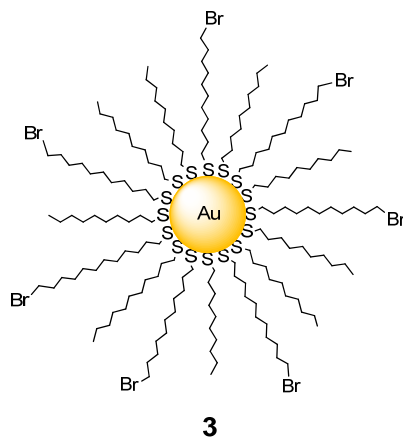
#### Composé **2**



Une solution d'acide thioacétique (0,60 g; 7,9 mmol) et de 11-bromo-1-undécène (1,61 g; 6,9 mmol) dans du méthanol (60 ml) est agitée à reflux pendant 10 heures, sous atmosphère d'argon. Puis, le mélange est acidifié par de l'acide chlorhydrique concentré (2 ml) et est agité encore 2 heures à température ambiante. A la fin de la réaction, le produit est dissous dans du *n*-heptane, lavé à l'eau et séché par addition de MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant: *n*-heptane/AcOEt 100:1,5). Le ligand **2** est obtenu sous la forme d'une huile incolore

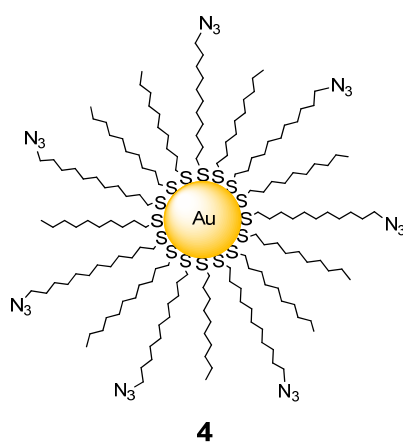
(0,77 g; 2,9 mmol; 42%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 3,41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>Br); 2,52 (t, 2H, CH<sub>2</sub>SH); 1,86 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); 1,61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH); 1,22-1,45 (m, 14H, H<sub>aliph.</sub>).

### AuNPs 3



Une solution de AuNPs **1** (180 mg) et du ligand **2** (135 mg; 0,5 mmol) dans du *n*-heptane (20 ml) est agitée à température ambiante pendant 3 jours, sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé jusqu'à 3 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2 μm) et récupérées par dissolution dans une solution de *n*-heptane/acétone 1:1 à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **3** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (160 mg; rendement massique: 89%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 3,41 (br, CH<sub>2</sub>Br); 1,86 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); 1,28 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 45% du bromo- et 55% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

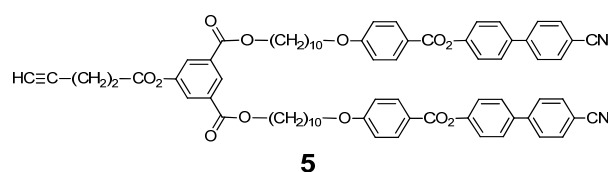
### AuNPs 4



A une solution de AuNPs **3** (143 mg) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) est ajoutée une solution de NaN<sub>3</sub> (0,25M) dans du DMSO (15 ml). Le mélange est agité, sous argon, à température ambiante

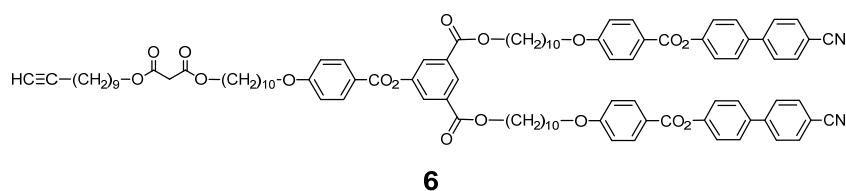
pendant 2 jours, puis de l'eau est ajoutée et la phase organique est récupérée. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2  $\mu\text{m}$ ) et récupérées par dissolution dans une solution de *n*-heptane/acétone 1:1 à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **4** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (110 mg; rendement massique: 70%). RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 3,26 (br,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ); 1,82 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ ); 1,29 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,91 (br,  $\text{CH}_3$ ). Pourcentage des ligands déterminés par RMN- $^1\text{H}$ : 45% d'azoture et 55% de décanethiol. TEM:  $1,5 \pm 0,4$  nm. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): bande plasmonique faible à 520 nm. IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2095 ( $\text{N}_3$ ).

### Composé **5**



Le composé **5** a été synthétisé selon la littérature [39]. RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 8,57 (t, 1H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,16 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,95 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,73 et 7,70 (2d, système AB, 8H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,64 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,33 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,98 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 4,35 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ); 4,05 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,86 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ); 2,65 (td, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ); 2,06 (t, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 1,86-1,75 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ); 1,50-1,35 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz): 170,60; 165,38; 165,29; 164,34; 152,26; 151,22; 145,26; 137,28; 133,23; 133,12; 132,75; 128,86; 128,31; 128,23; 127,38; 123,13; 121,84; 119,37; 114,92; 111,61; 82,53; 69,82; 69,02; 66,34; 33,93; 30,04; 30,01; 29,89; 29,80; 29,66; 29,19; 26,53; 26,51; 14,84. MS [ESI(+)]: 1191,5 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ . Anal. Calc. pour  $\text{C}_{73}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{12}$  (1169,38 g/mole): C 74,98; H 6,21; N 2,40%. Trouvée: C 74,93; H 6,12; N 2,37%.

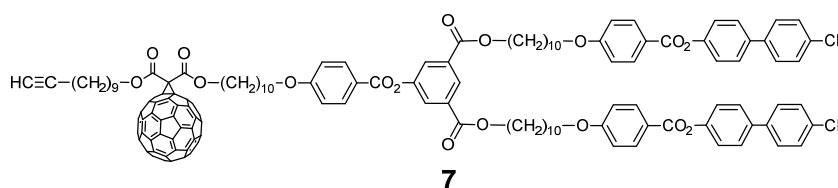
### Composé **6**



Le composé **6** a été synthétisé par Le Anh Nguyen. La synthèse de ce produit est décrite dans la publication à la fin du chapitre III. RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,55 (t, 1H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,13 et 8,12 (2d, 6H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,04 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,78-7,70 (d, 8H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,67 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,32 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,0 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,98 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 4,34 (t, 4H,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ); 4,11 et 4,10

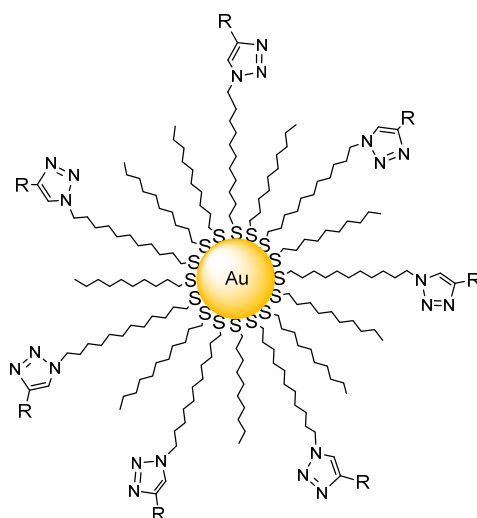
(2t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ); 4,08-4,00 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 3,34 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ); 2,18-2,14 (m, 2H,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ ); 1,95 (t, 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ); 1,87-1,73 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,68-1,58 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ); 1,55-1,26 (m, 48H,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz): 166,71; 164,99; 164,76; 164,53; 164,00; 163,81; 151,73; 151,27; 144,71; 136,72; 132,72; 132,53; 132,35; 132,25; 128,35; 127,71; 127,60; 127,19; 122,63; 121,30; 120,84; 118,87; 114,49; 114,41; 111,08; 84,76; 68,55; 68,51; 67,97; 65,83; 65,59; 41,75; 29,55; 29,51; 29,42; 29,40; 29,31; 29,28; 29,22; 29,16; 29,08; 28,79; 28,70; 28,60; 28,55; 26,05; 26,02; 26,01; 25,86; 25,84; 18,35. MS (MALDI): 1624,10  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . Anal. Calc. pour  $\text{C}_{99}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_{17}$  (1601,98 g/mole): C 74,23; H 7,05; N 1,75%. Trouvée: C 74,33; H 7,02; N 1,82%.

### Composé 7



Le composé **7** a été synthétisé par Le Anh Nguyen. La synthèse de ce produit est décrite dans la publication à la fin du chapitre III. RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,55 (t, 1H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,13 (d, 6H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,05 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,77-7,70 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,67 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,32 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,99 (d, 6H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 4,48 et 4,47 [2t, 4H,  $\text{C}_{60}\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2)_2$ ]; 4,34 (t, 4H,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ); 4,04 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 2,19-2,14 (m, 2H,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ ); 1,95 (t, 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ); 1,88-1,73 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,51-1,25 (m, 48H,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz): 164,97; 164,74; 164,51; 163,98; 163,80; 163,55; 151,72; 151,24; 145,66; 145,57; 145,25; 145,17; 144,85; 144,71; 144,68; 144,58; 143,85; 143,08; 143,00; 142,97; 142,21; 141,91; 140,96; 139,06; 138,93; 136,72; 132,72; 132,52; 132,38; 132,24; 128,34; 127,71; 127,61; 127,18; 122,62; 121,29; 120,84; 118,86; 114,50; 114,40; 111,06; 84,74; 71,89; 68,54; 68,50; 68,02; 67,53; 65,82; 29,62; 29,58; 29,54; 29,51; 29,46; 29,39; 29,31; 29,26; 29,15; 29,05; 28,83; 28,70; 28,61; 26,11; 26,05; 26,00; 18,37. MS (MALDI): 2342,77  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . Anal. Calc. pour  $\text{C}_{159}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_{17}$  (2320,62 g/mole): C 82,29; H 4,78; N 1,21%. Trouvée: C 82,37; H 4,68; N 1,27%. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  en nm,  $\epsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 427 (2985), 490 (1658), 688 (199). IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2226 (nitrile), 1725 (ester).

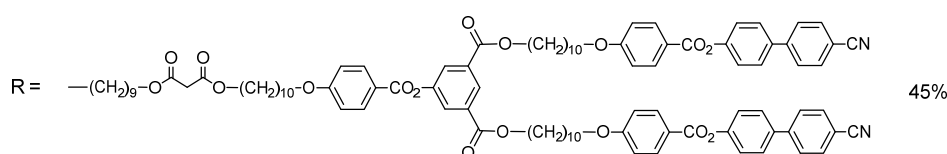
## Synthèse des AuNPs 8-13



- 8:** R= **6** (45%)  
**9:** R= **6** (38%) et **7** ( 7%)  
**10:** R= **6** (25%) et **7**(20%)  
**11:** R= **5** (38%) et **7** ( 7%)  
**12:** R= **5** (25%) et **7**(20%)  
**13:** R= **7** (45%)

**Procédure générale de greffage:** Une solution de AuNPs **4** (1 équivalent d' azoture) est préparée dans du THF pour obtenir une concentration de 10 mg/ml, puis les dendrons alcynes (3 équivalents) sont ajoutés. A cette solution est ajoutée une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  (6 équivalents) et d'ascorbate de sodium (12 équivalents) refroidie à  $0^\circ\text{C}$ . Le rapport du THF/ $\text{H}_2\text{O}$  est ajusté pour obtenir un mélange volumique 4 :1. Le mélange est agité, sous argon, à  $30^\circ\text{C}$ , pendant 3 jours. Le THF est évaporé et le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée avec une solution de  $\text{NH}_3$  (1 M), puis à l'eau. Les AuNPs sont ensuite purifiées par ultrafiltration ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) afin d'éliminer l'excès d'alcyne libre. Après évaporation du solvant, les AuNPs **8-13** pures sont obtenues.

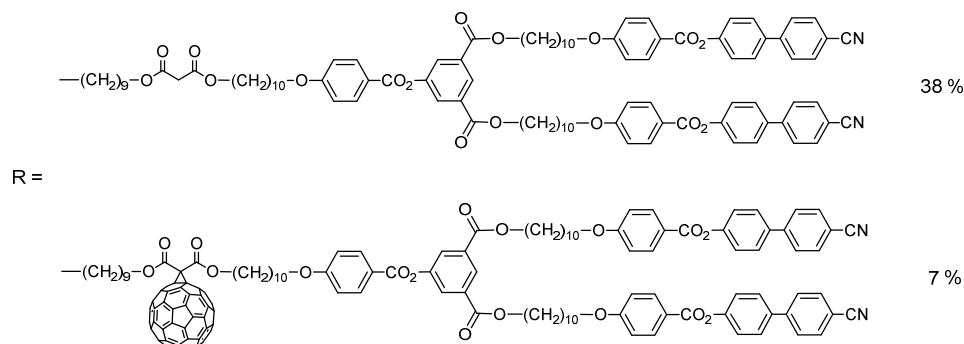
### AuNPs **8**



Les AuNPs **8** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg; 0,012 mmol) et du dendron **6** (57,7 mg; 0,036 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **8** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (16 mg; rendement massique: 80%). RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,49 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,10 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,87 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,70 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,29 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,95 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 4,30 (br,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}$ ); 3,99 (br,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 3,26 (br,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3,02 (br,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ); 1,75 (br,

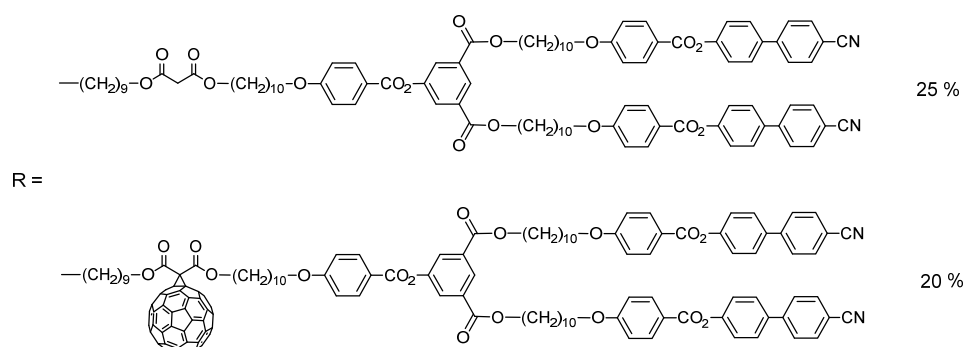
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 1,32 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,90 (br,  $\text{CH}_3$ ). Pourcentage des ligands déterminés par RMN- $^1\text{H}$ : 45% de dendron **6** et 55% de décanethiol. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  en nm): 520 (bande plasmonique faible). IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

### AuNPs **9**



Les AuNPs **9** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg; 0,012 mmol) et d'un mélange des dendrons **6** (51,9 mg; 0,0324 mmol) et **7** (8,35 mg; 0,0036 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **9** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (15 mg; rendement massique: 75%) RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,54 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,11 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,90 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,71 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,30 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,96 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 4,45 (br,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}$ ); 4,32 (br,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}$ ); 4,00 (br,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 3,06 (br,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$  et  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ); 1,77 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ); 1,33 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,88 (br,  $\text{CH}_3$ ). Pourcentage des ligands déterminés par RMN- $^1\text{H}$ : 38% de dendron **6**, 7% de dendron **7** et 55% de décanethiol. TEM:  $1,5 \pm 0,4$  nm. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  en nm): 426 (très faible), 520 (bande plasmonique très faible). IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

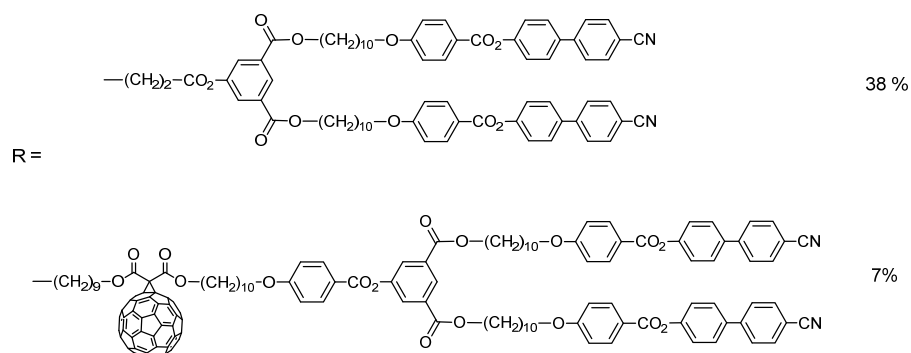
### AuNPs **10**



Les AuNPs **10** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg; 0,012 mmol) et d'un mélange des dendrons **6** (28,8 mg; 0,018 mmol) et **7** (41,7 mg; 0,018 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **10** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (15 mg; rendement massique: 75%) RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,52 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,10 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,91 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,70

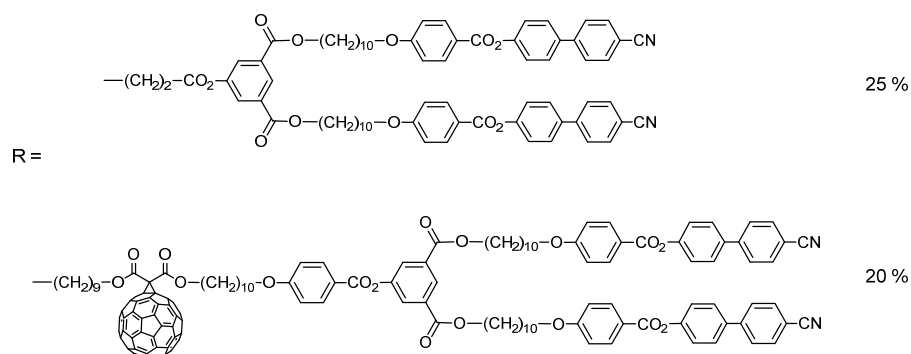
(br, H<sub>arom.</sub>); 7,29 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,96 (br, H<sub>arom.</sub>); 4,45 (br, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC); 4,31 (br, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC); 3,99 (br, CH<sub>2</sub>OAr); 3,27 (br, CH<sub>2</sub>C≡C); 3,05 (br, HC≡C); 1,77 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 1,31 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,90 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 20% de dendron **6**, 25% de dendron **7** et 55% de décanethiol. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 426 (faible), 520 (bande plasmonique très faible). IR (ν en cm<sup>-1</sup>, KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

### AuNPs **11**



Les AuNPs **11** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg; 0,012 mmol) et d'un mélange des dendrons **5** (37,88 mg; 0,0324 mmol) et **7** (8,35 mg; 0,0036 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **11** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (12 mg; rendement massique: 60%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,18-7,95 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,89 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,79-7,45 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,28 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,94 (br, H<sub>arom.</sub>); 4,43 [br, C<sub>60</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 4,31 (br, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,99 (br, CH<sub>2</sub>OAr); 3,07 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 3,00 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 1,75 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 1,46-1,10 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,85 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 38% de dendron **5**, 7% de dendron **7** et 55% de décanethiol. TEM: 1,5 ± 0,4 nm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 427 (faible), 520 (bande plasmonique très faible). IR (ν in cm<sup>-1</sup>, KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

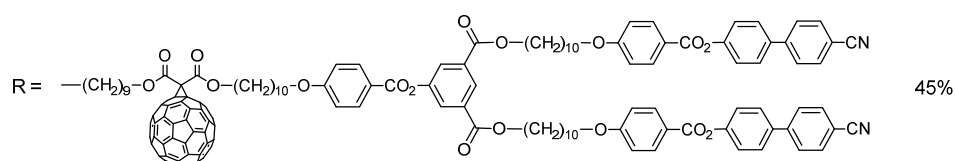
### AuNPs **12**



Les AuNPs **12** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg; 0,012 mmol) et d'un mélange des dendrons **5** (21,04 mg; 0,018 mmol) et **7** (41,75 mg; 0,018 mmol) selon le protocole général. Les

AuNPs **12** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (12 mg; rendement massique: 60%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,18-7,95 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,89 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,79-7,45 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,28 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,94 (br, H<sub>arom.</sub>); 4,43 [br, C<sub>60</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 4,31 (br, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,99 (br, CH<sub>2</sub>OAr); 3,07 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 3,00 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 1,75 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 1,46-1,10 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,85 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 20% de dendron **5**, 25% de dendron **7** et 55% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 427 (faible), 520 (bande plasmonique très faible). IR (ν in cm<sup>-1</sup>, KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

### AuNPs **13**



Les AuNPs **13** sont préparées à partir des AuNPs **4** (20 mg) et du dendron **7** (83,5 mg; 0,036 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **11** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (16 mg; rendement massique: 80%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,09 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,02 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,69 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,63 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,28 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,95 (br, H<sub>arom.</sub>); 4,44 (br, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC); 4,30 (br, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC); 3,99 (br, CH<sub>2</sub>OAr); 1,75 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 1,31 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,86 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 45% du dendron **7** et 55% de décanethiol. TEM: 1,5 ± 0,4 nm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 426 (faible), 520 (bande plasmonique très faible). IR (ν en cm<sup>-1</sup>, KBr): 2225 (nitrile), 1725 (ester).

### **3.6. Publication**



CrossMark  
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 27224

Received 17th February 2015  
Accepted 9th March 2015

DOI: 10.1039/c5ra03046c

www.rsc.org/advances

## Liquid-crystalline fullerene-gold nanoparticles†

Thanh Tung Nguyen, Steeve Albert, Thi Le Anh Nguyen\* and Robert Deschenaux\*

We report the design, synthesis and properties of the title compounds which were prepared *via* click chemistry from azide-containing gold nanoparticles and mesomorphic alkyne-functionalized [60]fullerene ligands. The material displays the smectic A phase and shows a good thermal stability.

Liquid-crystalline gold nanoparticles (AuNPs) have attracted considerable attention for the development of metamaterials.<sup>1</sup> A common strategy which has been followed for the design of liquid-crystalline AuNPs is the ligand-exchange reaction: thioalcanes, used to stabilize AuNPs,<sup>2</sup> are replaced by mesomorphic ligands bearing a –SH function.<sup>3</sup> Various mesophases have been observed, including nematic, smectic, columnar and cubic phases, as well as more complex systems, such as 3D superlattices.<sup>4</sup> The story of liquid-crystalline AuNPs is in its infancy. More sophisticated systems are to be studied in order to understand in depth their self-organizing and self-assembling behaviors and to establish clear and reliable “structure–supramolecular organization” and “structure–property” relationships. Structural parameters which influence the properties of liquid-crystalline AuNPs are the nature and loading of the ligands, and the size and size distribution of the AuNPs. The design of liquid-crystalline AuNPs which display tailor-made properties represents a scientific challenge.

We reported an alternative concept to the ligand exchange reaction: by applying the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction,<sup>5</sup> liquid-crystalline dendrons carrying alkyne functions were grafted onto azide-based AuNPs. The resulting AuNPs displayed the smectic A phase.<sup>6</sup> Our approach was inspired by a series of reports published by Nierengarten *et al.* who demonstrated that click chemistry can be used for the synthesis of highly functionalized [60]fullerene (C<sub>60</sub>) materials,<sup>7</sup> and can be

applied for the multiple functionalization of azido-based materials.<sup>8</sup>

On the other hand, C<sub>60</sub>–AuNPs hybrids have been considered as promising advanced organic–inorganic materials for optoelectronic applications (super capacitors, solar cell devices).<sup>9</sup> For example, homogeneous films with high photoconductivity were obtained from *in situ* cross-linking of C<sub>60</sub>–AuNPs hybrids.<sup>10</sup> Also, a hexa-adduct of C<sub>60</sub> was used as a stabilizing agent to assemble homogeneous sub-3 nm AuNPs.<sup>11</sup> Such assemblies are potential candidates in catalysis.<sup>12</sup>

Liquid-crystalline C<sub>60</sub>–AuNPs have not yet been described. Such assemblies are of interest as they would display the properties of C<sub>60</sub> (photoactivity, electron transfer) and AuNPs (magnetism, metamaterials) and the characteristics of liquid crystals (fluidity, organization). Furthermore, the supramolecular organization (mesophases) could be tuned by the choice of the mesogens used to functionalize the AuNPs. In other words, structural engineering at the molecular level will lead to C<sub>60</sub>–AuNPs hybrids with controllable supramolecular organizations associated with exploitable photoelectronic properties in nanosciences and nanotechnology.

We report, herein, the design, synthesis and mesomorphic properties of the first liquid-crystalline C<sub>60</sub>–AuNPs hybrid **1** which was prepared under click conditions by reacting AuNPs **2** carrying azide groups with the mesomorphic alkyne-based fullerene derivative **3**. In order to avoid strong C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub> interactions,<sup>13</sup> which could prevent the formation of mesophases, compound **3** was “diluted” with fullerene-free analogue **4** (Fig. 1).<sup>6</sup> Owing to their similar structures, we anticipated that ligand **3** would be homogeneously incorporated into the matrix

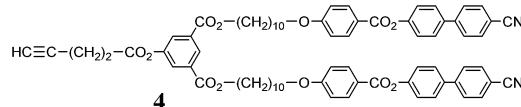


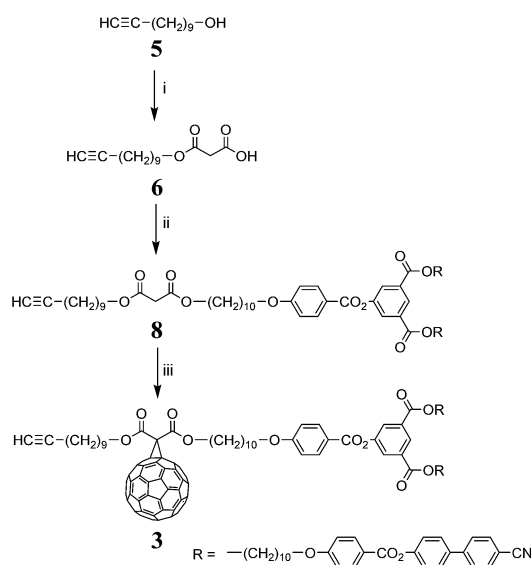
Fig. 1 Structure of the fullerene-free mesogen **4**.<sup>6</sup>

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland. E-mail: robert.deschenaux@unine.ch; thi.nguyen@unine.ch

† Electronic supplementary information (ESI) available: Syntheses and analytical data of all new compounds. See DOI: 10.1039/c5ra03046c

made from ligand **4**. The loading of  $C_{60}$  can be modulated by changing the **3** : **4** ratio for the click reaction. As a first example, a low content of [60]fullerene derivative **3** was chosen (**3**: 10%; **4**: 90%).

The syntheses of fullerene derivative **3** and AuNPs **1** are described in Schemes 1 and 2, respectively. Meldrum acid was reacted with 10-undecyn-1-ol (**5**) at 95 °C to give acid intermediate **6** in 95% yield. Esterification of the latter with first-generation phenol-based dendron **7**<sup>14</sup> (see structure in ref. 15) under EDC-mediated reaction conditions gave malonate derivative **8** in 76% yield. Addition of the latter to  $C_{60}$  *via* Bingel<sup>16</sup> reaction ( $I_2$ , DBU) in toluene gave ligand **3** in 40% yield.

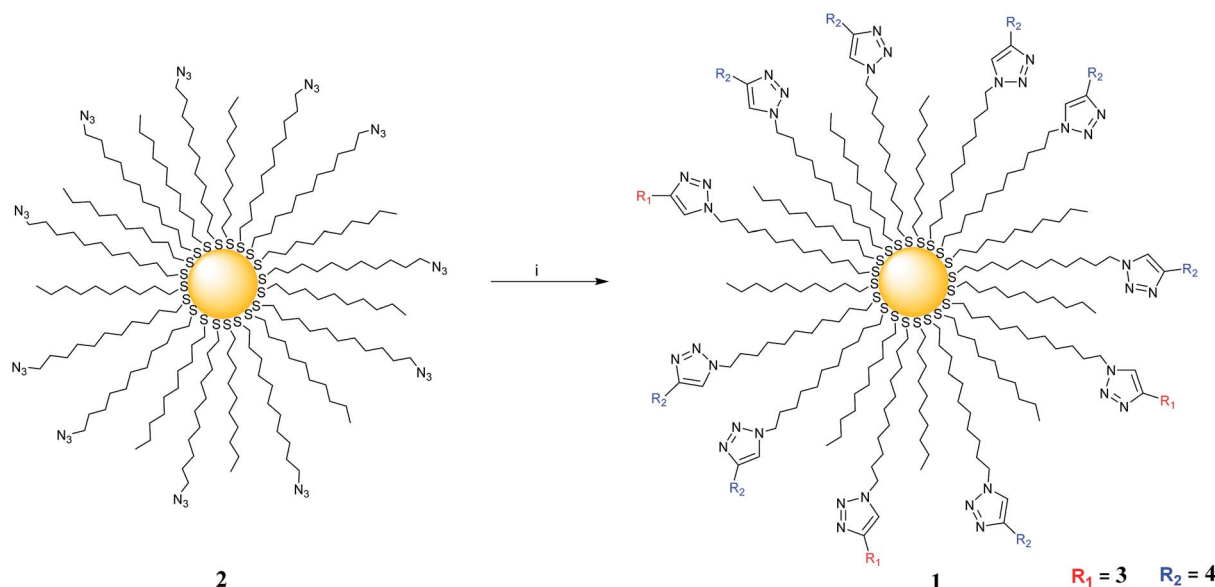


**Scheme 1** Synthesis of **3**. Reagent and conditions: (i) meldrum acid, 95 °C, 5 h, 95%; (ii) **7**, DPTS, EDC,  $CH_2Cl_2$ , 0 °C then r.t., 18 h, 76%; (iii)  $C_{60}$ ,  $I_2$ , DBU, toluene, r.t., 4 h, 40%. For the structure of **7**, see ref. 15.

Finally, click reaction between azido-AuNPs **2** with **3** and **4** under  $CuSO_4$ /sodium ascorbate conditions in  $THF/H_2O$  (4/1) gave target **1** in 60% yield. Purification required washing a solution of AuNPs **1** in  $CH_2Cl_2$  with an aqueous  $NH_3$  solution, followed by ultrafiltration ( $CH_2Cl_2$ , see ESI for details<sup>†</sup>). The azide-based AuNPs **2** were prepared by adapting literature procedures.<sup>17</sup> The latter particles were characterized by a diameter of  $1.5 \pm 0.4$  nm (by Transmission Electron Microscopy, TEM) and a mixed coverage of *ca.* 45% of  $N_3$ - and 55% of  $CH_3$ -terminated alkanethiol (by NMR).

The analytical data of compounds **6**, **8** and **3** are in agreement with their structure (ESI<sup>†</sup>). The structure and purity of **1** were determined by  $^1H$ -NMR, IR, UV-vis spectroscopies and TEM. The  $^1H$ -NMR and IR results indicated that the click reaction was quantitative as shown by the disappearance of the  $CH_2N_3$  signal at 3.26 ppm and the azide absorption band at  $2095\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2). As expected, in the  $^1H$ -NMR spectrum of **1**, all the signals are broad (compared to the signals of **3** and **4**, see ESI<sup>†</sup>). This observation indicated that both dendrons are attached onto the AuNPs and the latter species are not contaminated with free alkynes. The presence of the fullerene derivative onto the AuNPs was confirmed by the small signal at 4.43 ppm which corresponds to the  $C_{60}C(CO_2CH_2)_2$  protons of ligand **3** (Fig. 3). By taking into account the integration of the peaks at 4.43 and 8.51 ppm, the latter signal corresponding to the proton between the two  $-CO_2R$  ester functions in mesogens **3** and **4**, the percentage of **3** and **4** was estimated to be approximately 15 and 85%, respectively. Those values correspond roughly to the initial ratio used in the reaction. Overall, AuNPs **1** are covered with *ca.* 7% of **3**, 38% of **4**, and 55% of  $CH_3$ -terminated ligand.

The presence of the fullerene derivative **3** in AuNPs **1** was also confirmed by UV-vis spectroscopy. The UV-vis spectrum of **3** shows the characteristic peaks of [60]fullerene monoadducts<sup>18</sup> at 427, 490 and 688 nm (Fig. 4a). Thus, the absorption peak at



**Scheme 2** Synthesis of AuNPs **1**. Reagent and conditions: (i) **3** and **4**,  $CuSO_4$ , sodium ascorbate,  $THF/H_2O$  (4/1), 30 °C, 3 days, 60%.

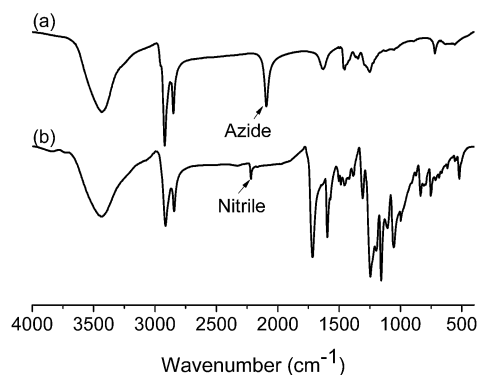


Fig. 2 FT-IR spectra (KBr) of (a) 2 and (b) 1.

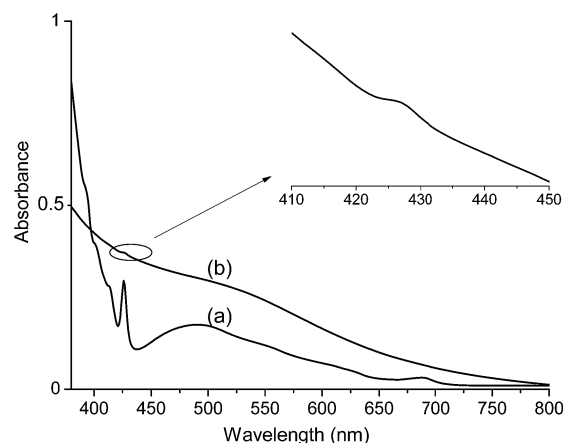


Fig. 4 UV-vis spectra of (a) 3 and (b) 1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and characteristic absorbance of the methanofullerene unit at 427 nm.

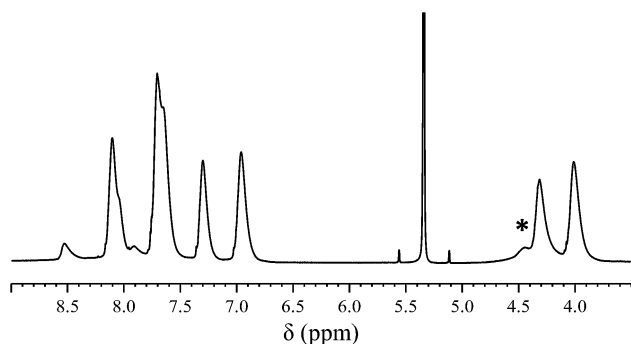


Fig. 3 Part of the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of AuNPs 1 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The asterisk shows the signal of the  $\text{C}_{60}\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2)_2$  protons.

427 nm (Fig. 4b) is a signature of the  $\text{C}_{60}$ -ligand anchored on the AuNPs 1. TEM analyses of AuNPs 1 gave a diameter of  $1.5 \pm 0.4$  nm which indicated that their size and size distribution were not affected by the click reactions and the work-up procedures.

The liquid-crystalline and thermal properties of all compounds were examined by polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The phase transitions and enthalpy changes of 3 and 8 are reported in Table 1. For comparative purposes, the properties of ligand 4 are also mentioned in Table 1. Malonate derivative 8 displayed a smectic A (SmA) phase and a short-range nematic (N) one (Fig. S10(a) and (b)†). During the first heating run, melting of the sample was observed at  $87^\circ\text{C}$  (crystal-to-smectic A phase transition,  $\Delta H = 72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Fullerene derivative 3 showed a SmA phase (Fig. S10(c)†). The mesophases were identified by POM from the formation of typical textures (SmA: focal-conic fan texture and homeotropic areas; N: schlieren texture). The mesophases observed for 3 and 8 are in agreement with the nature and structure of cyanobiphenyl-based mesogens.<sup>19</sup> The disappearance of the nematic phase on going from malonate 8 to ligand 3 demonstrates the influence of the  $\text{C}_{60}$  sphere which destabilizes the liquid-crystalline state. This is further confirmed by the fact that fullerene derivative 3 shows a lower clearing temperature ( $140^\circ\text{C}$ ) than malonate 8 ( $148^\circ\text{C}$ ). This trend was already observed for other fullerene-containing liquid crystals.<sup>19</sup>

Table 1 Phase transition and enthalpy changes of 3, 4 and 8<sup>a</sup>

Compound	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	Transitions	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
4 <sup>6</sup>	23	(M $\rightarrow$ SmA) <sup>b</sup>	113	1.6
		SmA $\rightarrow$ N	169	0.3
		N $\rightarrow$ I	185	3.0
8	c	SmA $\rightarrow$ N	147 <sup>d</sup>	—
		N $\rightarrow$ I	148 <sup>d</sup>	2.1 <sup>e</sup>
3	c	SmA $\rightarrow$ I	140	12.2

<sup>a</sup>  $T_g$ : glass transition temperature, M: unidentified mesophase, SmA: smectic A phase, N: nematic phase, I: isotropic liquid. Transition temperatures were obtained during the second heating run (onset point,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). <sup>b</sup> Monotropic transition. <sup>c</sup> Not detected. <sup>d</sup> Obtained from the first heating run ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ). <sup>e</sup> Combined enthalpy.

For AuNPs 1, a reversible, broad transition observed by DSC at  $172^\circ\text{C}$  (Fig. 5) was identified as the clearing temperature by POM. On cooling slowly the sample from the isotropic melt into the liquid-crystalline phase, small focal-conic fan textures were observed (Fig. 6) after annealing the sample for several hours. The texture indicated the formation of a SmA phase, which is in agreement with the behavior of 3, 4, and other materials functionalized with cyanobiphenyl-based dendrimers.<sup>20</sup> Fluidity of the sample was observed from  $172$  to about  $110^\circ\text{C}$ . Note that AuNPs functionalized with ligand 4 gave a monotropic smectic A phase between  $145$  and  $90^\circ\text{C}$ .<sup>6</sup> No decomposition was detected up to  $200^\circ\text{C}$  by thermogravimetry (Fig. S11†) which confirmed a good stability of AuNPs 1.

The supramolecular organization of AuNPs 1 within the SmA phase is shown in Fig. 7. This model is explained as follows: the AuNPs 1 form cylinder-like-structures with the cyanobiphenyl mesogens oriented upward and downward. The cylindrical units self-organize into layers and give rise to the SmA phase. As for the  $\text{C}_{60}$  units, they are embedded into the organic envelope. Such a supramolecular structure was already reported for related materials in which a hard core is decorated with analogous dendrons, *i.e.* liquid-crystalline hexa-adducts of  $\text{C}_{60}$ ,<sup>21</sup>

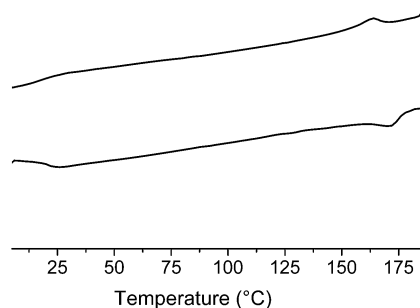


Fig. 5 DSC curves of **1** recorded during the second heating (bottom)-cooling (top) cycle at  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

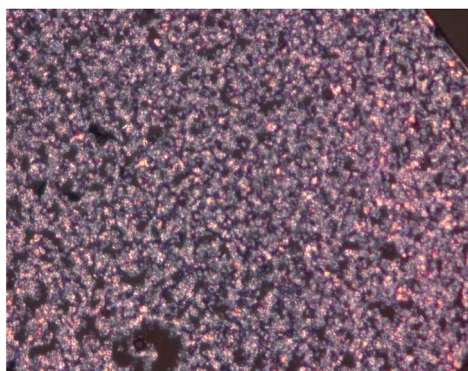


Fig. 6 Thermal polarized optical micrograph of the small focal-conic fan texture displayed by AuNPs **1** at  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the SmA phase.

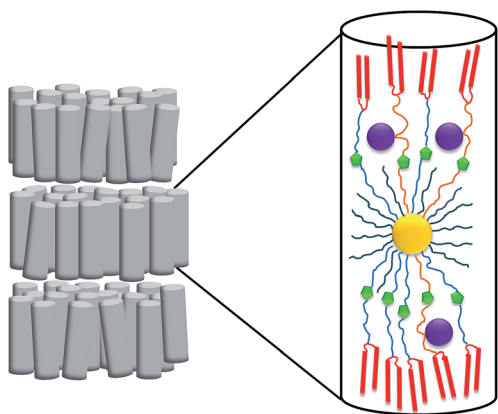


Fig. 7 Postulated model of the organization of AuNPs **1** in the smectic A phase (gold core: yellow, triazoles: green, mesogens: red,  $\text{C}_{60}$ : violet).

liquid-crystalline transition metal clusters,<sup>22</sup> and our previously reported liquid-crystalline AuNPs.<sup>6</sup>

In summary, we have designed a novel liquid-crystalline organic-inorganic hybrid based on [60]fullerene and gold nanoparticles. Our concept, the functionalization of AuNPs with two mesomorphic ligands *via* click chemistry offers huge possibilities to obtain multifunctional AuNPs based on various ligands (chiral/achiral, polar/apolar, linear/bent-core). Those

variations will allow to exploit the unique structures and properties of [60]fullerene and gold nanoparticles for the design and study of novel supramolecular materials.

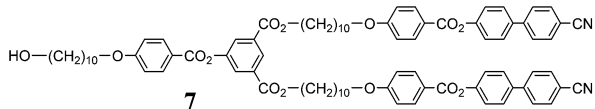
## Acknowledgements

RD thanks the Swiss National Science Foundation (Grant no. 200020-152716) for financial support.

## Notes and references

- (a) C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch and T. Scharf, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 017401; (b) M. Draper, I. M. Saez, S. J. Cowling, P. Gai, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon and J. W. Goodby, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1260; (c) B. Donnio, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **409**, 53.
- M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801.
- R. S. Ingram, M. J. Hostetler and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9175.
- (a) B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon and E. Terazzi, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3534; (b) C. H. Yu, C. P. J. Schubert, C. Welch, B. J. Tang, M.-G. Tamba and G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5076; (c) K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura and A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 808; (d) W. Lewandowski, K. Jatzczak, D. Pocięcha and J. Mieczkowski, *Langmuir*, 2013, **29**, 3404; (e) W. Lewandowski, D. Constantin, K. Walicka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski and E. Górecka, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7845; (f) J. Romiszewski, Z. Puterová-Tokarová, J. Mieczkowski and E. Górecka, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 2927; (g) J. M. Wolska, D. Pocięcha, J. Mieczkowski and E. Górecka, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7975.
- (a) H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004; (b) C. V. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057.
- S. Mischler, S. Guerra and R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2183.
- (a) J. Iehl, R. Pereira de Freitas, B. Delavaux-Nicot and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2008, 2450; (b) J.-F. Nierengarten, J. Iehl, V. Oerthel, M. Holler, B. M. Illescas, A. Muñoz, N. Martín, J. Rojo, M. Sánchez-Navarro, S. Cecioni, S. Vidal, K. Buffet, M. Durka and S. P. Vincent, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3860; (c) J. Iehl and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4160.
- (a) J.-F. Nierengarten, *Pure Appl. Chem.*, 2012, **84**, 1027; (b) I. Nierengarten and J.-F. Nierengarten, *Chem.-Asian J.*, 2014, **9**, 1436; (c) I. Nierengarten and J.-F. Nierengarten, *Chem. Rec.*, 2015, **15**, 31.
- V. Yong and H. T. Hahn, *Adv. Nanopart.*, 2013, **2**, 1.
- (a) Y.-S. Shon and H. Choo, *Chem. Commun.*, 2002, 2560; (b) T. Dinh and Y.-S. Shon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2699.
- G. Rousseau, C. Lavenn, L. Cardenas, S. Loidant, Y. Wang, U. Hahn, J.-F. Nierengarten and A. Demessence, *Chem. Commun.*, 2015, DOI: 10.1039/C5CC00204D.

- 12 Y. Zhang, X. Cui, F. Shi and Y. Deng, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2467.
- 13 (a) Y. S. Obeng and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6279; (b) T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka and Y. Kawabata, *Langmuir*, 1992, **8**, 4; (c) J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 1177; (d) K. S. Kumar and A. Patnaik, *Langmuir*, 2011, **27**, 11017.
- 14 S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci and R. Deschenaux, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7915.
- 15
- 16 (a) C. Bingel, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1957; (b) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen and J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, 1998, **81**, 1835.
- 17 E. Boisselier, L. Salmon, J. Ruiz and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2008, 5788.
- 18 D. M. Guldi and M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 695.
- 19 R. Deschenaux, B. Donnio and D. Guillon, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1064.
- 20 (a) J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee and E. P. Raynes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754; (b) G. L. Nealon, R. Greget, C. Dominguez, Z. T. Nagy, D. Guillon, J.-L. Gallani and B. Donnio, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 349.
- 21 (a) T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch and H. Schönberger, *Chem. Commun.*, 1999, 2103; (b) S. Gottis, C. Kopp, E. Allard and R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 2007, **90**, 957.
- 22 Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner and S. Cordier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 3351.





## Electronic Supporting Information

### Liquid-crystalline fullerene-gold nanoparticles

Thanh Tung Nguyen, Steeve Albert, Thi Le Anh Nguyen\* and Robert Deschenaux\*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel,  
Switzerland*

**Materials and instruments.** For general information, see reference 1. Compounds **4**, **1**, **7**<sup>2</sup> and gold nanoparticles **2**<sup>3</sup> were prepared following literature procedures. [60]Fullerene (99,9%) was purchased from MER Corporation, Tucson (AZ), USA. All other reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. All solvents were distilled prior to use. MALDI-TOF-MS: MS-service, Department of Chemistry, University of Fribourg. Elemental microanalysis: Mikroelementaranalytisches Laboratorium ETH – Zürich, Switzerland.

**Abbreviations:** Column chromatography = CC; 4-(dimethylamino)pyridinium *p*-toluenesulfonate = DPTS; N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide = EDC; 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene = DBU; broad signal = br. s,  $\delta$  in ppm.

#### Synthetic procedures and analytical data.

**Compound 6.** A mixture of 10-undecyn-1-ol (**5**) (301 mg, 1.79 mmol) and Meldrum acid (258 mg, 1.79 mmol) was heated at 95 °C for 5 hours (under Ar). The mixture was cooled to room temperature and evaporated to dryness. Compound **6** was obtained as a slightly yellow oil (430 mg, 95%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.19 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H), 3.45 (s, 2H, O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H), 2.22-2.15 (m, 2H, HC≡CCH<sub>2</sub>), 1.94 (t, 1H, HC≡C), 1.72-1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H), 1.58-1.46 (m, 2H, HC≡CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43-1.26 (m, 10H, H<sub>aliph.</sub>). MS (ESI+): 277.50 [calcd. (M+Na)<sup>+</sup> = 277.05].

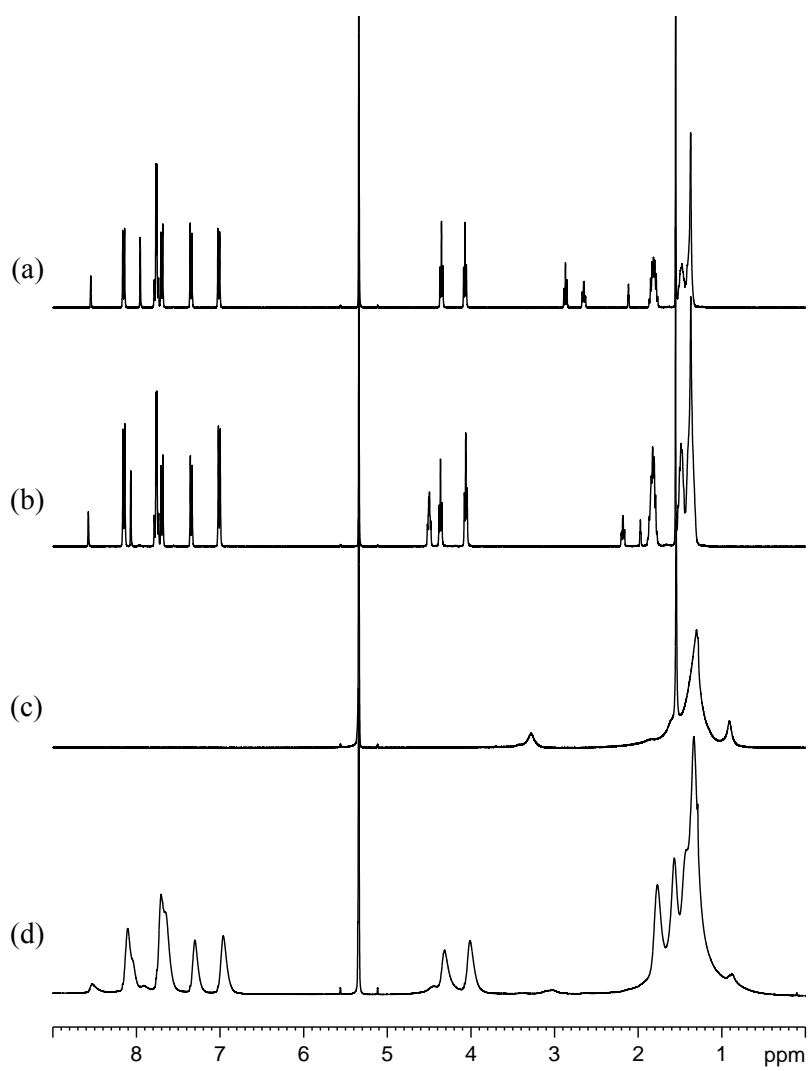
**Compound 8.** A mixture of **7** (682 mg, 0.50 mmol) and **6** (140 mg, 0.55 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) was cooled to 0°C. DPTS (118 mg, 0.40 mmol) and EDC (210 mg, 1.35 mmol) were added. The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 18 hours (under Ar), washed (H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100:2) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave pure **8** (610 mg, 76%). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  8.55 (t, 1H, H<sub>arom.</sub>), 8.13 and 8.12 (2d, 6H, H<sub>arom.</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.78-7.70 (d, 8H, H<sub>arom.</sub>), 7.67 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.32 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.0 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>), 6.98 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>), 4.34 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.11 and 4.10 (2t, 4H, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.08-4.00 (m, 6H, CH<sub>2</sub>OAr), 3.34 (s, 2H, O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.18-2.14 (m, 2H, HC≡CCH<sub>2</sub>), 1.95 (t, 1H, HC≡C), 1.87-1.73 (m, 10H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.68-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO), 1.55-1.26 (m, 48H, H<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  166.71, 164.99, 164.76, 164.53, 164.00, 163.81, 151.73, 151.27, 144.71, 136.72, 132.72, 132.53, 132.35, 132.25, 128.35, 127.71, 127.60, 127.19, 122.63, 121.30, 120.84, 118.87, 114.49, 114.41, 111.08, 84.76, 68.55, 68.51, 67.97, 65.83, 65.59, 41.75, 29.55, 29.51, 29.42, 29.40, 29.31, 29.28, 29.22, 29.16, 29.08, 28.79, 28.70, 28.60, 28.55, 26.05, 26.02, 26.01, 25.86, 25.84, 18.35. MALDI-TOF MS (+): 1624.10; calcd.

$(M+Na)^+ = 1623.78$ . Anal. Calcd for  $C_{99}H_{112}N_2O_{17}$  (1601.98): C, 74.23; H, 7.05; N, 1.75. Found. C, 74.33; H, 7.02; N, 1.82.

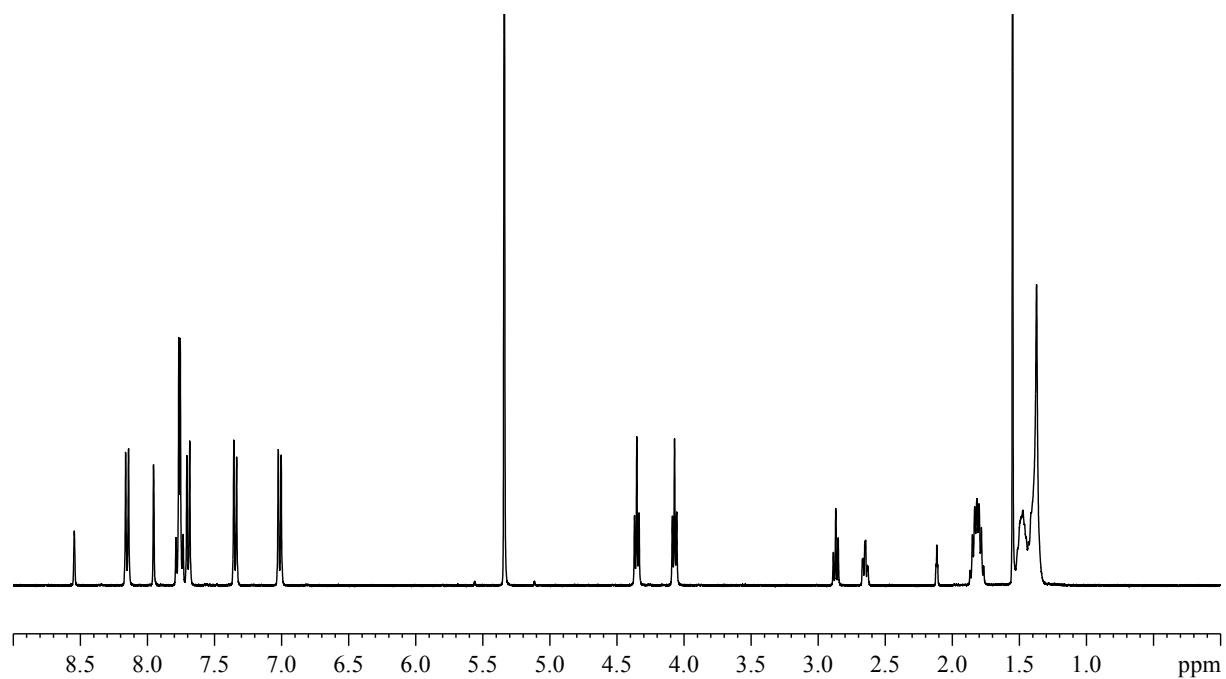
**Compound 3.** To a solution of  $C_{60}$  (158.4 mg, 0.22 mmol) in toluene (330 mL), were added **8** (320 mg, 0.20 mmol), iodine (61 mg, 0.24 mmol) and DBU (61 mg, 0.40 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 hours and filtered through a silica gel plug eluting with toluene to remove the excess of  $C_{60}$  and then with AcOEt to recover compound **3**. The solvent was evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC [Biobeads SX-1 (toluene) and  $SiO_2$  ( $CH_2Cl_2$ /AcOEt 100:0 to 100:1)] and precipitation (dissolution in  $CH_2Cl_2$  and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave pure **3** (184 mg, 40%)  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  8.55 (t, 1H,  $H_{arom.}$ ), 8.13 (d, 6H,  $H_{arom.}$ ), 8.05 (d, 2H,  $H_{arom.}$ ), 7.77-7.70 (m, 8H,  $H_{arom.}$ ), 7.67 (d, 4H,  $H_{arom.}$ ), 7.32 (d, 4H,  $H_{arom.}$ ), 6.99 (d, 6H,  $H_{arom.}$ ), 4.48 and 4.47 [2t, 4H,  $C_{60}C(CO_2CH_2)_2$ ], 4.34 (t, 4H,  $ArCO_2CH_2$ ), 4.04 (t, 6H,  $CH_2OAr$ ), 2.19-2.14 (m, 2H,  $HC\equiv CCH_2$ ), 1.95 (t, 1H,  $HC\equiv C$ ), 1.88-1.73 (m, 14H,  $CH_2CH_2OAr$  and  $CO_2CH_2CH_2$ ), 1.51-1.25 (m, 48H,  $H_{aliph.}$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  164.97, 164.74, 164.51, 163.98, 163.80, 163.55, 151.72, 151.24, 145.66, 145.57, 145.25, 145.17, 144.85, 144.71, 144.68, 144.58, 143.85, 143.08, 143.00, 142.97, 142.21, 141.91, 140.96, 139.06, 138.93, 136.72, 132.72, 132.52, 132.38, 132.24, 128.34, 127.71, 127.61, 127.18, 122.62, 121.29, 120.84, 118.86, 114.50, 114.40, 111.06, 84.74, 71.89, 68.54, 68.50, 68.02, 67.53, 65.82, 29.62, 29.58, 29.54, 29.51, 29.46, 29.39, 29.31, 29.26, 29.15, 29.05, 28.83, 28.70, 28.61, 26.11, 26.05, 26.00, 18.37. MALDI-TOF MS (+): 2342.77; calcd.  $(M+Na)^+ = 2341.78$ . UV-vis [ $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm ( $\epsilon$  in  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 427 (2985), 490 (1658), 688 (199). IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2226 (nitrile), 1725 (ester). Anal. Calcd for  $C_{159}H_{110}N_2O_{17}$  (2320.62): C, 82.29; H, 4.78; N, 1.21. Found. C, 82.37; H, 4.68; N, 1.27.

**Synthesis of AuNPs 2.** The synthesis is adapted from a literature procedure.<sup>1,3</sup>  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  3.26 (br. s,  $CH_2N_3$ ), 1.29 (br. s,  $H_{aliph.}$ ), 0.91 (br. s,  $CH_3$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ): weak plasmon band at 520 nm. IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2095 ( $N_3$ ). TEM:  $1.5 \pm 0.4$  nm.

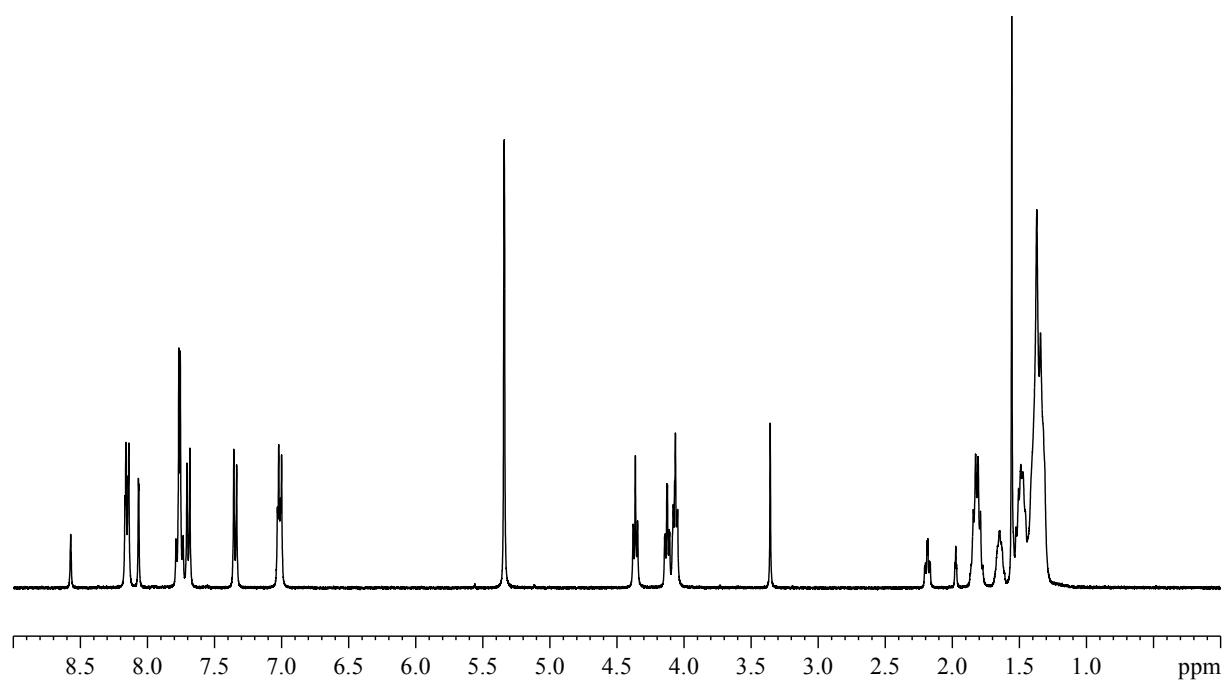
**Synthesis of AuNPs 1.** A solution of AuNPs **2** (20 mg, 0.0120 mmol of azide group) in THF (2 mL) was added to a solution of **3** (8.35 mg, 0.0036 mmol) and **4** (37.88 mg, 0.0324 mmol) in THF (2 mL). At 0 °C, a solution of sodium ascorbate (28.50 mg, 0.1440 mmol) in water (0.5 mL) was added into a solution of anhydrous  $CuSO_4$  (11.52 mg, 0.0720 mmol) in water (0.5 mL). The copper solution was then added dropwise into the THF solution. The mixture was stirred at 30 °C for 3 days (under Ar). THF was removed under vacuum and the residue was dissolved in  $CH_2Cl_2$ . The latter organic phase was washed with an aqueous  $NH_3$  solution (1M) and with  $H_2O$ . To remove the alkyne derivatives **3** and **4**, the organic phase was then purified by ultrafiltration ( $CH_2Cl_2$ ). Removal of the solvent under vacuum gave pure **1** (mass yield: 60%). **Data of 1.**  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  8.51 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 8.18-7.95 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 7.89 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 7.79-7.45 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 7.28 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 6.94 (br. s,  $H_{arom.}$ ), 4.43 [br. s,  $C_{60}C(CO_2CH_2)_2$ ], 4.31 (br. s,  $ArCO_2CH_2$ ), 3.99 (br. s,  $CH_2OAr$ ), 3.07 (br. s,  $CH_2CH_2CO_2$ ), 3.00 (br. s,  $CH_2CH_2CO_2$ ), 1.75 (br. s,  $CH_2CH_2O$  et  $CH_2CH_2O_2C$ ), 1.46-1.10 (br. s,  $H_{aliph.}$ ), 0.85 (br. s,  $CH_3$ ). UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  in nm): 427 (weak). IR (KBr,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2225 (nitrile), 1725 (ester). TEM:  $1.5 \pm 0.4$  nm.



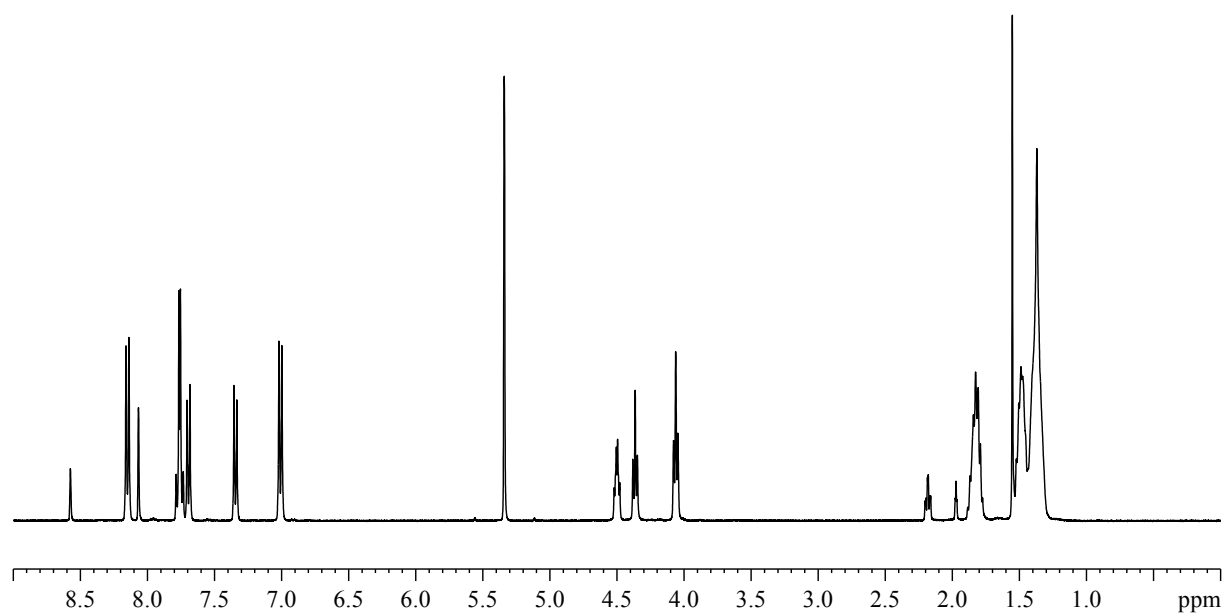
**Figure S1.** <sup>1</sup>H-NMR spectra of **4** (a), **3** (b), **2** (c) and **1** (d) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



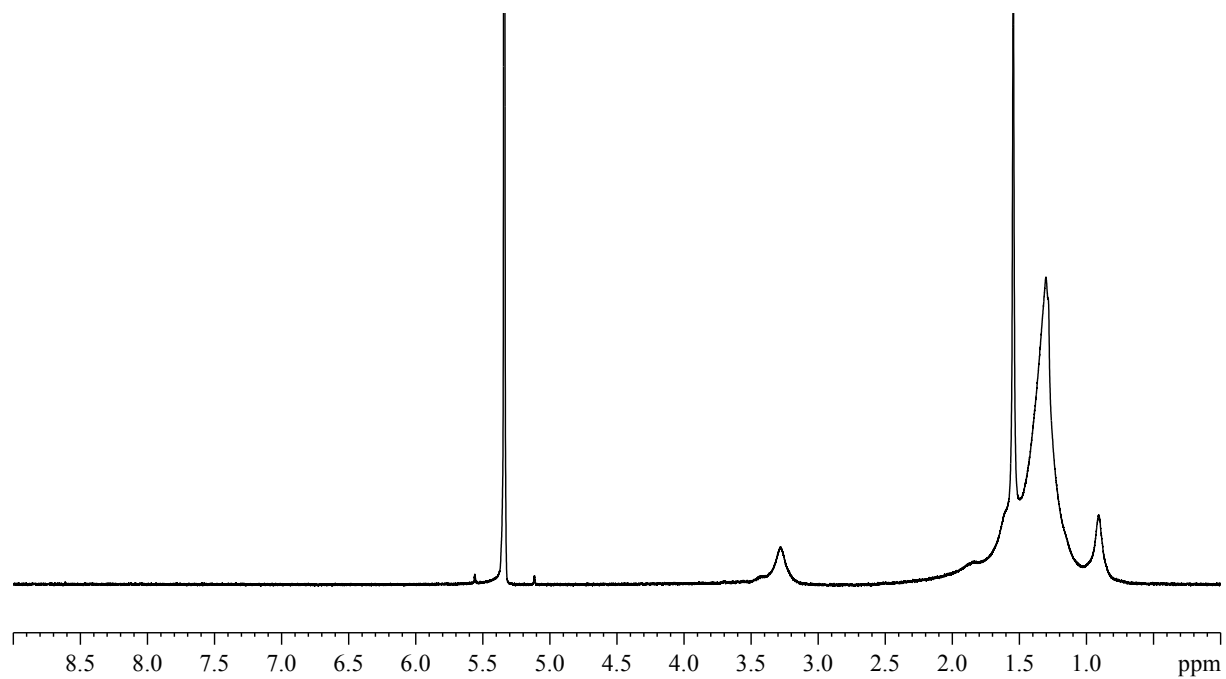
**Figure S2.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



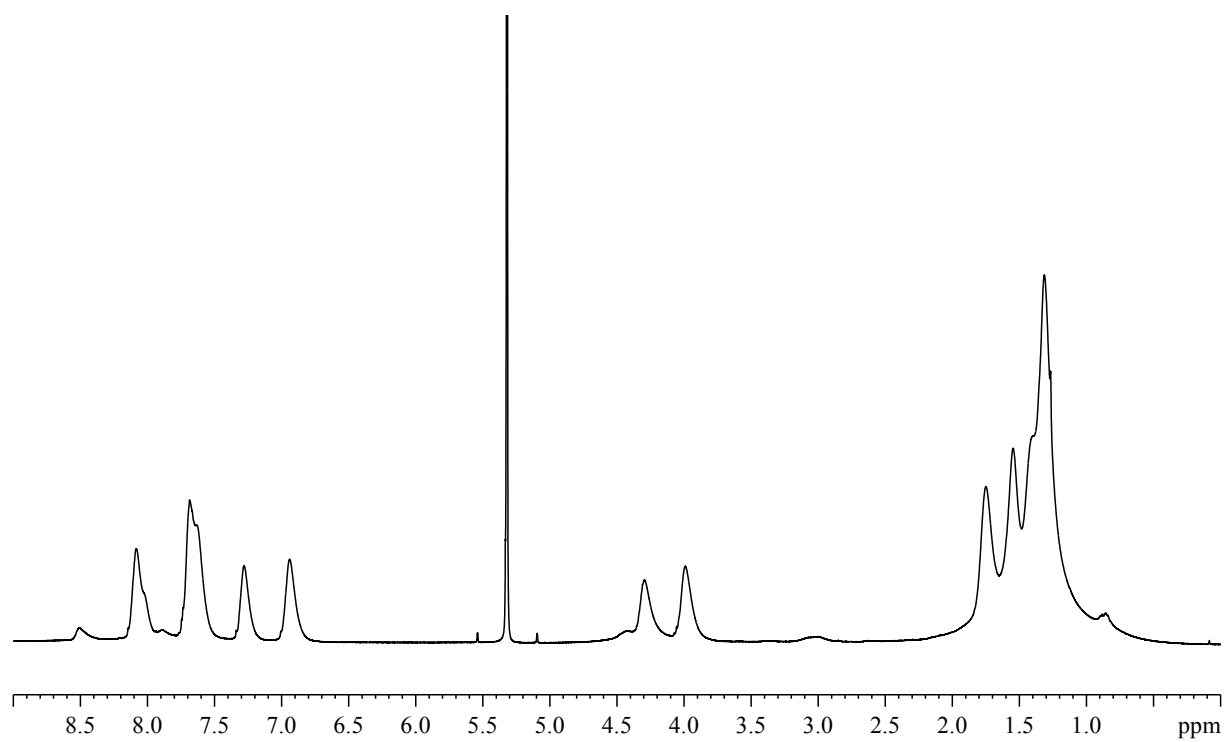
**Figure S3.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **8** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Figure S4.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **3** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Figure S5.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of AuNPs **2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Figure S6.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

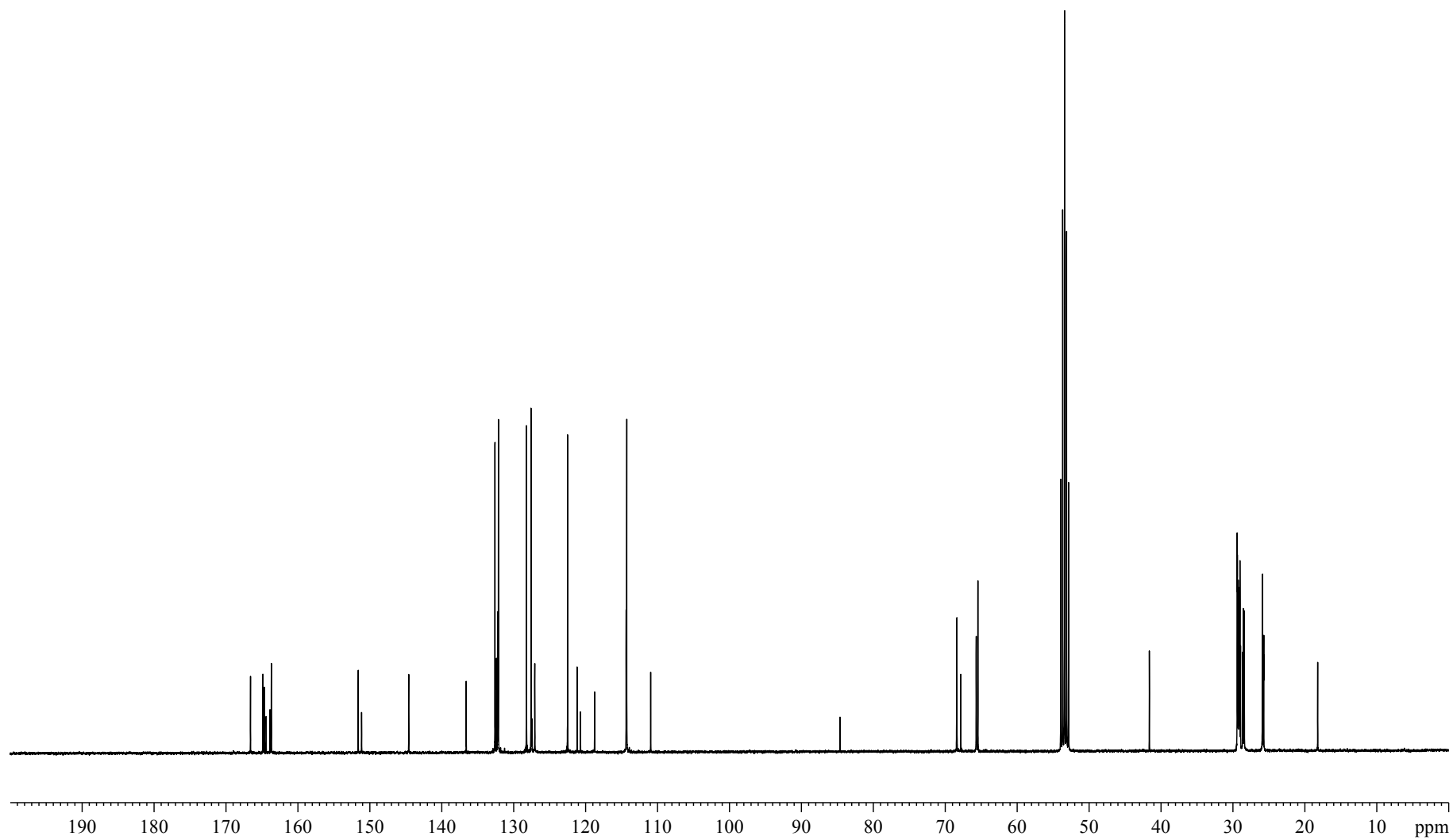
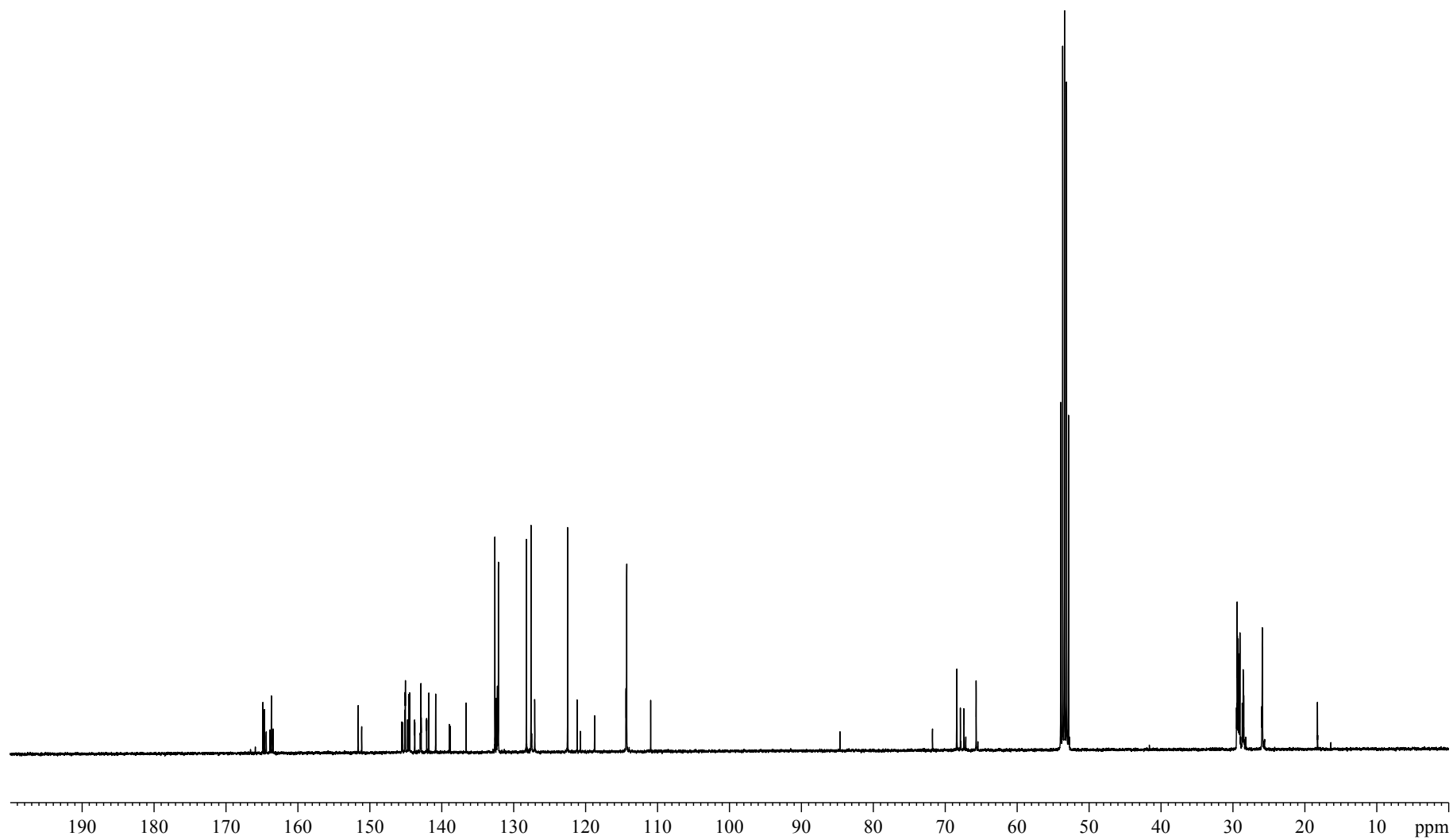
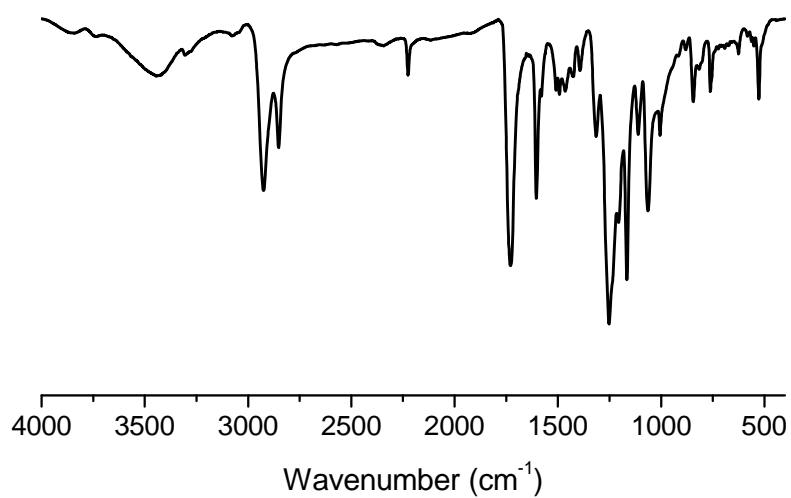


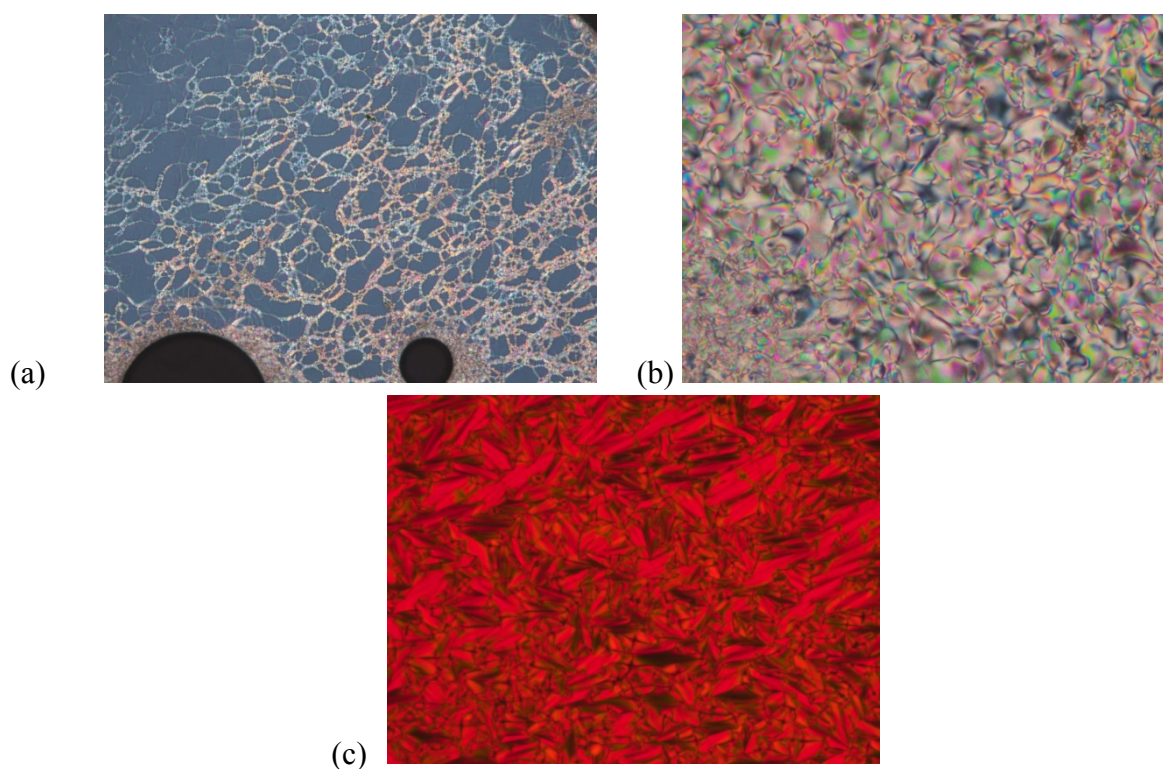
Figure S7.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



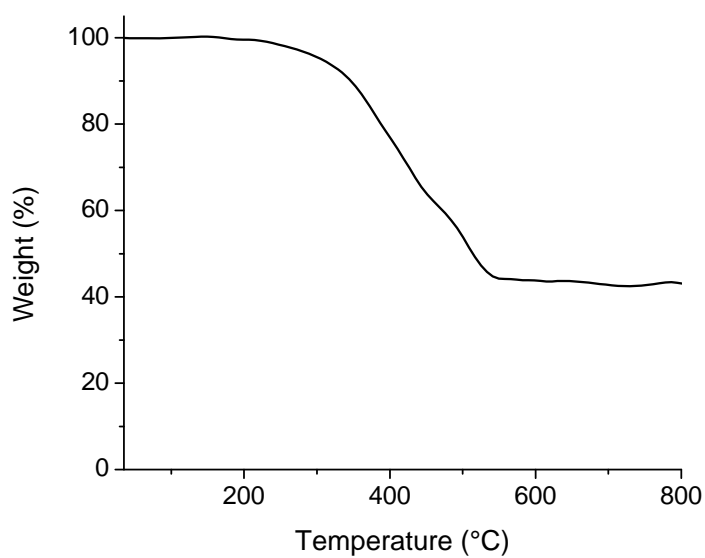
**Figure S8.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



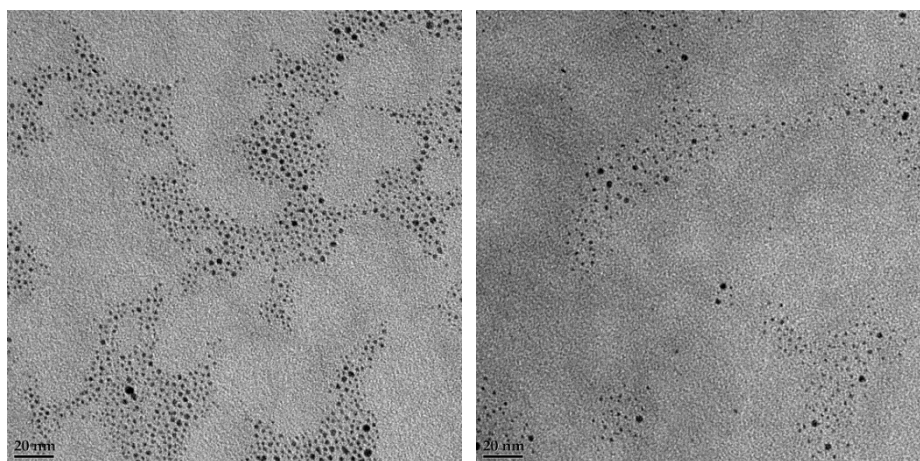
**Figure S9.** FT-IR spectrum (KBr) of **3**.



**Figure S10.** Thermal polarized optical micrographs: (a) smectic A phase displayed by compound **8** at 110 °C, (b) nematic phase displayed by compound **8** at 147 °C, and (c) smectic A phase displayed by compound **3** at 137 °C.



**Figure S11.** TG curve of AuNPs **1** ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).



**Figure S12.** TEM images of **2** (left) and **1** (right).

### Notes and references.

1. S. Mischler, S. Guerra and R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2183.
2. S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci and R. Deschenaux, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7915.
3. E. Boisselier, L. Salmon, J. Ruiz and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2008, 5788.

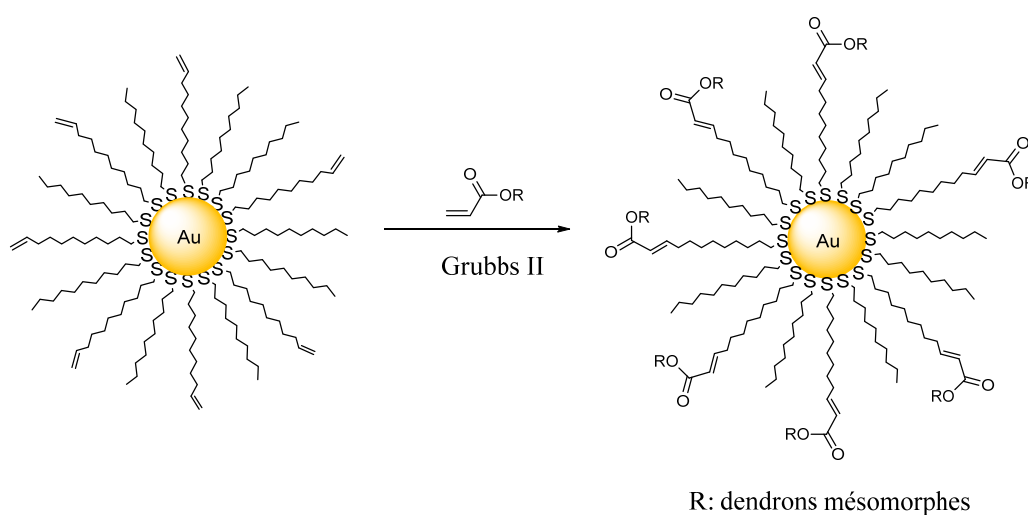
## **Chapitre IV**

Synthèse et caractérisation de AuNPs  
liquides-cristallines *via* la réaction de  
métathèse croisée d'oléfines



## 4.1. Introduction

Une nouvelle stratégie de synthèse utilisant la réaction de métathèse croisée d'oléfines est étudiée pour la conception de AuNPs liquides-cristallines. Le principe de cette réaction est le couplage entre deux oléfines: des AuNPs fonctionnalisées par des oléfines terminales (oléfines du type I) avec des oléfines  $\alpha,\beta$ -carbonylées (oléfines du type II) attachées à des dendrons mésomorphes. Le catalyseur de Grubbs de deuxième génération est utilisé.

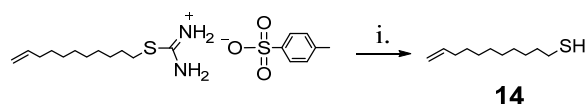


**Figure 4.1.** Stratégie de greffage des dendrons mésomorphes par la réaction de métathèse croisée d'oléfines sur les AuNPs

## 4.2. Synthèse et caractérisation

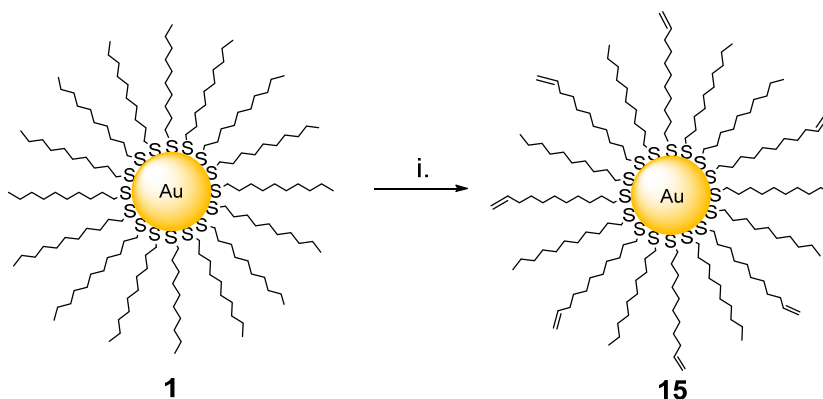
### 4.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des oléfines terminales

La déprotection du S-(10-undécène-1-yle) isothiuronium *p*-toluènesulfonate dans un milieu basique mène au ligand 10-undécène-1-thiol avec un rendement de 93% (Schéma 4.1).



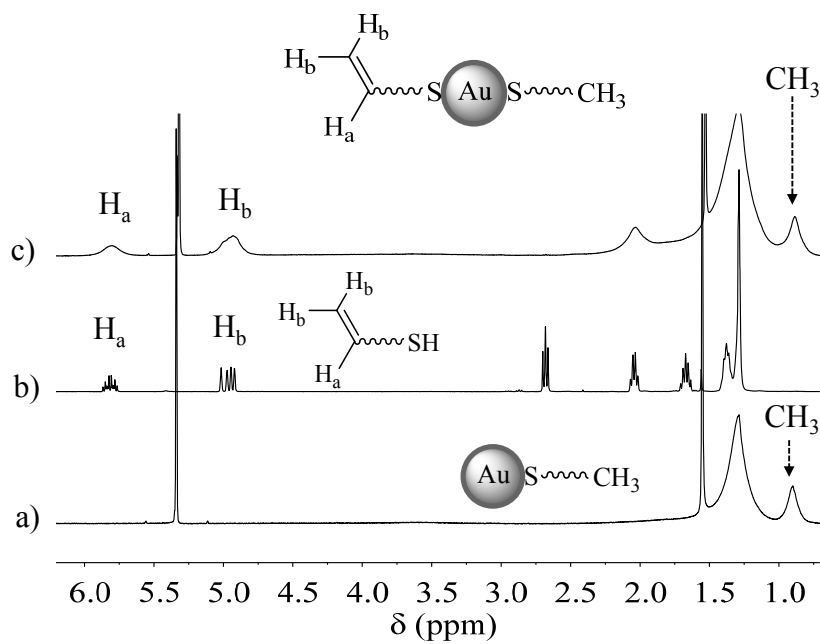
**Schéma 4.1.** Synthèse du ligand 10-undécène-1-thiol. Réactifs et conditions: (i) NaOH, EtOH/H<sub>2</sub>O (2:1), reflux 2h, Ar, 93%.

La fonctionnalisation des AuNPs par des oléfines terminales est effectuée par une réaction d'échange entre le ligand **14** et le décane-thiol sur les nanoparticules de départ AuNPs **1** (Schéma 4.2). Dans des conditions optimales, environ 3 équivalents de **14** par rapport à 1 équivalent de décane-thiol sont utilisés. La purification est effectuée par microfiltration qui donne les AuNPs **15** avec un rendement de 90%.



**Schéma 4.2.** Synthèse de AuNPs fonctionnalisées par des oléfines terminales. Réactifs et conditions: (i) **14**, *n*-heptane, t.a., 3 j.

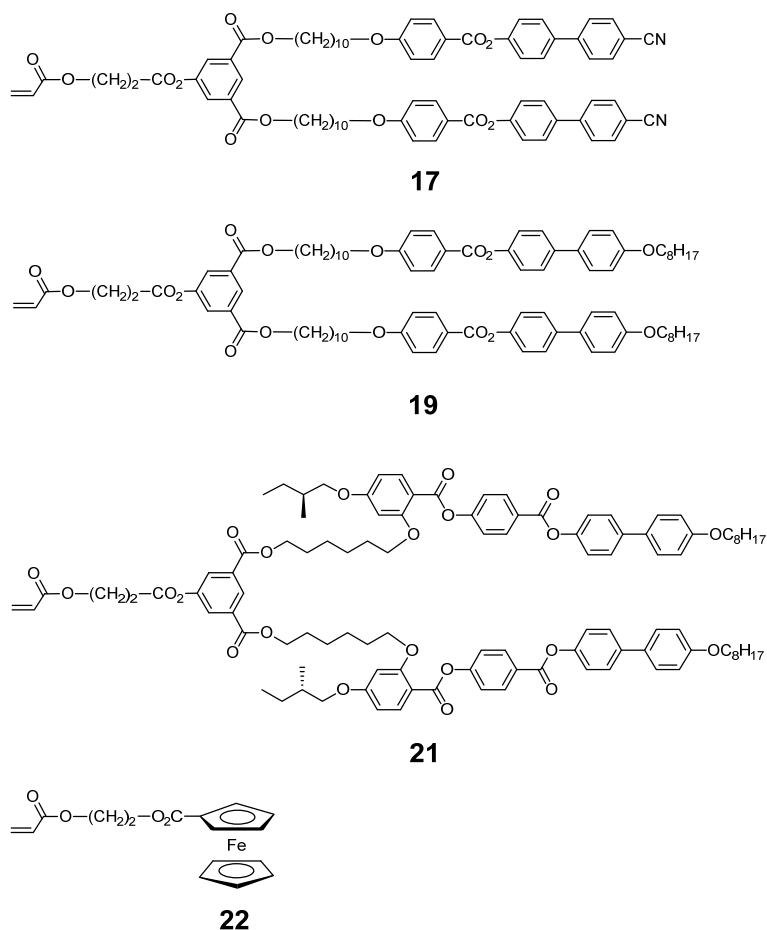
Par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H, les signaux correspondants aux protons oléfiniques sont observés à 5,83 ppm pour H<sub>a</sub> et 4,96 ppm pour H<sub>b</sub> (Figure 4.2), respectivement. Le rapport entre les intégrales des signaux de CH=CH<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub> nous permet d'estimer que les AuNPs **15** sont recouvertes par 40% de ligand oléfinique et 60% de décane-thiol. Par TEM, la taille des AuNPs **15** est déterminée à 1,5 ± 0,4 nm.



**Figure 4.2.** Spectres RMN- $^1\text{H}$  mesurés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de: a) AuNPs **1**, b) ligand **14** et c) AuNPs **15**

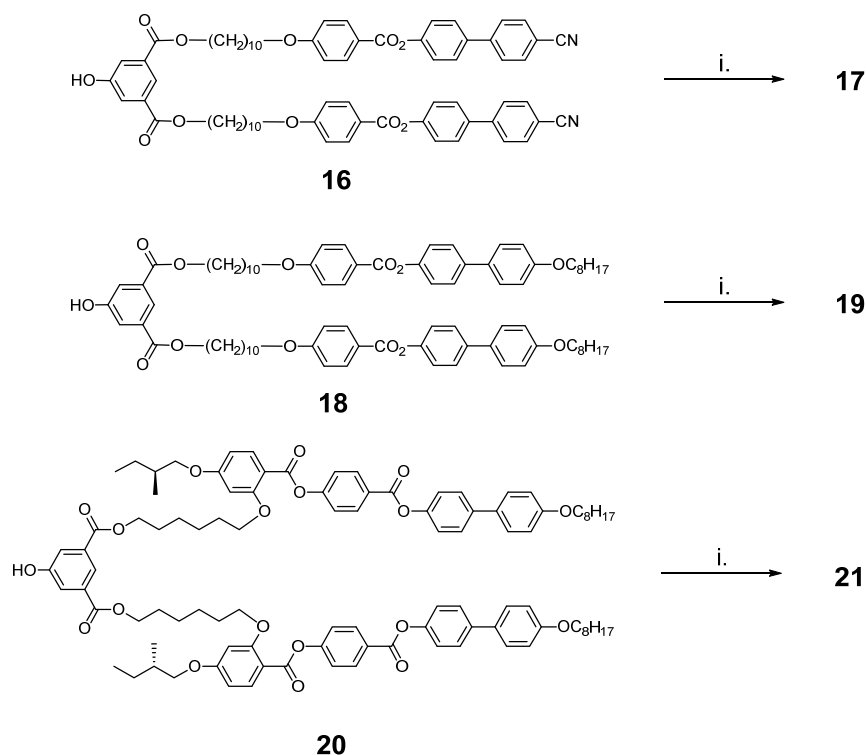
#### 4.2.2. Oléfines $\alpha$ , $\beta$ -carbonylées

Afin d'étudier l'efficacité et la tolérance de la réaction de métathèse croisée d'oléfines aux différents groupements fonctionnels, nous avons choisi une variété de dendrons mésomorphes ainsi qu'un dérivé du ferrocène (Figure 4.3).



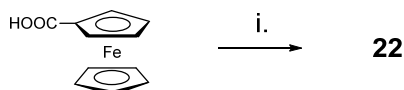
**Figure 4.3.** Structures des oléfines de type II

L'estérification entre l'acide 2-carboxyéthyl acrylate et les dendrons **16**, **18** ou **20** conduit aux oléfines de type II (**17**, **19** et **21**). La réaction a lieu dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec en présence de DCC (ou d'EDC pour **19**) et de DPTS (Schéma 4.3).



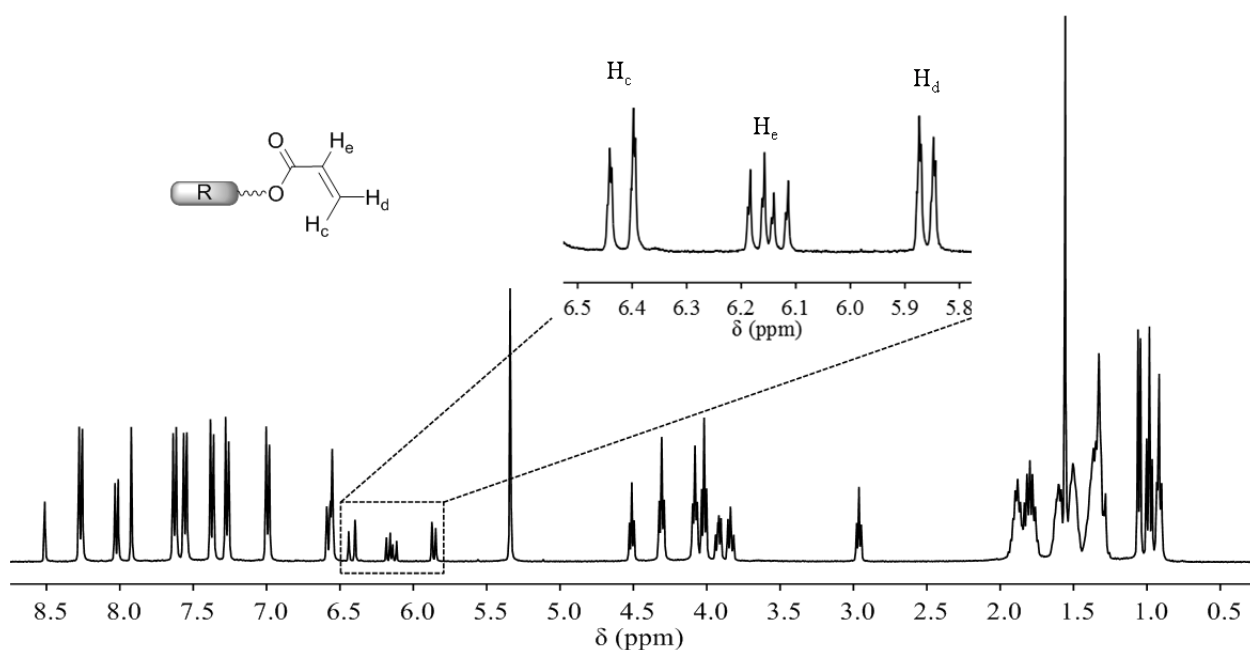
**Schéma 4.3.** Synthèse des oléfines **17**, **19** et **21**. Réactifs et conditions: (i) Acide 2-carboxyéthyl acrylate, DCC (EDC pour **19**), DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 18 h, Ar, 49% (**17**), 28% (**19**) et 40% (**21**).

L'oléfine **22**, un dérivé du ferrocène, est obtenue par la réaction d'estérification entre l'acide ferrocène carboxylique et le 2-hydroxyéthyl acrylate dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec en présence de DCC et de DPTS (Schéma 4.4).



**Schéma 4.4.** Synthèse de l'oléfine **22**. Réactifs et conditions: (i) DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 18 h, Ar, 29%.

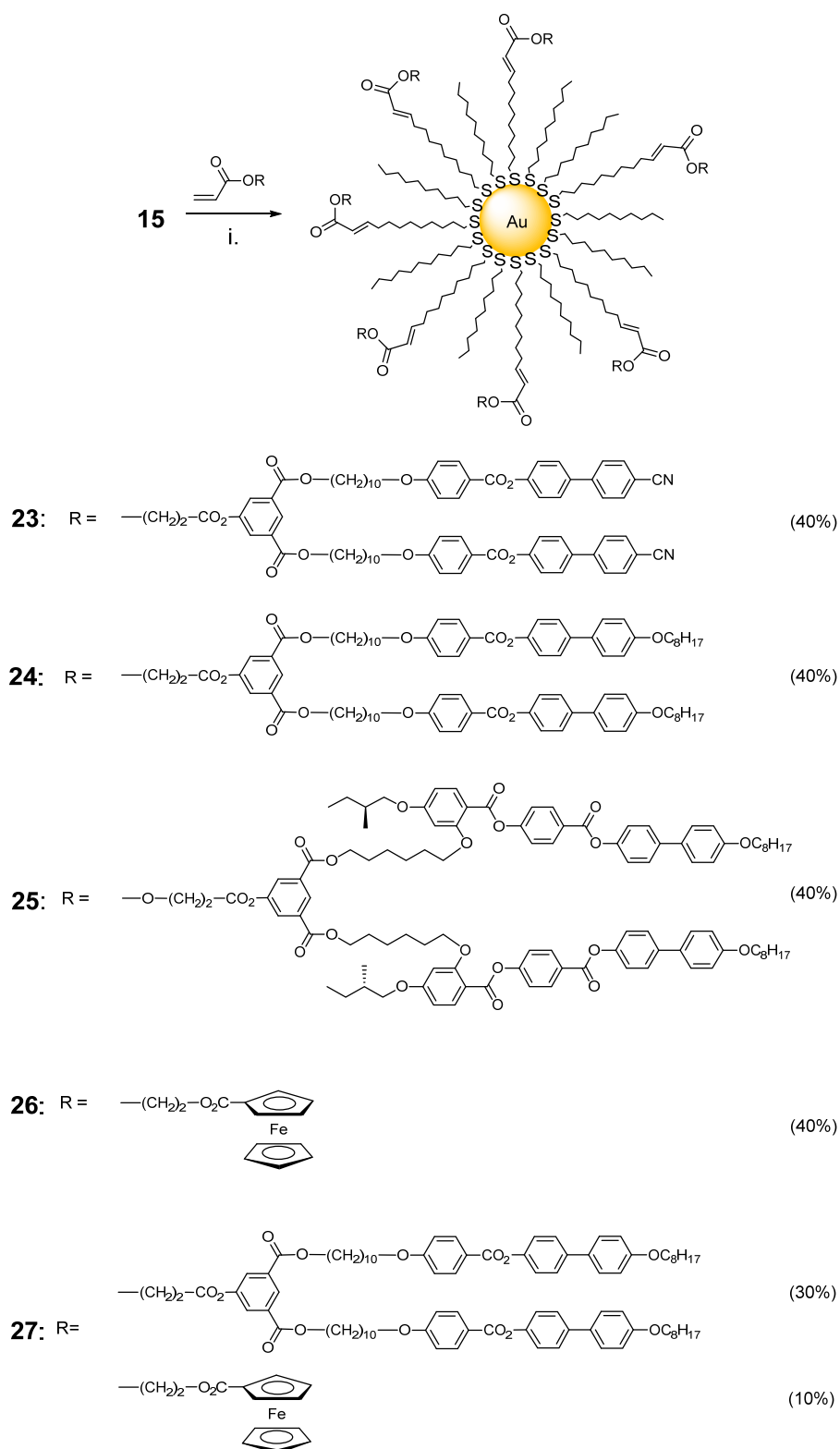
La purification des oléfines est effectuée par colonne chromatographique. La pureté et la structure des oléfines sont déterminées par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H, les signaux correspondants aux protons de l'oléfine du type II sont observés dans la zone 6,5-5,8 ppm. Le proton H<sub>e</sub> présente une résonance sous la forme de ddd à 6,15 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,3 Hz; <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10,4 Hz). Les signaux à 6,42 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,3 Hz; <sup>2</sup>J = 1,6 Hz) et 5,86 ppm (<sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10,4 Hz; <sup>2</sup>J = 1,6 Hz) sous forme de dd correspondent aux protons H<sub>c</sub> et H<sub>d</sub> (Figure 4.4), respectivement.



**Figure 4.4.** Spectre RMN- $^1\text{H}$  de l'oléfine **21** mesuré dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

#### 4.2.3. Greffage des dendrons mésomorphes sur les AuNPs

Le greffage des dendrons oléfiniques sur les nanoparticules est réalisé entre les AuNPs **15** fonctionnalisées par des oléfines terminales (40% d'oléfine et 60% décanethiol) avec les différentes oléfines du type II **17**, **19** ou **21** en présence du catalyseur de Grubbs II. Afin de pouvoir faire des comparaisons, nous avons aussi greffé (i) le ferrocène **22** et (ii) un mélange d'oléfine **19** et de ferrocène **22** (Schéma 4.5). Les réactions ont lieu dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec à 40 °C pendant 16 heures. La purification par ultrafiltration (membrane de 30kDa,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a donné les AuNPs **23-27** pures avec un rendement massique entre 24 et 90%. La structure et la pureté des AuNPs finales ont été confirmées par spectroscopie RMN- $^1\text{H}$ . La taille est étudiée par spectroscopie UV-Vis et par TEM.

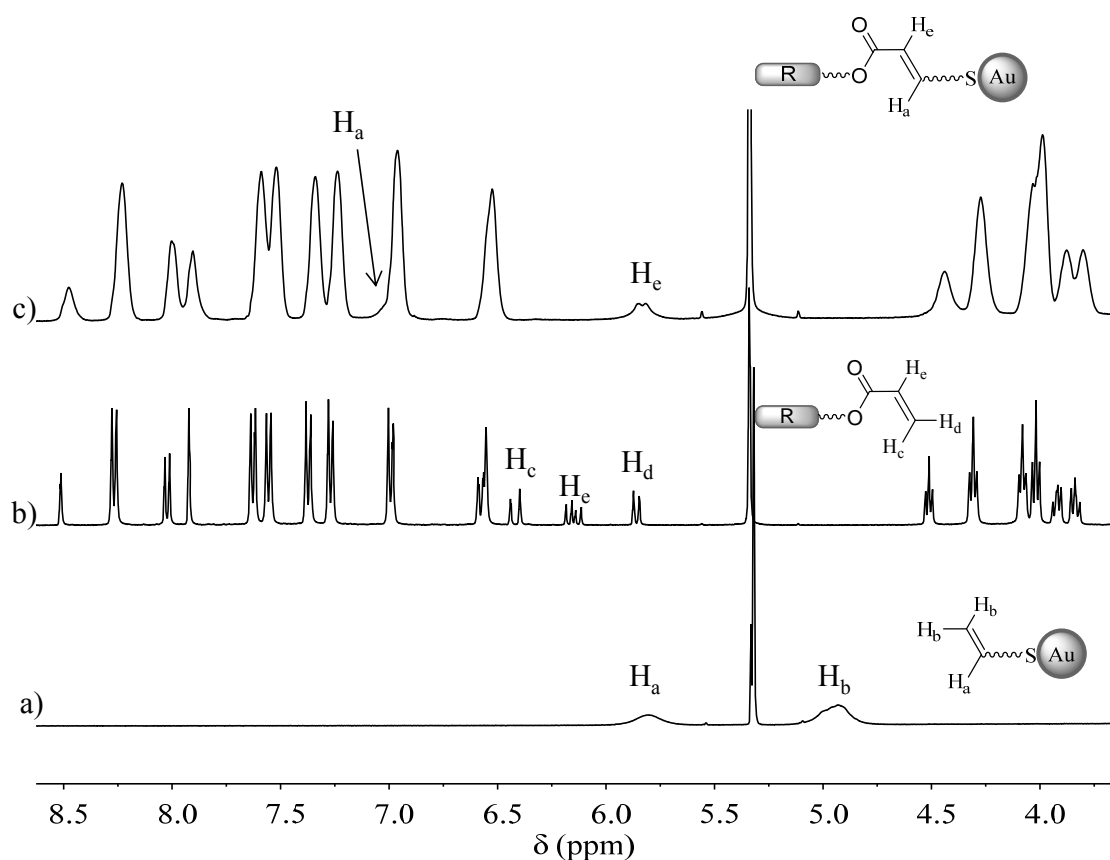


**Schéma 4.5.** Synthèse des AuNPs dendronisées par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions:

(i) **17, 19, 21, 22** ou (**19+22**) catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 16 h.

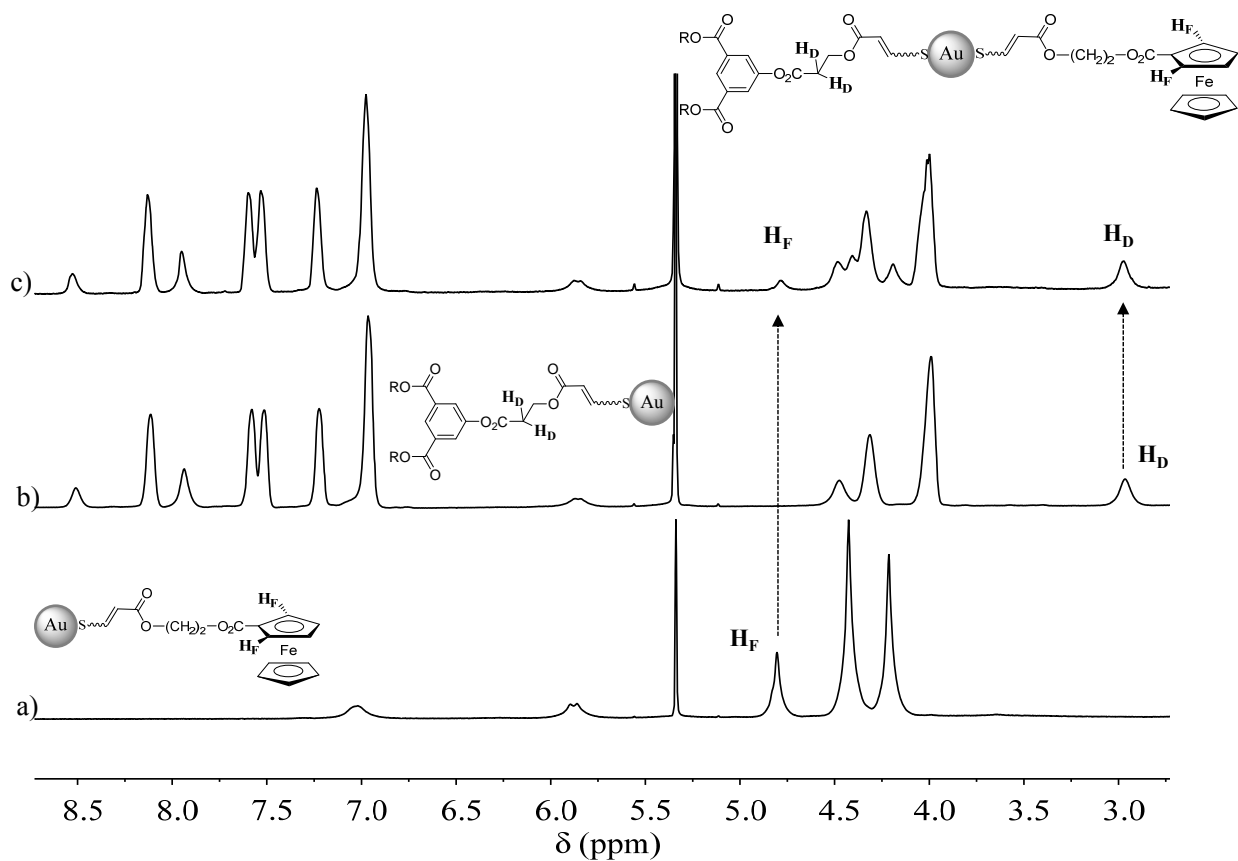
Les spectres RMN- $^1\text{H}$  des AuNPs **15**, du ligand **21** et des AuNPs **25** sont décrits dans la figure 4.5 comme exemples. Premièrement, l'absence de signaux fins confirme le succès du greffage du dendron **21** et la pureté des AuNPs **25** obtenues. Deuxièmement, la disparition des signaux  $\text{H}_b$ ,

$H_c$  et  $H_d$  et les déplacements chimiques des protons  $H_a$  (5,83  $\rightarrow$  6,95 ppm) et  $H_e$  (6,17  $\rightarrow$  5,81 ppm) confirment la formation de la nouvelle double liaison. Troisièmement, le rapport des intégrales du signal de  $H_e$  à 5,81 ppm pour le ligand greffé et de  $CH_3$  à 0,88 ppm pour le décane-thiol nous permet d'estimer le rapport de ligand greffé/décane-thiol aux environs de 40/60 (idem que le rapport de 10-undécène-1-thiol/décane-thiol dans les AuNPs **15**). Ce résultat confirme que la conversion de la réaction de métathèse est complète. Finalement, malgré que le calcul des résonances de couplage ne soit pas possible à cause des signaux larges dans le spectre des nanoparticules, nous pouvons supposer, en nous basant sur les résultats obtenus avec des dendrons analogues, que seul le produit de configuration E est formé.[59]



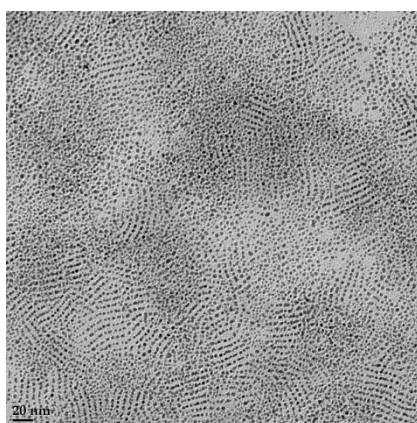
**Figure 4.5.** Spectres RMN- $^1H$  mesurés dans le  $CD_2Cl_2$  de: a) AuNPs **15**; b) oléfine **21** et c) AuNPs **25**

Concernant le greffage du mélange d'oléfines **19** et **22** sur AuNPs **15**, nous examinons les spectres RMN- $^1H$  des AuNPs **24**, **26** et **27** (Figure 4.6). Dans le spectre des AuNPs **27**, nous observons des signaux de protons caractéristiques de chaque ligand:  $H_D$  ( $CH_2CO_2$ ; 2,9 ppm) provient du dendron **19** et  $H_F$  ( $H_{Cp-\alpha}CO_2$ ; 4,8 ppm) provient du ferrocène **22**, qui confirment que les deux ligands ont été greffés sur les AuNPs avec succès. Le rapport des intégrales des signaux  $H_D$  et  $H_F$  nous permet d'estimer le rapport "dendron/ferrocène" aux environs de 3/1. Les AuNPs **27** comprennent donc 30% de dendron **19**, 10% de ferrocène **21** et 60% de décane-thiol.



**Figure 4.6.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H mesurés dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de: a) AuNPs **24**; b) AuNPs **26** et c) AuNPs **27**

Le spectre UV-Vis des AuNPs **24** montre une bande plasmonique très faible à 520 nm qui confirme que la taille des nanoparticules n'est pas altérée par la réaction et reste toujours inférieure à 2 nm. Ce résultat est confirmé par l'analyse TEM des AuNPs **24** avec une moyenne de  $1,5 \pm 0,4$  nm (Figure 4.7).



**Figure 4.7.** Image TEM des AuNPs **24**

### 4.3. Propriétés mésomorphes

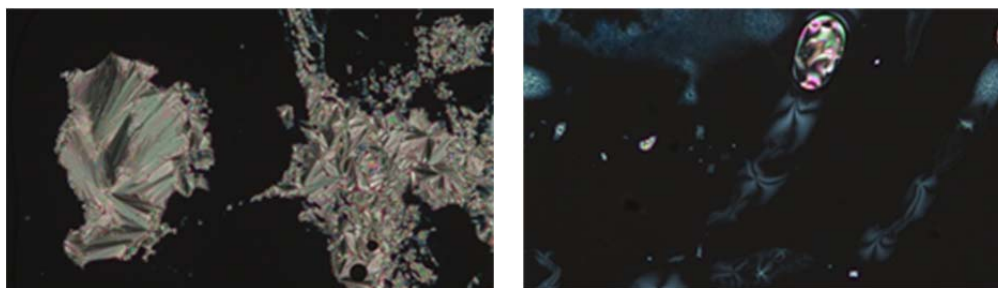
Les propriétés liquides-cristallines des oléfines et des AuNPs dendronisées ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les températures et enthalpies de transition des composés mésomorphes sont reportées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1.** Températures et enthalpies de transition de **17**, **19**, **21** et des AuNPs **23-25** et **27** <sup>a</sup>

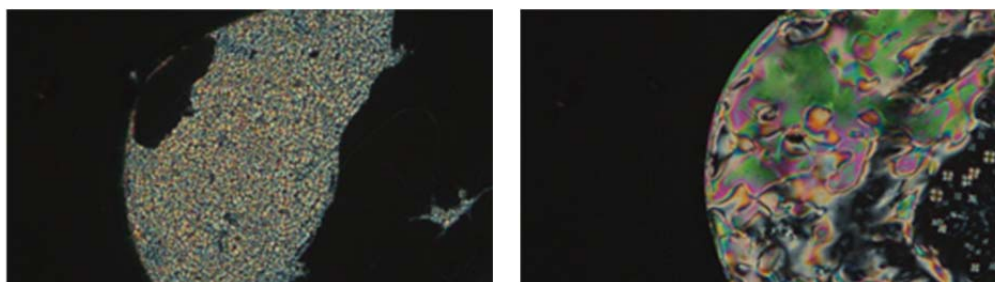
Composé	T <sub>g</sub> [°C]	Transition	Température (°C)	ΔH (J·g <sup>-1</sup> )
<b>17</b>	-	Cr → SmA	103	4,9
		SmA → N	186 <sup>b</sup>	-
		N → I	>200 <sup>c</sup>	-
<b>19</b>	-	Cr → SmA	124	6,18
		SmA → N	168	3,75
		N → I	>170 <sup>c</sup>	-
<b>21</b>	18	N* → I	105	0,41
AuNPs <b>23</b>	-	SmA → I	155	-
AuNPs <b>24</b>	-	SmA → I	132	2,23
AuNPs <b>25</b>	-	M → I	82	0,10
AuNPs <b>27</b>	-	SmA → I	123	0,69

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, SmA = phase smectique A, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, M = phase mésomorphe non identifiée, I = liquide isotrope. <sup>b</sup> Observé par POM. <sup>c</sup> L'isotropisation n'est pas détectée précisément à cause de la polymérisation. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage. Les transitions vitreuses T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Malgré que **17** et **19** ne soient pas stables au chauffage, nous observons leurs comportements mésomorphes. Les oléfines **17** et **19** développent une phase smectique A et une phase nématique en accord avec leurs structures calamitiques. Les textures caractéristiques pour la phase smectique A (coniques focales et zone homéotrope) et pour la phase nématique (*Schlieren*) sont présentées dans les figures 4.8 et 4.9, respectivement.



**Figure 4.8.** Textures de la phase smectique A à 174 °C (à gauche) et de la phase nématique à 186 °C (à droite) présentées par l'oléfine **17**



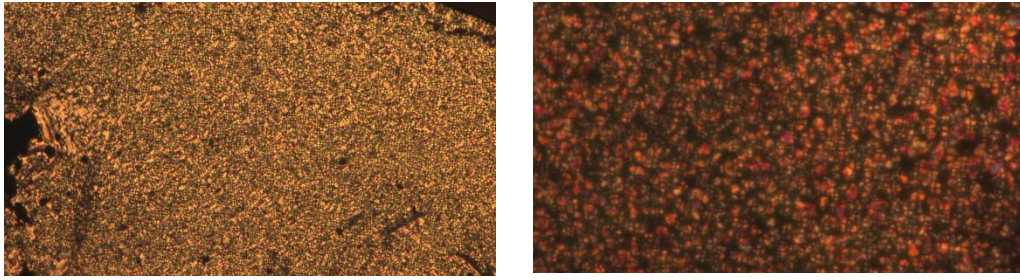
**Figure 4.9.** Textures de la phase smectique A à 140 °C (à gauche) et de la phase nématique à 170 °C (à droite) présentées par l'oléfine **19**

L'oléfine **21** dont la structure est calamitique avec une branche et un centre chiral présente des textures planes de Grandjean (Figure 4.10).



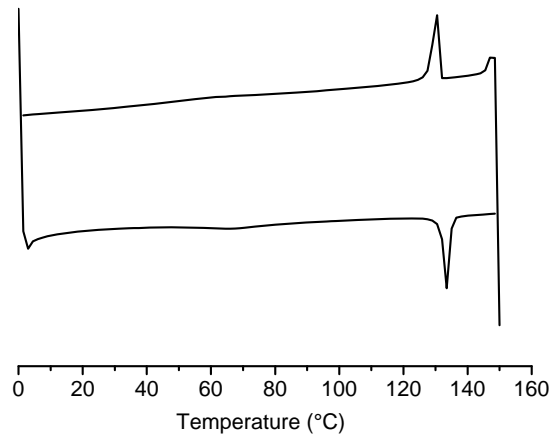
**Figure 4.10.** Texture de la phase nématique chirale à 102 °C présentée par l'oléfine **21**

En utilisant les dendrons poly(arylester) de cyanobiphényle **17** et d'octyloxybiphényle **19**, les AuNPs **23** (contenant 40% de **17**) et **24** (40% de **19**) présentent une phase smectique A. Les textures (petites coniques focales et zone homéotrope) ont été formées après avoir chauffé les AuNPs **23** (ou **24**) durant plusieurs heures à une température proche de la température d'isotropisation (Figure 4.11).

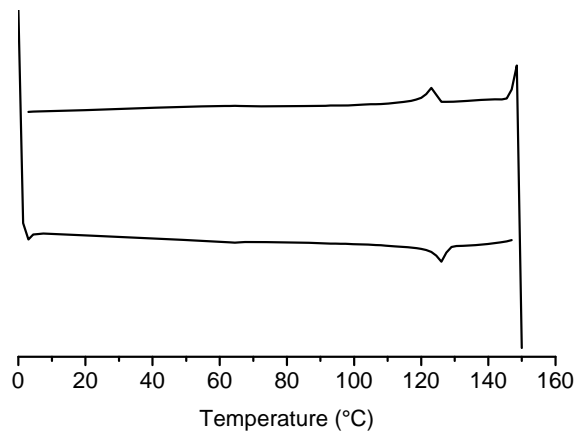


**Figure 4.11.** Textures de la phase smectique A présentées par AuNPs **23** à 145 °C (à gauche) et **24** à 130 °C (à droite)

Par POM, les AuNPs **27** (contenant 30% de **19** et 10% de ferrocène **22**) montrent une phase smectique A avec une légère diminution de la température d'isotropisation par comparaison aux AuNPs **24** (40% de **19**). Les observations sont confirmées par DSC. Les transitions de phase des AuNPs **24** et **27** ont été déterminées à 132 °C et 123 °C, respectivement (Figure 4.12 et 4.13).

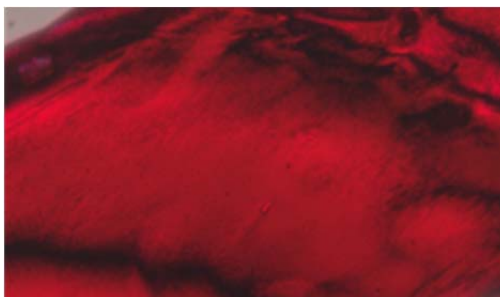


**Figure 4.12.** Thermogrammes DSC des AuNPs **24**. Les cycles sont pris au 2<sup>ème</sup> chauffage et au 2<sup>ème</sup> refroidissement.

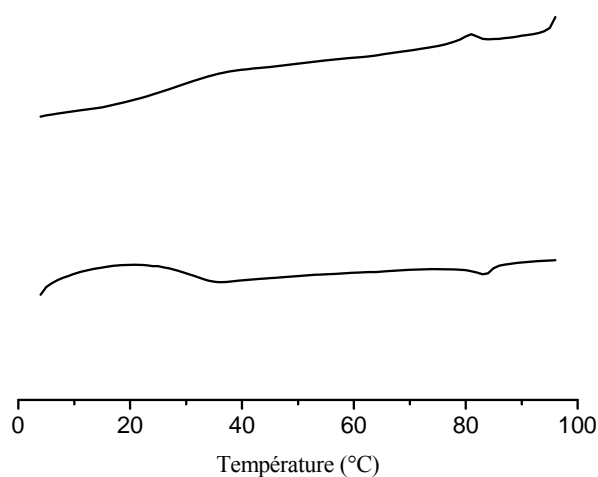


**Figure 4.13.** Thermogrammes DSC des AuNPs **27**. Les cycles sont pris au 2<sup>ème</sup> chauffage et au 2<sup>ème</sup> refroidissement.

En utilisant le dendron poly(arylester) d'octyloxybiphényle methylbutoxy **21**, une nouvelle mésophase de couleur rouge foncé est observée par POM pour les AuNPs **25**. La texture n'a pas pu être identifiée (Figure 4.14). La courbe DSC montre une transition mésophase-isotropisation à 82 °C (Figure 4.15).



**Figure 4.14.** Texture non identifiée à 50 °C présentée par les AuNPs **25**



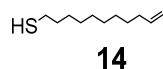
**Figure 4.15.** Thermogrammes DSC des AuNPs **25**. Les cycles sont pris au 2<sup>ème</sup> chauffage et au 2<sup>ème</sup> refroidissement.

#### **4.4. Conclusions**

Plusieurs types de dendrons mésomorphes ont été greffés sur les AuNPs par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Un mélange de ferrocène et d'un dendron qui porte des mésogènes calamitiques a également été greffé en contrôlant le rapport des ligands. La conversion de la réaction est totale. De plus, la taille des AuNPs reste inchangée. Des phases smectiques A en accord avec la structure et la nature des dendrons mésomorphes utilisés ont été observées pour les AuNPs. Une phase non identifiée est aussi obtenue pour les AuNPs utilisant un dendron chiral. La réaction de métathèse croisée d'oléfines possède une valeur stratégique pour la conception de AuNPs liquides-cristallines.

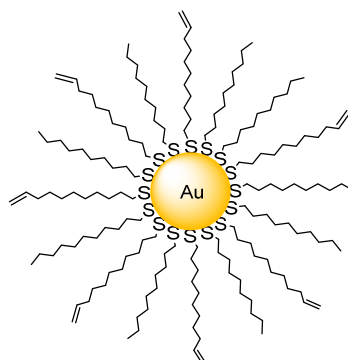
## 4.5. Partie expérimentale

### Composé 14



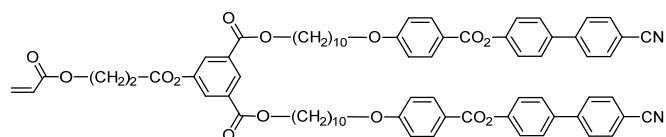
Une solution de S-(10-undécène-1-yle)isothiuronium p-toluènesulfonate (300 mg; 0,75 mmol) et de NaOH (60 mg; 1,5 mmol) dans un mélange éthanol/eau 2:1 (15 ml) est agitée à reflux pendant 10 heures sous argon. Puis, le mélange est acidifié par de l'acide chlorhydrique 5M jusqu'à pH 2-3. Le produit est extrait dans du *n*-heptane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée à sec. Le ligand **14** est obtenu sous la forme d'une huile incolore (130 mg; 93%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5,81(ddt; J=16,9; 10,2 et 6,7 Hz; CH<sub>2</sub>=CH); 5,04-4,89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH); 2,68 (t, CH<sub>2</sub>SH); 2,04 (q, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>); 1,66 (p, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 1,41-1,28 (m, 12H, H<sub>aliph.</sub>).

### AuNPs 15



Une solution de AuNPs **1** (200 mg, 0,28 mmol de décanethiol) et du ligand **14** (130 mg; 0,7 mmol) dans du *n*-heptane (40 ml) est agitée à température ambiante pendant 3 jours sous argon. Le solvant est évaporé jusqu'à 3 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2 μm) et récupérées par dissolution dans du *n*-heptane à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **15** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (180 mg; rendement massique de 90%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,83 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,96 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 2,05 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,31 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,9 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminés par RMN-<sup>1</sup>H: 40% d'oléfine et 60% de décanethiol. TEM: 1,5 ± 0,4 nm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

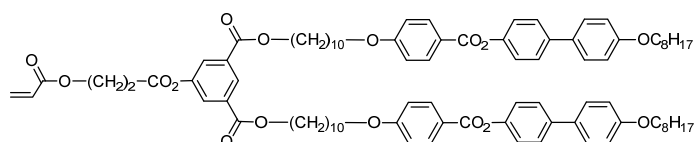
## Composé 17



**17**

Une solution de **16** (545 mg; 0,50 mmol) et d'acide 2-carboxyéthyl acrylate (108 mg; 0,75 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (147 mg; 0,50 mmol) et de la DCC (155 mg; 0,75 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures sous argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100:2) pour fournir **17** sous la forme d'un solide blanc (300 mg; 49%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,53 (t, 1H, H<sub>arom.</sub>); 8,14 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,94 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>); 7,73 (2d, 8H, H<sub>arom.</sub>); 7,68 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,33 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,00 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 6,43 (dd; J=17,4 et 1,4 Hz; 1H; *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 6,16 (dd; J=17,3 et 10,4 Hz; 1H; CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>); 5,87 (dd; J = 10,4 et 1,4 Hz; 1H; *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,53 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 4,34 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,06 (t, 4H, CH<sub>2</sub>OAr); 2,99 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 1,87-1,72 (m, 8H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,52-1,30 (m, 24H, H<sub>aliph.</sub>). MS [ESI(+)]: 1238,2 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calc. pour C<sub>74</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (1215,40 g/mole): C 73,13; H 6,14%; N 2,30%. Trouvée: C 72,89; H 6,23; N 2,42%.

## Composé 19

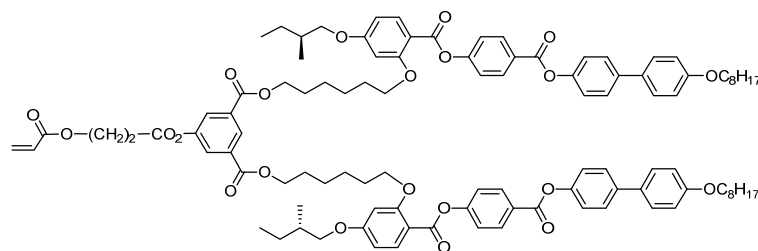


**19**

Une solution de **18** (260 mg; 0,20 mmol) et d'acide 2-carboxyéthyl acrylate (34,6 mg; 0,24 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (15 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (68,8 mg; 0,23 mmol) et de l'EDC (62 mg; 0,40 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures sous argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 100:3) pour fournir **19** sous la forme d'un solide blanc (79 mg; 28%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,53 (t, 1H, H<sub>arom.</sub>); 8,13 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,94 (s, 2H, H<sub>arom.</sub>); 7,60 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,53 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,24 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 6,98 (t, 8H, H<sub>arom.</sub>); 6,43 (d; J = 17,3 Hz et 1,4; 1H; *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 6,16 (dd; J = 17,3; 10,4 Hz; 1H;

CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>); 5,87 (d; J = 10,4 Hz et 1,4; 1H; *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,53 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 4,34 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,05 et 4,00 (2t, 8H, CH<sub>2</sub>OAr); 2,99 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 1,90-1,70 (m, 12H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,50-1,34 (m, 44H, H<sub>aliph.</sub>); 0,90 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). MS [ESI(+)]: 1443,75 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calc. pour C<sub>88</sub>H<sub>108</sub>O<sub>16</sub> (1421,82 g/mole): C 74,3; H 7,66%. Trouvée: C 74,12; H 7,61%.

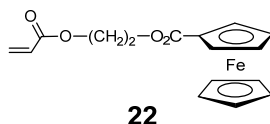
### Composé 21



**21**

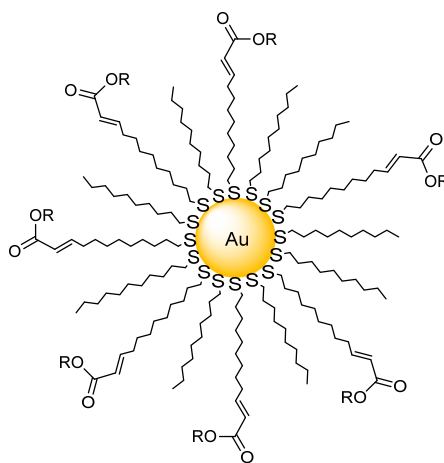
Une solution de **20** (797,4 mg; 0,5 mmol) et d'acide 2-carboxyéthyl acrylate (108 mg; 0,75 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (147 mg; 0,5 mmol) et de la DCC (155 mg; 0,5 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures sous argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100:2) pour fournir **21** sous la forme d'un solide blanc (344,4 mg; 40%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,49 (t, 1H, H<sub>arom.</sub>); 8,25 (dd, 4H, H<sub>arom.</sub>); 8,00 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>); 7,90 (t, 2H, H<sub>arom.</sub>); 7,61 (dd, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,53 (d, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,35 (dd, 4H, H<sub>arom.</sub>); 7,25 (dd, 4H, H<sub>arom.</sub>); 6,97 (dd, 4H, H<sub>arom.</sub>); 6,56 (dd, 2H, H<sub>arom.</sub>); 6,53 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>); 6,40 (dd; J=17,3 et 1,6 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 6,13 (ddd; J=17,3; 10,4 et 1,8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>); 5,84 (dd; J=10,4 et 1,5 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,49 (td, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 4,29 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,06 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>); 4,00 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>); 3,90 [dd; J = 8,8 et 6,1 Hz, 2H]; 1 diastérotupe de OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); 3,81 [dd, J = 8,9 et 6,7 Hz, 2H, 1 diastérotupe de OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); 2,94 (td, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 1,96-1,69 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); 1,63-1,55 (m, 4H, H<sub>aliph.</sub>); 1,51-1,23 (m, 28H, H<sub>aliph.</sub>); 1,03 (dd, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,96 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,90 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). MS [ESI(+)]: 1744,5 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calc. pour C<sub>104</sub>H<sub>120</sub>O<sub>22</sub> (1722,08 g/mole): C 72,54; H 7,02%. Trouvée: C 72,36; H 7,04%.

## Composé 22



Une solution d'acide ferrocène carboxylique (1,0 g; 4,35 mmol) et de 2-hydroxyéthyl acrylate (0,52 ml; 4,35 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (1,28 g; 4,35 mmol) et de la DCC (0,77 ml; 4,35 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures sous argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100:3) pour fournir **22** sous la forme d'un solide jaune (420 mg; 29 %). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 6,44 (dd, J=17,3 et 1,4 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 6,18 (dd, J=17,3 et 10,4 Hz; 1H; CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>); 5,87 (dd, J=10,4 et 1,4 Hz; 1H; *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,79 (t, 2H, HCp-αCO<sub>2</sub>); 4,45-4,43 (m, 4H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 4,42 (t, 2H, HCp-βCO<sub>2</sub>); 4,20 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). MS [ESI(+)] : 351,0 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Fe (328,15 g/mole): C 58,56; H 4,91%. Trouvée: C 58,54; H 4,86%.

## AuNPs 23-27

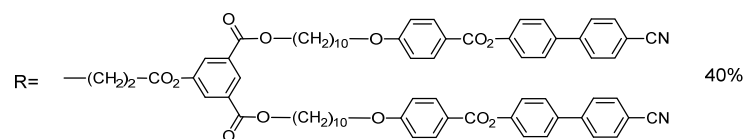


- 23:** R= 17 (40%)
- 24:** R= 19 (40%)
- 25:** R= 21 (40%)
- 26:** R= 22 (40%)
- 27:** R= 19 (30%) / **22** (10%)

**Procédure générale de greffage:** Un mélange des AuNPs **15** (1 équivalent du 10-undécène-1-thiol), de l'oléfine α,β-carbonylée (2 équivalents) et du catalyseur de Grubbs de deuxième génération (0,05 équivalent) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous argon. Les AuNPs sont ensuite purifiées par ultrafiltration (membrane 30kDa, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) afin d'éliminer l'excès de l'oléfine α,β-carbonylée et le catalyseur. Les AuNPs

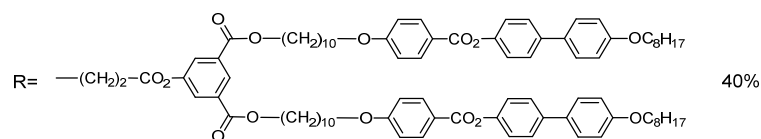
sont récupérées avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après évaporation du solvant, les AuNPs **23-27** pures sont obtenues sous la forme de solides bruns à noirs.

#### AuNPs **23**



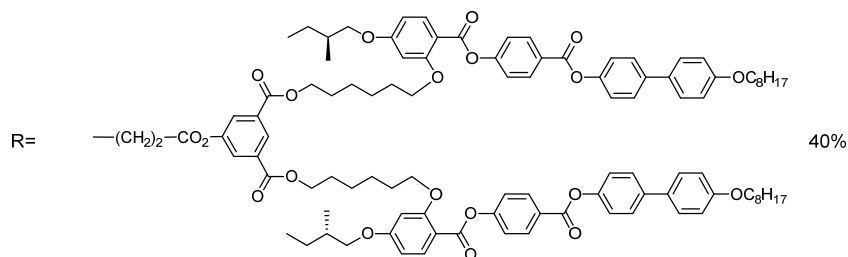
Les AuNPs **23** sont préparées à partir des AuNPs **15** (27,0 mg; 0,015 mmol), du dendron **17** (36,5 mg; 0,030 mmol) et du catalyseur de Grubbs II (0,7 mg) selon le protocole général; rendement massique de 24% (6,5 mg). RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,52 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,11 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,93 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,71 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,65 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,31 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,97 (br,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$  et  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 5,85 (br,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ); 4,45 (br,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 4,31 (br,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ); 4,02 (br,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 2,95 (br,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,19 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ); 1,77 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,43-1,34 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,88 (br,  $\text{CH}_3$ ). Le rapport des ligands sur les AuNPs **23**: 40% du dendron **17** et 60% de décanethiol. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  en nm): 520 (bande plasmonique faible).

#### AuNPs **24**



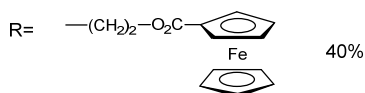
Les AuNPs **24** sont préparées à partir des AuNPs **15** (27,0 mg; 0,015 mmol), du dendron **19** (42,7 mg; 0,030 mmol) et du catalyseur de Grubbs II (0,7 mg) selon le protocole général; rendement massique de 78% (21 mg). RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,49 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,09 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,92 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,53 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,20 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,94 (br,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$  et  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 5,84 (br,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ); 4,46 (br,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 4,29 (br,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ); 3,97 (br,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 2,95 (br,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,20 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ); 1,77 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,46-1,32 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,88 (br,  $\text{CH}_3$ ). Le rapport des ligands sur les AuNPs **24**: 40% du dendron **19** et 60% de décanethiol. TEM:  $1,5 \pm 0,4$  nm. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  en nm): 520 (bande plasmonique faible).

## AuNPs **25**



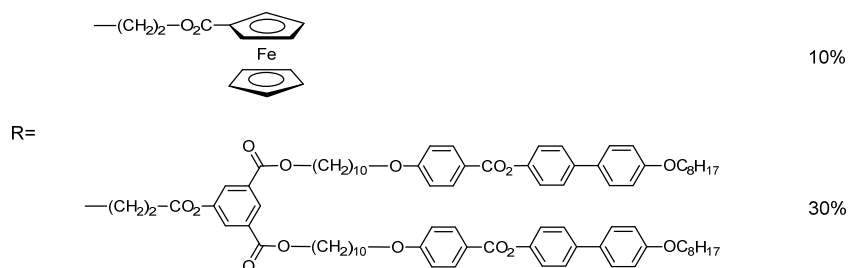
Les AuNPs **25** sont préparées à partir des AuNPs **15** (27,0 mg; 0,015 mmol), du dendron **21** (51,7 mg; 0,030 mmol) et du catalyseur de Grubbs II (0,7 mg) selon le protocole général; rendement massique de 90% (24 mg). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,47 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,22 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,99 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,89 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,58 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,33 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,23 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,96 (br, CH<sub>2</sub>CH=CH et H<sub>arom.</sub>); 6,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 5,81 (br, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>); 4,43 (br, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 4,26 (br, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,02 (br, ArOCH<sub>2</sub>); 3,98 (br, ArOCH<sub>2</sub>); 3,87 (br, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); 3,79 (br, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); 2,92 (br, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 2,18-1,78 (br, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); 1,84-1,78 (br, H<sub>aliph.</sub>); 1,46-1,29 (br, H<sub>aliph.</sub>); 1,01 (br, CH<sub>3</sub>); 0,94 (br, CH<sub>3</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Le rapport des ligands sur les AuNPs **25**: 40% du dendron **21** et 60% de décanethiol. TEM: 1,5 ± 0,4 nm. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 520 (bande plasmonique faible).

## AuNPs **26**



Les AuNPs **26** sont préparées à partir des AuNPs **15** (27,0 mg; 0,015 mmol), du dendron **22** (9,9 mg; 0,030 mmol) et du catalyseur de Grubbs II (0,7 mg) selon le protocole général; rendement massique de 67% (18 mg). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 7,00 (br, CH<sub>2</sub>CH=CH); 5,86 (br, CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,79 (br, HCp-αCO<sub>2</sub>); 4,41 (br, HCp-βCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 4,20 (br, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 2,19 (br, CH<sub>2</sub>CH=CH); 1,28 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Le rapport des ligands sur les AuNPs **26**: 40% du composé **22** et 60% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 520 (bande plasmonique faible).

## AuNPs **27**



Les AuNPs **27** sont préparées à partir des AuNPs **15** (27,0 mg; 0,015 mmol), d'un mélange des dendrons **19** (1,6 mg; 0,005 mmol) et **22** (35,6 mg; 0,025 mmol) et du catalyseur de Grubbs II (0,7 mg) selon le protocole général; rendement massique de 55% (15 mg). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 8,51 (br, H<sub>arom.</sub>); 8,11 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,93 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,55 (br, H<sub>arom.</sub>); 7,22 (br, H<sub>arom.</sub>); 6,96 (br, CH<sub>2</sub>CH=CH et H<sub>arom.</sub>); 5,84 (br, CH=CHCO<sub>2</sub>); 4,76 (br, HCp-αCO<sub>2</sub>); 4,46 (br, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 4,39 (br, HCp-βCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C); 4,32 (br, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,18 (br, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 3,99 (br, CH<sub>2</sub>OAr); 2,96 (br, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>); 2,20 (br, CH<sub>2</sub>CH=CH); 1,78 (br, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,50-1,06 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Le rapport des ligands sur les AuNPs **27**: 30% du dendron **19**, 10% du composé **22** et 60% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>max</sub> en nm): 520 (bande plasmonique faible).

## **4.6. Publication**

# Designing liquid-crystalline gold nanoparticles *via* the olefin cross-metathesis reaction

Thanh Tung Nguyen, Thi Le Anh Nguyen\* and Robert Deschenaux\*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland*

*Dedicated to Professor Tomás Torres on the occasion of his 65<sup>th</sup> birthday*

*Received date (to be automatically inserted after your manuscript is submitted)*

*Accepted date (to be automatically inserted after your manuscript is accepted)*

**ABSTRACT:** Liquid-crystalline gold nanoparticles were prepared by grafting mesomorphic  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl olefins onto the organic shell of gold nanoparticles containing terminal olefin ligands by applying the olefin cross-metathesis. The latter reaction was performed under standard conditions using second-generation Grubbs catalyst. The title materials were found to be stable up to 200°C and gave rise to the formation of smectic A phases in agreement with the structure and nature of the liquid-crystalline promoters. The olefin cross-metathesis proved to be a reaction of choice for the design of liquid-crystalline nanoparticles.

**KEYWORDS:** olefin cross-metathesis, liquid crystals, gold nanoparticles.

\*Correspondence to: Thi Le Anh Nguyen and Robert Deschenaux, email: [thi.nguyen@unine.ch](mailto:thi.nguyen@unine.ch); [robert.deschenaux@unine.ch](mailto:robert.deschenaux@unine.ch)

## INTRODUCTION

Ordering gold nanoparticles (AuNPs) within liquid-crystalline phases gives the possibility to build up materials with unique photoelectronic properties, such as the metamaterials [1]. Precise functionalization of AuNPs with specific mesogens is a critical step to obtain the target materials with tailored-made properties [2]. Thus, both the design of the mesogens (shape, length, chirality) and the synthesis of the AuNPs (mild reaction conditions and versatility of the reactions) have to be carefully considered.

Intensive efforts have been devoted to the synthesis of liquid-crystalline AuNPs by applying the ligand-exchange reaction. In this approach, the thioalkanes used to stabilize the AuNPs are partially replaced by various thiol- or amino-based mesogens, such as rod-like [3], discotic [4], bent-core [3b], dendritic [5], and laterally-branched mesogens [6], as well as chiral mesogens [7]. A variety of mesophases have been observed, including nematic, smectic, cubic, columnar, and helical twisted columnar phases.

An alternative concept to the ligand-exchange reaction is the chemical grafting of mesogens onto the organic shell surrounding the AuNPs. Literature examples include: (i) amide-bond formation between amino-based liquid-crystalline dendrons with AuNPs functionalized with carboxylic acid functions (highly ordered simple cubic phases were obtained) [8] and (ii) hydrosilylation of laterally-branched silylated mesogens onto AuNPs coated with terminal olefins (nematic phases were observed) [9]. In parallel, our group has reported the click chemistry as an elegant synthetic tool for the synthesis of liquid-crystalline AuNPs [10]: grafting first- and second-generation liquid-crystalline dendrons containing alkyne functions onto azide-based AuNPs *via* the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction in the presence of copper catalyst [11] gave liquid-crystalline AuNPs which displayed smectic A phases [10]. This strategy allowed also the synthesis of liquid-crystalline [60]fullerene-AuNPs hybrids [10b].

Recently, we have successfully applied the olefin cross-metathesis reaction [12] to prepare *Janus*-type liquid crystals for which smectic C, smectic A, nematic and chiral nematic phases were observed [13]. Its tolerance towards a wide range of functional groups and the mild reaction conditions that it requires, have made the olefin cross-metathesis a popular reaction in organic chemistry and materials science, e.g. for the synthesis of liquid-crystalline polymers [14] and functionalization of AuNPs with ferrocene derivatives [15].

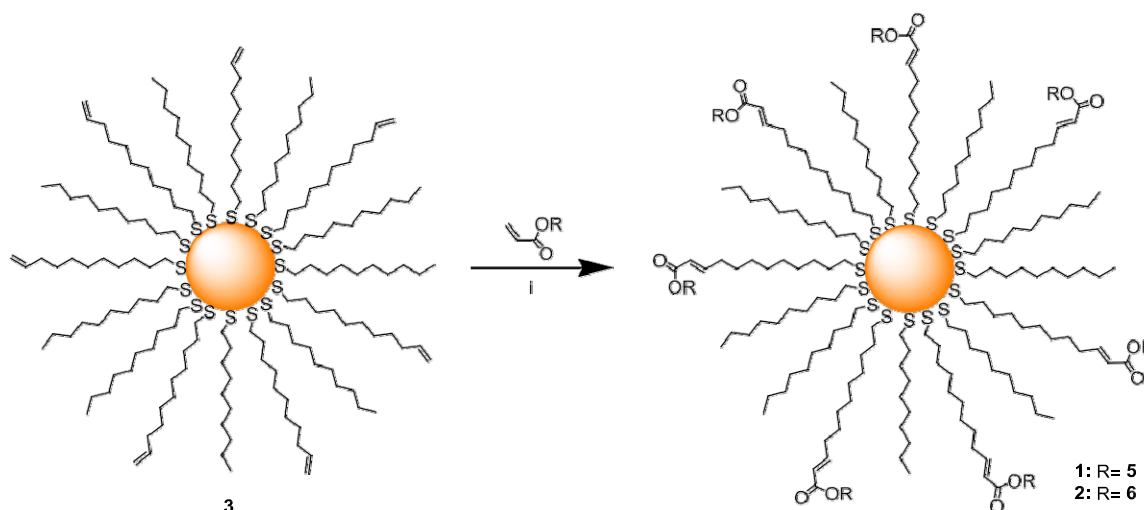
With the view to exploit new chemical reactions for the design of liquid-crystalline AuNPs, we decided to functionalize AuNPs with mesogenic units *via* the olefin cross-metathesis reaction. Indeed, based on our results with organic-type liquid crystals [13], this reaction should allow to decorate AuNPs with a great variety of liquid-crystalline promoters, including rod-like, disc-like, dendritic and chiral mesogens. Furthermore, careful selection of the catalyst and reaction conditions allows control of the stereochemistry of the newly formed carbon-carbon double bonds in the cross-metathesis molecules [16].

We report, herein, the synthesis, characterization and mesomorphic properties of two novel liquid-crystalline AuNPs **1** and **2** (Scheme 1), the design of which is based on the grafting of mesomorphic type II olefins **5** and **6** ( $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl olefins, Figure 1) onto AuNPs **3** carrying type I olefins (terminal olefins, Scheme 1) *via* the olefin cross-metathesis reaction in the presence of second-generation Grubbs catalyst. We clearly demonstrate the wide scope of the olefin cross-metathesis reaction for the functionalization of AuNPs with mesogenic units.

## RESULTS AND DISCUSSION

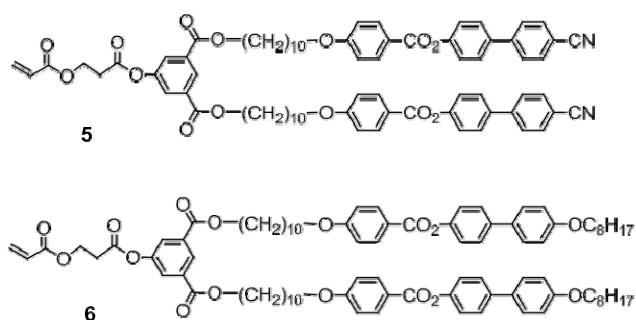
### Synthesis and characterization

AuNPs **1** and **2** were synthesized following the general procedure shown in Scheme 1. In a typical reaction, a mixture of AuNPs **3** (1 eq. of 10-undecene-1-thiol), mesogen **5** or **6** (2 eq.) and second-generation Grubbs catalyst (0.05 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was heated under reflux for 16 hours. Purification by ultrafiltration (30 kDa membrane;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gave pure AuNPs **1** or **2**, respectively. The structure and purity of AuNPs **1** and **2** were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. By TEM analysis, the size of the AuNPs was found to be  $1.5\pm 0.5$  nm which indicates that the olefin cross-metathesis did not modify the size of the nanoparticles (*vide infra*). The weak plasmon band observed for AuNPs **1** and **2** in the UV-vis spectrum at 520 nm (see Figure S7 in the ESI) supported the size of the nanoparticles obtained by TEM.



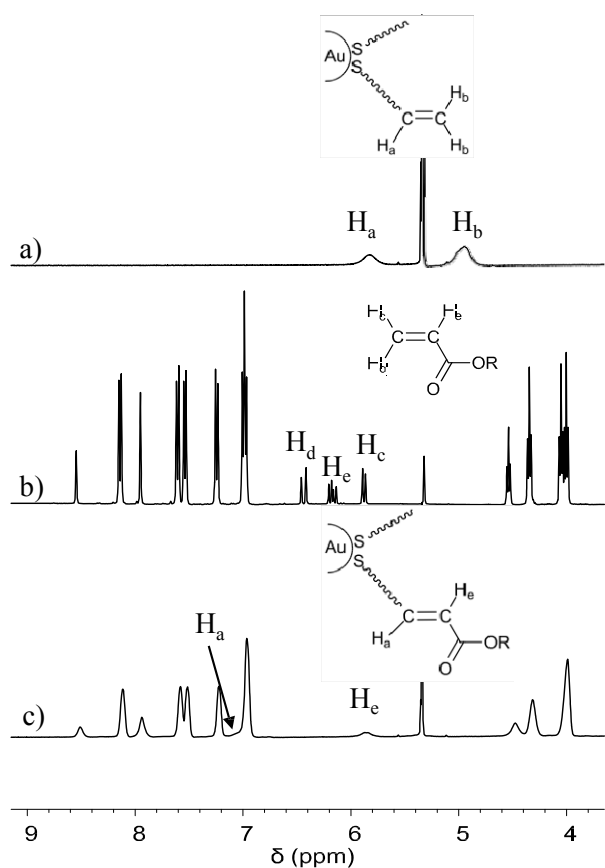
**Scheme 1.** Synthesis of AuNPs **1** and **2** by olefin-cross metathesis. (i) second-generation Grubbs catalyst,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C, 16h.

AuNPs **3** were prepared by ligand-exchange reaction from decanethiol-stabilized gold nanoparticles ( $1.5\pm 0.5$  nm) and 10-undecene-1-thiol in *n*-heptane. In order to obtain *ca.* a 1:1 ratio between the two ligands grafted on the AuNPs **3**, an excess of 10-undecene-1-thiol (2.5 eq. with respect to decanethiol) was used with a reaction time of 72 h. Under such reaction conditions, AuNPs **3** ( $1.5\pm 0.5$  nm) were found to be covered by a mixture of 60% of decanethiol and 40% of 10-undecene-1-thiol ( $^1\text{H}$  NMR). Experimental details are given in the ESI. Olefins **5** and **6** were synthesized by esterification of 2-carboxyethyl acrylate with the corresponding first-generation phenol-based poly(arylester) dendrons [17]. Their structure and purity were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, MS and elemental analysis (see ESI).



**Fig 1.** Structures of type II olefins **5** and **6**.

$^1\text{H-NMR}$  spectroscopy confirmed the formation and purity of the cross-metathesis products AuNPs **1** and **2**. The data obtained for the synthesis of AuNPs **2** are presented in Figure 2 as an example. Firstly, the disappearance of the olefinic signals of **3** ( $\text{H}_b$ ) and **6** ( $\text{H}_c$  and  $\text{H}_d$ ) in the spectrum of AuNPs **2**, and the chemical shifts of  $\text{H}_a$  ( $5.83 \rightarrow 6.95$  ppm) and  $\text{H}_c$  ( $6.17 \rightarrow 5.84$  ppm) proved the formation of the internal carbon-carbon double bond. Secondly, all peaks found in the spectrum of AuNPs **2** are broad (this is expected for AuNPs) which indicate that AuNPs **2** are free of non-reacted mesogen **6**. Thirdly, from the integration of the olefinic and  $\text{CH}_3$  signals, loading of mesogen **6** was estimated to be around 40% in agreement with the ligand ratio in AuNPs **3**. This result is important as it shows that the cross-metathesis was complete and the reaction conditions as well as the work-up procedure did not alter the chemical composition of the AuNPs. Finally, no coupling constants could be determined in the spectrum of AuNPs **2** because of the broadness of the signals. However, based on our recent study with similar reaction conditions and analogous liquid-crystalline promoters [13], we can assume the *E*-configuration of the carbon-carbon double bond in the cross-metathesis AuNPs **2**. Similar results were obtained for AuNPs **1**.

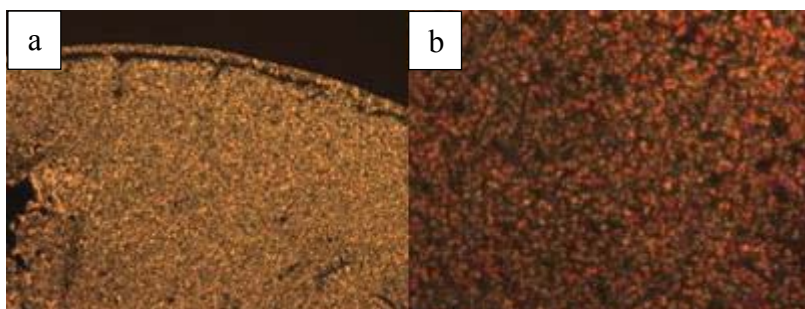


**Fig 2.** Part of  $^1\text{H}$  NMR spectra (3.7 to 9.1 ppm) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  of a) AuNPs **3**, b) mesogen **6**, c) AuNPs **2**.

### Liquid-crystalline properties

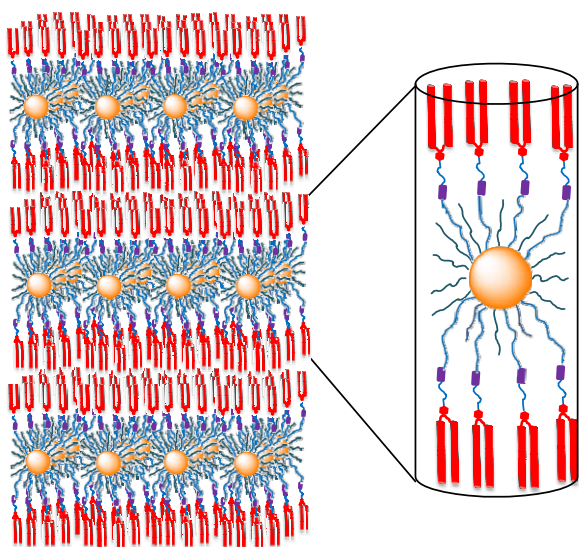
The mesomorphic and thermal properties of compounds **1**, **2**, **5** and **6** were investigated by Polarized Optical Microscopy (POM) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). All compounds gave rise to liquid-crystalline properties. Olefins **5** and **6** showed limited thermal stability as they polymerized when heated. This behavior was not unexpected taking into account the acrylate nature of the olefinic function, and was already observed for related materials [13]. However, by POM, both **5** (Cr  $\rightarrow$  SmA: 103°C; SmA  $\rightarrow$  N: 186°C; N  $\rightarrow$  I: > 200°C) and **6** (Cr  $\rightarrow$  SmA: 124°C; SmA  $\rightarrow$  N: 168°C; N  $\rightarrow$  I: > 170°C) displayed characteristic textures of liquid-crystalline phases (smectic A phase: focal-conic fan texture and homotropic areas; nematic phase: *schlieren* texture; see Figures S8 and S9 in the ESI). The formation of smectic A and nematic phases for **5** and **6** is in agreement with the structure and nature of the mesogens [17].

AuNPs **1** (SmA  $\rightarrow$  I: 155°C) and **2** (SmA  $\rightarrow$  I: 132°C) gave rise to the formation of smectic A phases (small focal-conic fan textures, Figure 3). In both cases, liquid-crystalline ranges of about 60°C were observed. The textures developed after annealing the samples for several hours near the clearing points. The clearing temperature was observed by DSC only for AuNPs **2**. The fact that no clearing point could be determined for AuNPs **1** is not surprising for such polydispersed materials [18]. By thermogravimetry analysis, AuNPs **1** and **2** were found to be stable up to 200°C (Figure S11 in the ESI). This result indicated that the mesomorphic properties arose from the AuNPs themselves and not from ligands released because of decomposition.



**Fig 3.** Thermal polarized optical micrographs of small focal-conic fan texture in the smectic A phase displayed by a) **1** at 145 °C, and b) **2** at 130 °C after annealing the samples for several hours.

The supramolecular organization of AuNPs **1** and **2** within the smectic A phases (Figure 4) can be explained based on our former studies on liquid-crystalline AuNPs obtained with similar mesogens [10]: AuNPs **1** and **2** form cylinder-like structures with the mesogens oriented upward and downward. The cylinders self-organize into layers which lead to the formation of the smectic A phases.



**Fig 4.** Postulated model of the organization of AuNPs **1** and **2** within the smectic A phase (gold core: orange, mesogens: red, internal olefin groups: violet).

## CONCLUSION

We have demonstrated that the olefin cross-metathesis is an effective and elegant reaction for the design of liquid-crystalline AuNPs. The desired mesogens were grafted onto the organic corona of AuNPs without altering the size of the nanoparticles. Our results open the doors for the design of a great variety of liquid-crystalline AuNPs as numerous mesogens can be used in the olefin cross-metathesis reaction. By careful selection of the mesogens used as liquid-crystalline promoters, the mesomorphism of the AuNPs can thus be controlled by design at the molecular level. Finally, our approach based on the olefin cross-metathesis is not limited to AuNPs but can be applied to other nanoparticles and polyfunctional platforms.

## EXPERIMENTAL

### Synthesis

**General procedure for AuNPs 1 and 2.** To a solution of AuNPs **3** (1eq. 10-undecene-1-thiol) and olefin **5** or **6** (2 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added second-generation Grubbs catalyst (0.05 eq.). The reaction mixture was heated under reflux for 16 hours under Ar. Unreacted olefins and catalyst were removed by ultrafiltration (30kDa membrane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; checked by TLC, silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100:1). A few milliliters of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing the nanoparticles were left on the filter. The latter solution was concentrated to dryness, and pure AuNPs **1** or **2** were obtained.

**Synthesis of AuNPs 1.** From AuNPs **3** (27.0 mg, 0.015 mmol 10-undecene-1-thiol), **5** (36.5 mg, 0.030 mmol) and second-generation Grubbs catalyst (0.7 mg, 0.05 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL): AuNPs **1** (6.5 mg, 24% mass yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ , ppm 8.52 (br. s, arom. H), 8.11 (br. s, arom. H), 7.93 (br. s, arom. H), 7.71 (br. s, arom. H), 7.65 (br. s, arom. H), 7.31 (br. s, arom. H), 6.97 (br. s,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$  and arom. H), 5.85 (br. s,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 4.45 (br. s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 4.31 (br. s,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ), 4.02 (br. s,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.95 (br. s,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 2.19 (br. s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ), 1.77 (br. s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.43-1.34 (br. m, aliph. H), 0.88 (br. s,  $\text{CH}_3$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): weak plasmon band at 520 nm.

**Synthesis of AuNPs 2.** From AuNPs **3** (27.0 mg, 0.015 mmol 10-undecene-1-thiol), **6** (42.7 mg, 0.030 mmol) and second-generation Grubbs catalyst (0.7 mg, 0.05 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL): AuNPs **2** (21.0 mg, 78% mass yield). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ, ppm 8.49 (br. s, arom. H), 8.09 (br. s, arom. H), 7.92 (br. s, arom. H), 7.53 (br. d, arom. H), 7.20 (br. s, arom. H), 6.94 (br. s, CH=CHCO<sub>2</sub> and arom. H), 5.84 (br. d, CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.46 (br. s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.29 (br. s, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (br. s, CH<sub>2</sub>OAr), 2.95 (br. s, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.20 (br. s, CH<sub>2</sub>CH=CH), 1.77 (br. s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr and ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46-1.32 (br. m, aliph. H), 0.88 (br. s, CH<sub>3</sub>). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): weak plasmon band at 520 nm. TEM: 1.5±0.5 nm.

## Acknowledgments.

RD thanks the Swiss National Science Foundation (Grand No 200020-152716) for financial support.

## REFERENCES

1. a) Draper M, Saez IM, Cowling SJ, Gai P, Heinrich B, Donnio B, Guillon D, Goodby JW. *Adv. Funct. Mater.* 2011; **21**:1260-1278. b) Dintinger J, Tang B-J, Zeng X, Liu F, Kienzler T, Mehl GH, Ungar G, Rockstuhl C, Scharf T. *Adv. Mater.* 2013; **25**: 1999-2004. c) Mirzaei J, Urbanski M, Kitzerow H-S, Hegmann T. *ChemPhysChem* 2014; **15**: 1381-1394.
2. a) Goodby JW, Saez IM, Cowling SJ, Görtz V, Drapper M, Hall AW, Sia S, Cosquer G, Lee S-E, Raynes EP. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; **47**: 2754-2787. b) Nealon GL, Greget R, Dominguez C, Nagy ZT, Guillon D, Gallani J-L, Donnio B. *Beilstein J. Org. Chem.* 2012; **8**: 349-370. c) Tschierske C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013; **52**: 8828-8878.
3. a) Kanayama N, Tsutsumi O, Kanazawa A, Ikeda T. *Chem. Commun.* 2001; 2640-2641. b) Wojcik M, Lewandowski W, Matraszek J, Mieczkowski J, Borysiuk J, Pocięcha D, Gorecka E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009; **48**: 5167-5169. c) Wojcik M, Kolpaczynska M, Pocięcha D, Mieczkowski J, Gorecka E. *Soft Matter* 2010; **6**: 5397-5400. d) Wojcik MM, Gora M, Mieczkowski J, Romiszewski J, Gorecka E, Pocięcha D. *Soft Matter* 2011; **7**: 10561-10564. e) Tsutsumi O, Yamamoto K, Ohta K, Fujisawa K, Uno K, Hashishin T, Yogi C, Kojima K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011; **550**: 105-111. f) Lewandowski W, Jatczak K, Pocięcha D, Mieczkowski J. *Langmuir* 2013; **29**: 3404-3410. g) Zep A, Wojcik MM, Lewandowski W, Sitkowska K, Prominski A, Mieczkowski J, Pocięcha D, Gorecka E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014; **53**: 13725-13728.
4. a) Yamada M, Shen Z, Miyake M. *Chem. Commun.* 2006; 2569-2571. b) Shen Z, Yamada M, Miyake M. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; **129**: 14271-14280.
5. a) Donnio B, García-Vázquez P, Gallani J-L, Guillon D, Terazzi E. *Adv. Mater.* 2007; **19**: 3534-3539. b) Jishkariani D, Diroll BT, Cargnello M, Klein DR, Hough LA, Murray CB, Donnio B. *J. Am. Chem. Soc.* 2015; **137**: 10728-10734.
6. a) Cseh L, Mehl GH. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; **128**: 13376-13377. b) Cseh L, Mehl GH. *J. Mater. Chem.* 2007; **17**: 311-315. c) Zeng X, Liu F, Fowler AG, Ungar G, Cseh L, Mehl GH, Macdonald JE. *Adv. Mater.* 2009; **21**: 1746-1750. d) Mang X, Zeng X, Tang B, Liu F, Ungar G, Zhang R, Cseh L, Mehl GH. *J. Mater. Chem.* 2012; **22**: 11101-11106.
7. Cseh L, Mang X, Zeng X, Liu F, Mehl GH, Ungar G, Siligardi G. *J. Am. Chem. Soc.* 2015; **137**: 12736-12739.
8. Kanie K, Matsubara M, Zeng X, Liu F, Ungar G, Nakamura H, Muramatsu A. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; **134**: 808-811.
9. Yu CH, Schubert CPJ, Welch C, Tang BJ, Tamba MG, Mehl GH. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; **134**: 5076-5079.

10. a) Mischler S, Guerra S, Deschenaux R. *Chem. Commun.* 2012; **48**: 2183-2185. b) Nguyen TT, Albert S, Nguyen TLA, Deschenaux R. *RSC Adv.* 2015; **5**: 27224-27228.
11. a) Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001; **40**: 2004-2021. b) Rostovtsev VV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002; **41**: 2596-2598. c) Tornøe CW, Christensen C, Meldal M. *J. Org. Chem.* 2002; **67**: 3057-3064.
12. a) Astruc D. *New J. Chem.* 2005; **29**, 42-56. b) Chauvin Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006; **45**: 3740-3747. c) Schrock RR. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006; **45**: 3748-3759. d) Grubbs RH. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006; **45**: 3760-3765.
13. Trinh TMN, Nguyen TT, Kopp C, Pieper P, Russo V, Heinrich B, Donnio B, Nguyen TLA, Deschenaux R. *Eur. J. Org. Chem.* 2015; **27**: 6005-6010.
14. a) Liang CO, Fréchet JMJ. *Macromolecules* 2005; **38**, 6276-6284. b) Gorodetskaya IA, Choi T-L, Grubbs RH. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; **129**, 12672-12673. c) Prunet J. *Eur. J. Org. Chem.* 2011; 3634-3647. d) Lindhorst TK, Elsner K. *Beilstein J. Org. Chem.* 2014; **10**: 1482-1487.
15. a) Love CS, Ashworth I, Brennan C, Chechik V, Smith DK. *Langmuir* 2007; **23**, 5787-5794. b) Ornelas C, Méry D, Cloutet E, Aranzaes JR, Astruc D. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; **130**: 1495-1506. c) Astruc D, Diallo AK, Gatard S, Liang L, Ornelas C, Martinez V, Méry D, Ruiz J. *Beilstein J. Org. Chem.* 2011; **7**, 94-103.
16. Chatterjee AK, Choi T-L, Sander DP, Grubbs RH. *J. Am. Chem. Soc.* 2003; **125**: 11360-11370.
17. a) Dardel B, Guillon D, Heinrich B, Deschenaux R. *J. Mater. Chem.* 2001; **11**, 2814-2831. b) Allard E, Oswald F, Donnio B, Guillon D, Delgado JL, Langa F, Deschenaux R. *Org. Lett.* 2005; **7**, 383-386.
18. La Mantia FP, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Technomic Pub. Co., Lancaster, 1993.

## Electronic Supporting Information

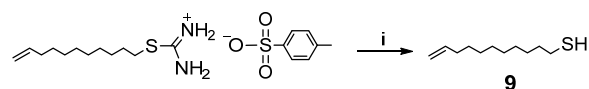
### Designing liquid-crystalline gold nanoparticles *via* the olefin cross-metathesis reaction

Thanh Tung Nguyen, Thi Le Anh Nguyen\* and Robert Deschenaux\*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland*

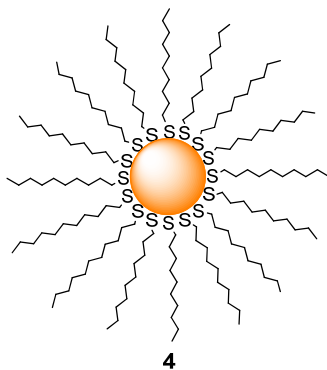
**Materials and instruments.** Gold nanoparticles **4** [1] and phenol derivatives **7** [2] and **8** [3] were prepared following literature procedures. S-(10-undecen-1-yl)isothiuronium p-toluenesulfonate (C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was purchased from AKOS GmbH, Steinen, Germany, and used as received. All other reagents were purchased from Sigma-Aldrich. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was distilled prior to use (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, under N<sub>2</sub>). Elemental analysis: Mikroelementaranalytisches Laboratorium ETH-Zurich, Switzerland. For general information and characterization techniques, see reference [4].

**Abbreviations:** Column chromatography = CC; gold nanoparticles = AuNPs; 4-(dimethylamino) pyridinium p-toluenesulfonate = DPTS; N,N'-dicyclo-hexylcarbodiimide = DDC; N-(3-dimethylamonipropyl)-N'-ethylcarbodiimide = EDC; broad singlet = br. s.

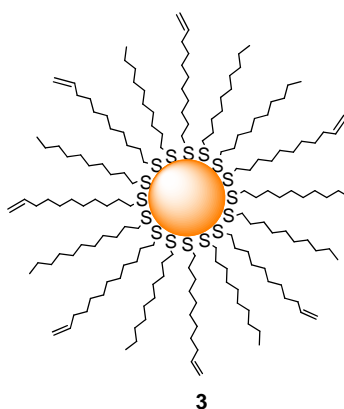


**Scheme S1.** Synthesis of olefin **9**. *Reagents and conditions:* (i) NaOH, EtOH/H<sub>2</sub>O (2:1), reflux 2h, Ar, 93%.

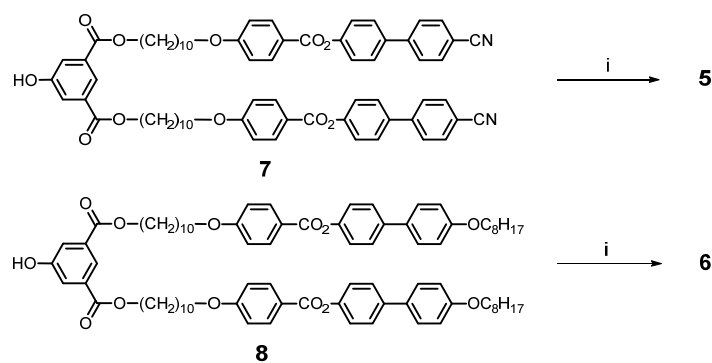
**Compound 9.** A mixture of S-(10-undecen-1-yl)isothiuronium p-toluenesulfonate (300.0 mg, 0.75 mmol) and NaOH (60.0 mg, 1.50 mmol) in EtOH/H<sub>2</sub>O (2:1) (15 mL) was heated under reflux for 2 hours under Ar, cooled to room temperature and acidified with HCl 5M to pH 2-3. The product was extracted with *n*-heptane. The organic phase was washed (H<sub>2</sub>O, 3x50 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>), and evaporated to dryness. Compound **9** was obtained as a transparent oil (130.0 mg, 93%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ, ppm 5.81 (ddt, J = 16.9, 10.2 and 6.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.04-4.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 2.68 (t, 2H, CH<sub>2</sub>SH), 2.04 (q, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 1.66 (p, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 1.41-1.28 (m, 12H, aliph. H).



**Data of AuNPs 4.**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ , ppm  $\delta$  1.29 (br. s, aliph. H), 0.91 (br. s,  $\text{CH}_3$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): weak plasmon band at 520 nm.



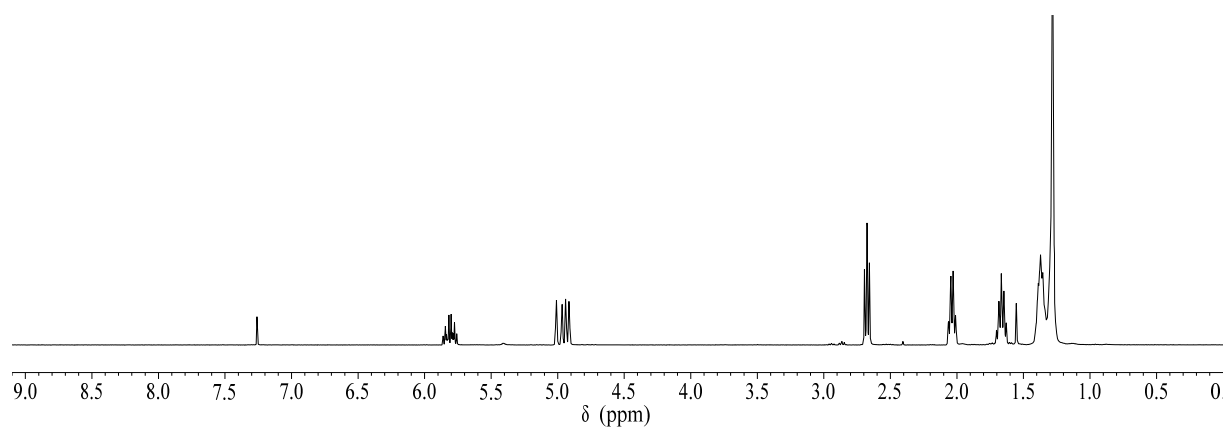
**Synthesis of AuNPs 3.** A mixture of AuNPs **4** (200.0 mg) and **9** (130.0 mg, 0.70 mmol, 2.5 eq. with respect to decanethiol) in *n*-heptane (40 mL) was stirred at room temperature for 72 hours under Ar. The solvent was removed under vacuum to reach 2-3 mL. The resulting AuNPs were precipitated in EtOH and filtered through a regenerated cellulose membrane (pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ ). The AuNPs were washed (EtOH, 10 $\times$ 100 mL) and dissolved by adding a minimum of *n*-heptane. The solvent was removed under vacuum and pure AuNPs **3** were obtained (180.0 mg; mass yield: 90%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ , ppm 5.83 (br. s,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.96 (br. s,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.05 (br. s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.31 (br. s, aliph. H), 0.90 (br. s,  $\text{CH}_3$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): weak plasmon band at 520 nm. TEM: 1.5 $\pm$ 0.5 nm. By  $^1\text{H}$  NMR, AuNPs **3** were determined to be covered by 40% of olefin and 60%  $-\text{CH}_3$  terminated ligands.



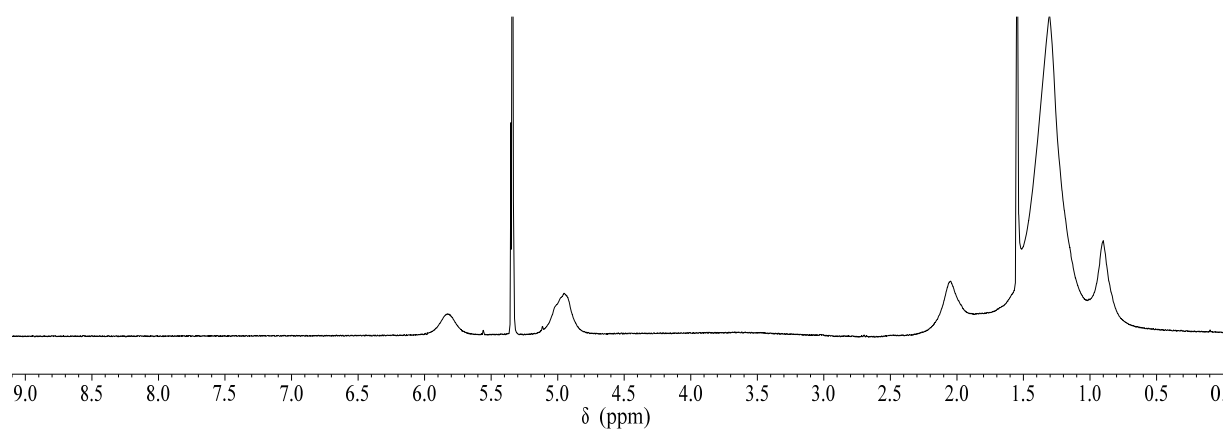
**Scheme S2.** Synthesis of olefins **5** and **6**. *Reagents and conditions:* (i) 2-carboxyethyl acrylate, DPTS, EDC or DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r. t., 18h; **5**: 49%; **6**: 28%.

**Compound 5.** To a mixture of **7** (545.0 mg, 0.50 mmol) and 2-carboxyethyl acrylate (108.0 mg, 0.75 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) cooled to 0°C, were added DPTS (147.0 mg, 0.50 mmol) and DCC (155.0 mg, 0.75 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 18 hours under Ar, washed (H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100:2) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave pure **5** (300.0 mg, 49%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ, ppm 8.53 (t, 1H, arom. H), 8.14 (d, 4H, arom. H), 7.94 (d, 2H, arom. H), 7.73 (2d, 8H, arom. H), 7.68 (d, 4H, arom. H), 7.33 (d, 4H, arom. H), 7.00 (d, 4H, arom. H), 6.43 (dd, J = 17.4 and 1.4 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 6.16 (dd, J = 17.3 and 10.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>), 5.87 (dd, J = 10.4 and 1.4 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.53 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.34 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, 4H, CH<sub>2</sub>OAr), 2.99 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.87-1.72 (m, 8H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.30 (m, 24H, aliph. H). MS (ESI): 1238.2 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>74</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (1215.40): C 73.13, H 6.14, N 2.30%; found: C 72.89, H 6.23, N 2.42%.

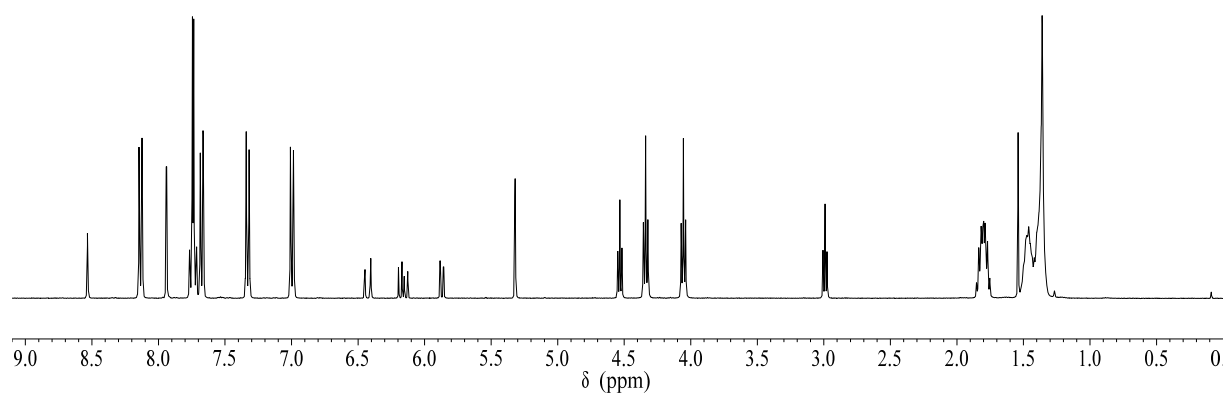
**Compound 6.** To a mixture of **8** (260.0 mg, 0.20 mmol) and 2-carboxyethyl acrylate (34.6 mg, 0.24 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) cooled to 0°C, were added DPTS (68.8 mg, 0.23 mmol) and EDC (62.0 mg, 0.40 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 18 hours under Ar, washed (H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 100:3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave pure **6** (79.0 mg, 28%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ, ppm 8.53 (t, 1H, arom. H), 8.13 (d, 4H, arom. H), 7.94 (s, 2H, arom. H), 7.60 (d, 4H, arom. H), 7.53 (d, 4H, arom. H), 7.24 (d, 4H, arom. H), 6.98 (t, 8H, arom. H), 6.43 (d, J = 17.35 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 6.16 (dd, J = 17.34, 10.43 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>), 5.87 (d, J = 10.47 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.53 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.34 (t, 4H, ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.05 and 4.00 (2t, 8H, CH<sub>2</sub>OAr), 2.99 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.90-1.70 (m, 12H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and ArCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.34 (m, 44H, aliph. H), 0.90 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). MS (ESI): 1443.75 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>88</sub>H<sub>108</sub>O<sub>16</sub> (1421.82): C 74.34, H 7.66%; found: C 74.12, H 7.61%.



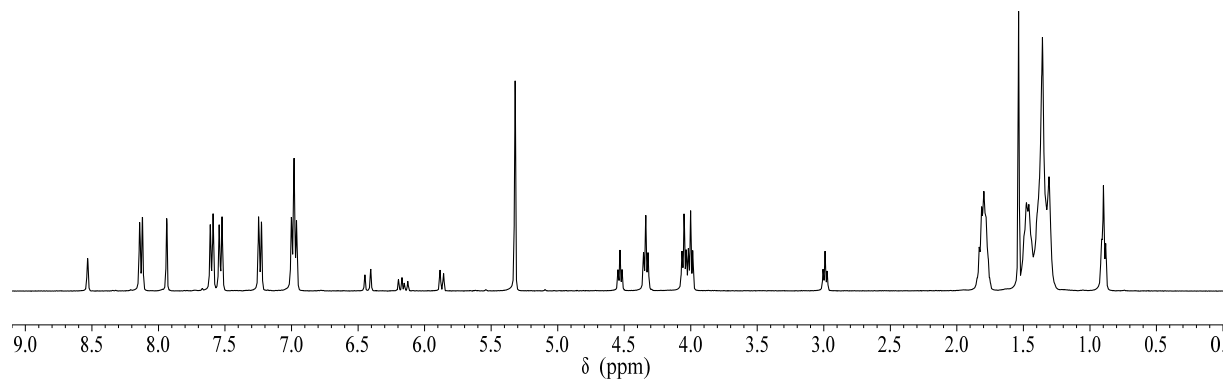
**Figure S1.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **9** in CDCl<sub>3</sub>.



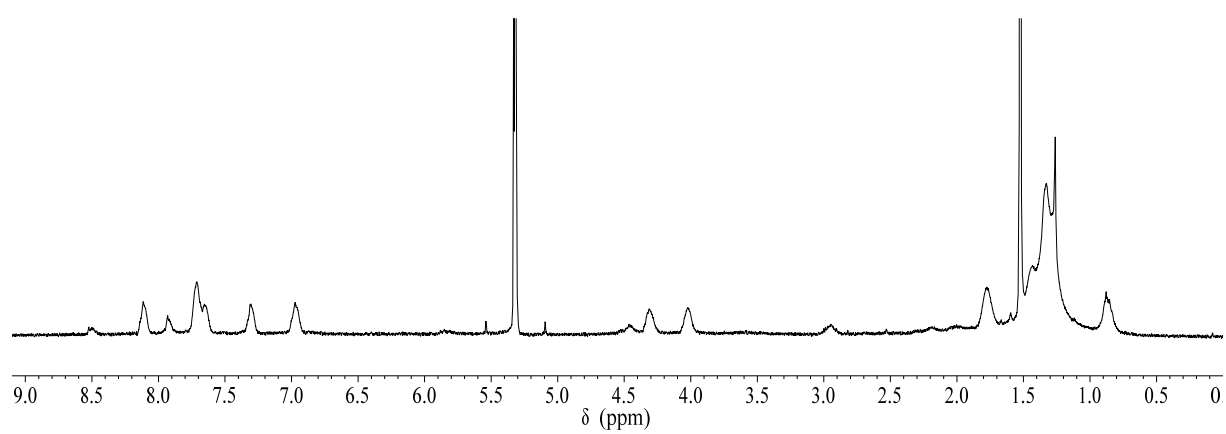
**Figure S2.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of AuNPs **3** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



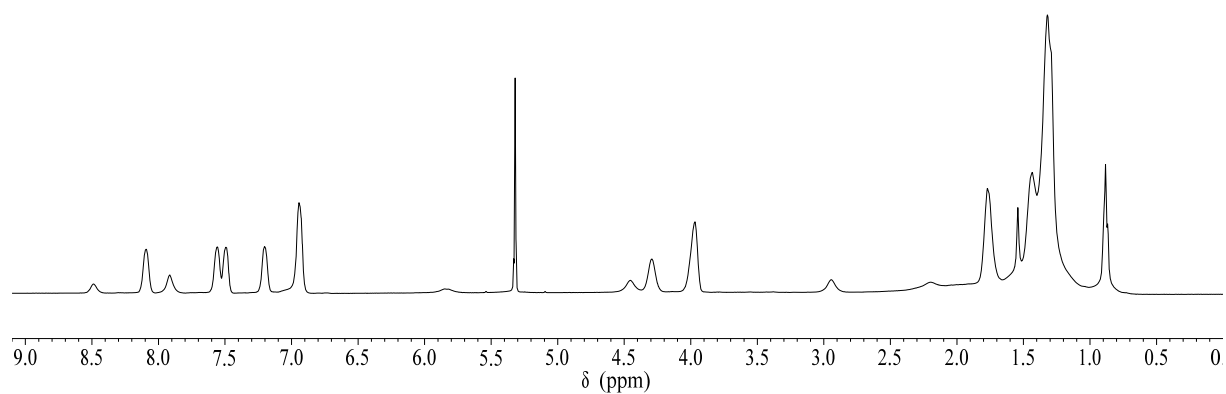
**Figure S3.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **5** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



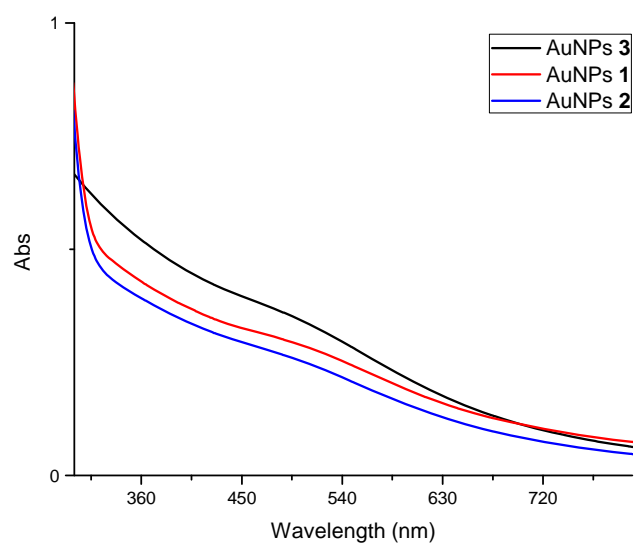
**Figure S4.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **6** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



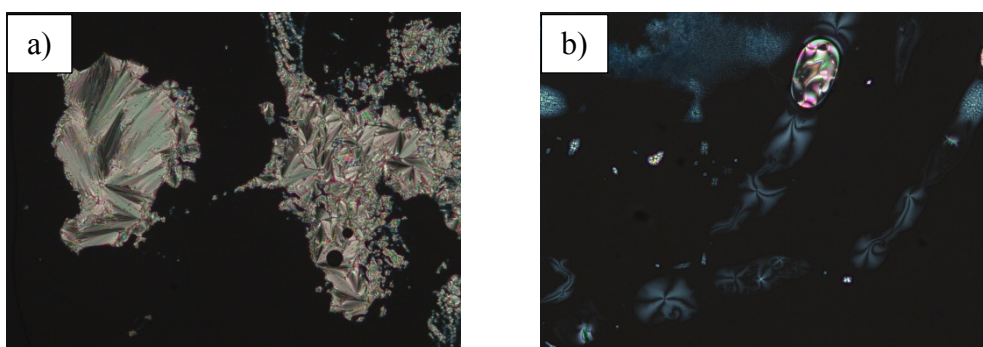
**Figure S5.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



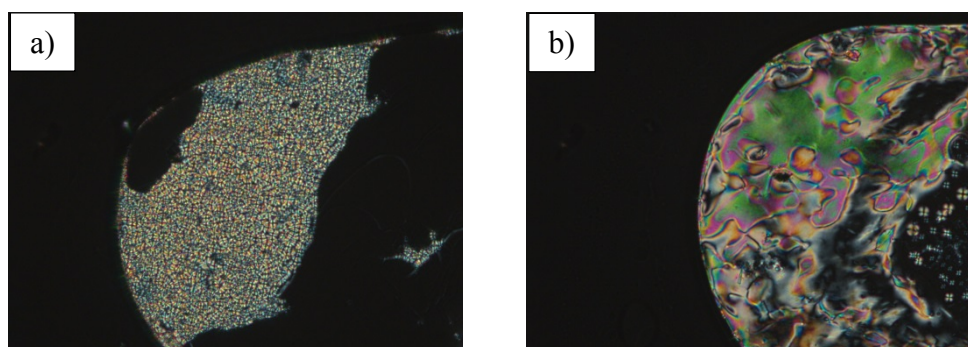
**Figure S6.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of AuNPs **2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



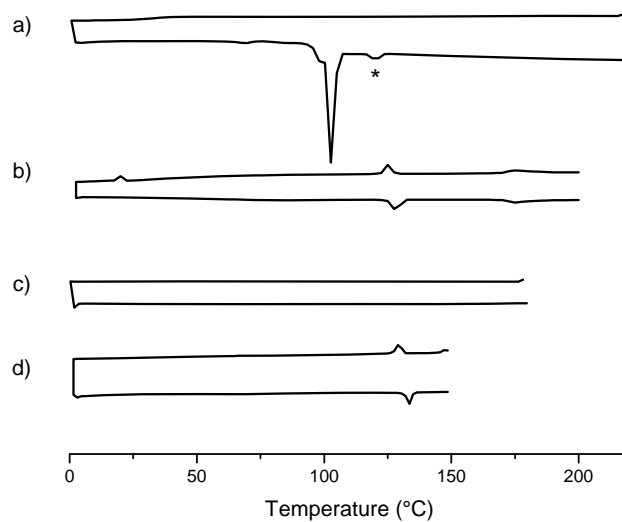
**Figure S7.** UV-vis spectra of AuNPs 1-3.



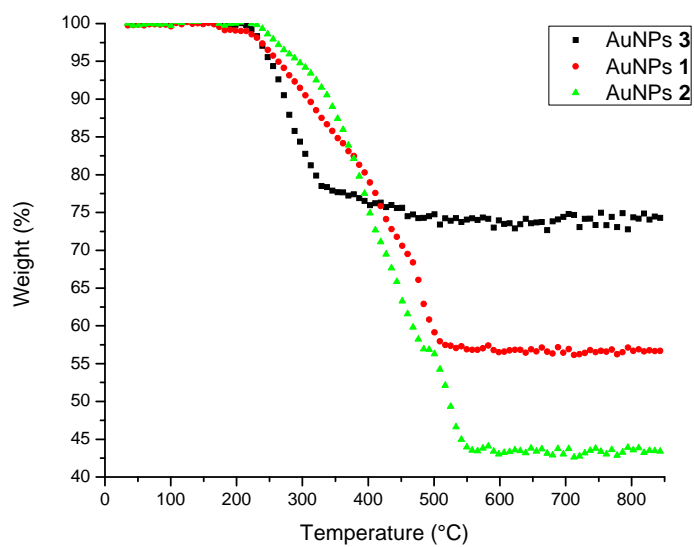
**Figure S8.** Thermal polarized optical micrographs of the textures displayed by **5** in the: a) smectic A phase (174°C), and b) in the nematic phase (186°C).



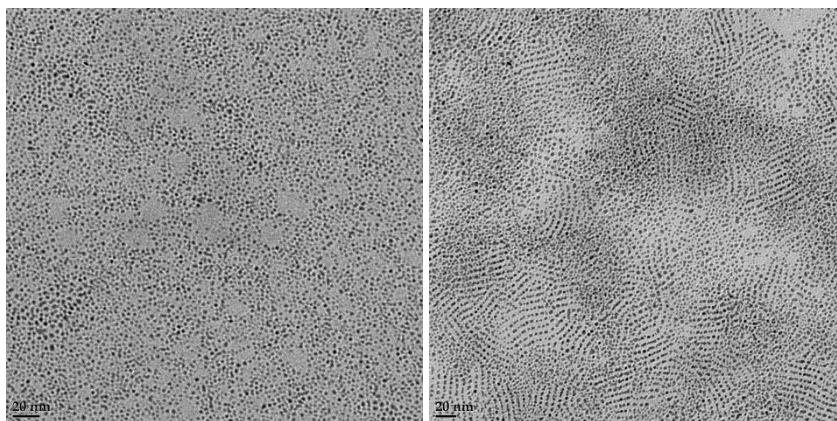
**Figure S9.** Thermal polarized optical micrographs of the textures displayed by **6** in the: a) smectic A phase (140°C), and b) in the nematic phase (170°C).



**Figure S10.** Differential scanning thermograms of a) **5**, b) **6**, c) **1**, d) **2** registered during the second heating (bottom curve)-cooling (top curve) cycle; for **5**: first heating-cooling cycle; \*melting of a second crystalline form.



**Figure S11.** TG thermograms of AuNPs **1-3**.



**Figure S12.** TEM images of AuNPs **3** (left) and **2** (right).

## References

1. Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994; 801-802.
2. Dardel B, Guillon D, Heinrich B, Deschenaux R. *J. Mater. Chem.* 2001; **11**: 2814-2831.
3. Allard E, Oswald F, Donnio B, Guillon D, Delgado JL, Langa F, Deschenaux R. *Org. Lett.* 2005; **7**: 383-386.
4. Mischler S, Guerra S, Deschenaux R. *Chem. Commun.* 2012; **48**: 2183-2185.

## **Chapitre V**

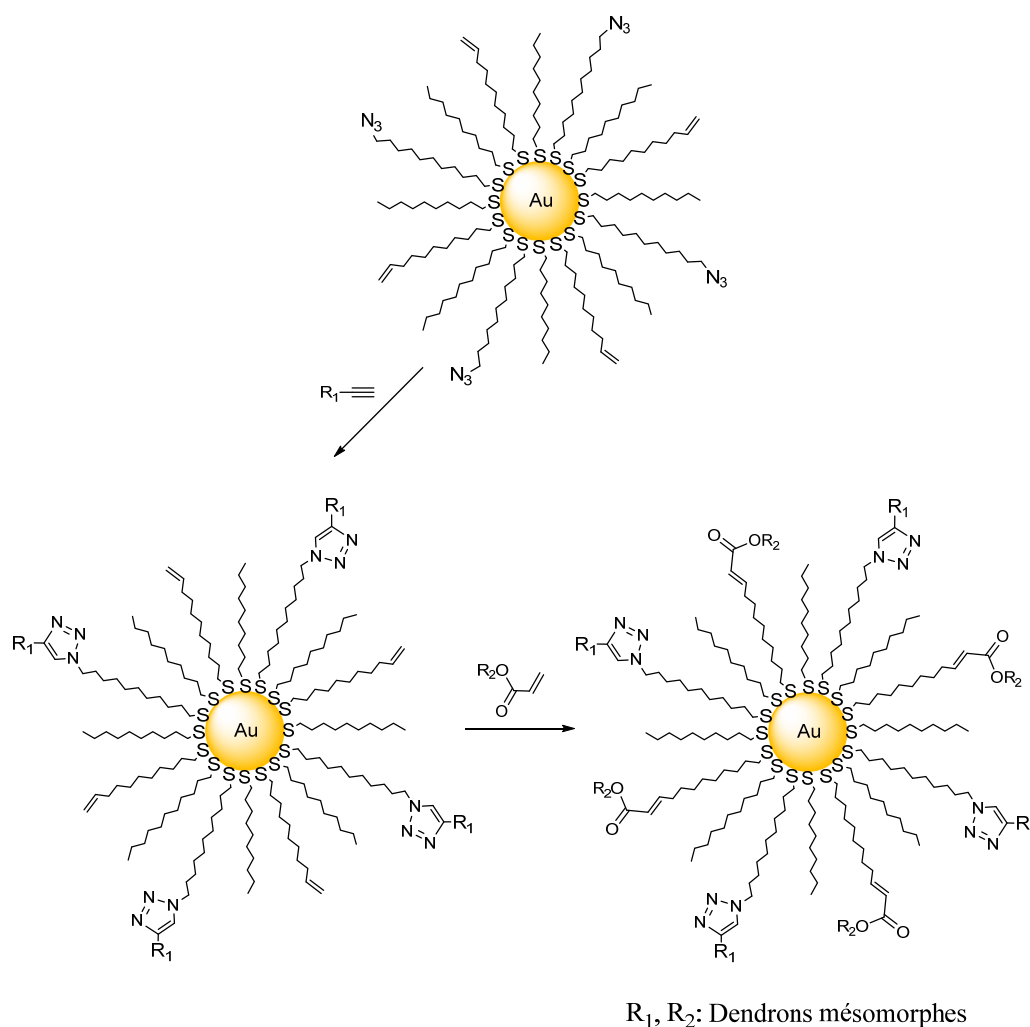
Synthèse et caractérisation de AuNPs  
liquides-cristallines par combinaison des  
réactions de chimie click et de  
métathèse croisée d'oléfines



## 5.1. Introduction

Le succès obtenu avec les réactions de chimie click et de métathèse croisée d'oléfines nous encourage à développer une nouvelle stratégie pour obtenir des AuNPs liquides-cristallines. La combinaison de ces deux méthodes de synthèse permettra de greffer sur des AuNPs deux types de dendrons. Le rapport de chaque dendron peut être varié pour mieux comprendre la relation entre la structure des dendrons et l'organisation supramoléculaire des AuNPs.

Il s'agit, pour cet objectif, de la préparation de AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques. Ensuite, différents dendrons seront greffés sur les AuNPs *via* les deux réactions: la chimie click puis la métathèse croisée d'oléfines (Figure 5.1).

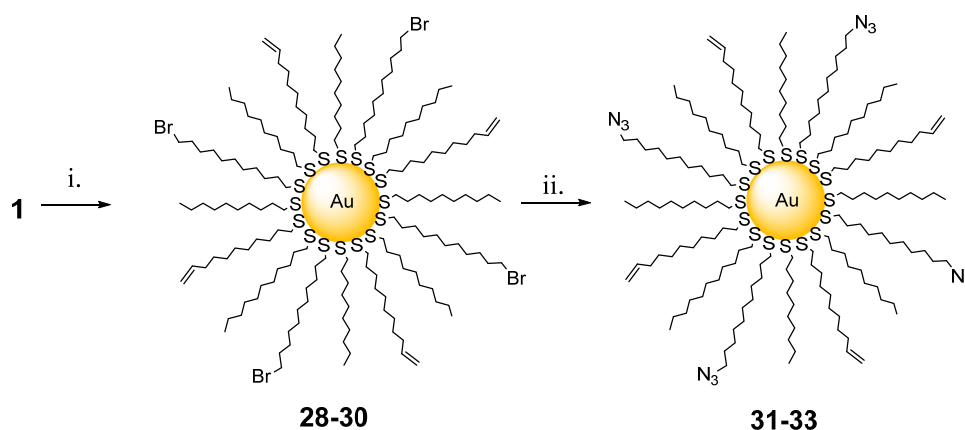


**Figure 5.1.** Stratégie de greffage de dendrons par la combinaison de la chimie click et de la réaction de métathèse croisée d'oléfines

## 5.2. Synthèse et caractérisation

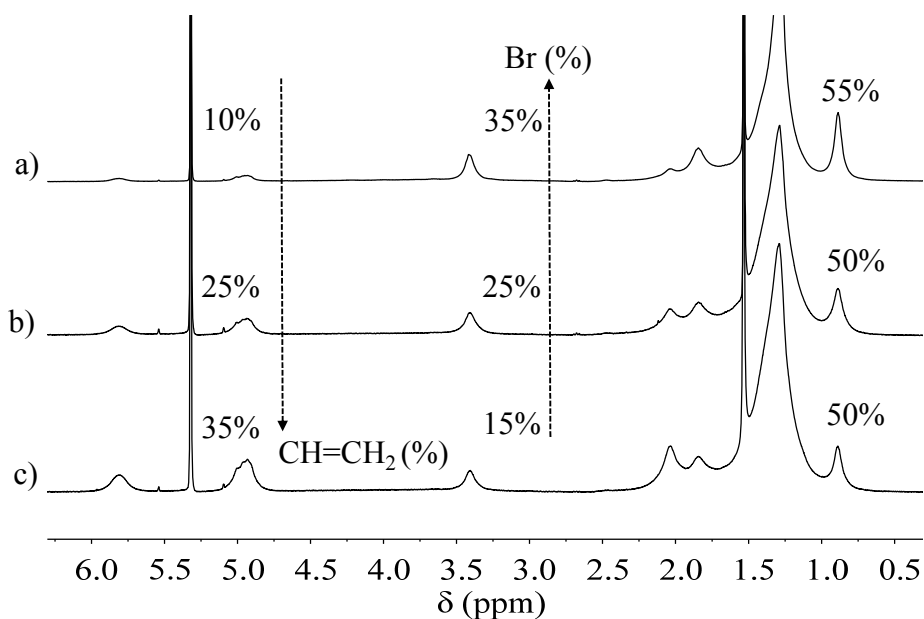
### 5.2.1. AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques

La synthèse des AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques est effectuée en deux étapes (Schéma 5.1). Dans la première étape, le décanethiol est échangé par un mélange de deux ligands, le 11-bromo-undécane-1-thiol (**2**) et le 10-undécène-1-thiol (**14**) avec un rapport variable (2:1; 1:1 ou 1:2), pour donner les AuNPs **28-30** avec un rendement massique de 80-90%. Ensuite, les bromures de ces AuNPs sont convertis en azotures avec  $\text{NaN}_3$  dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$  (1:1). Les AuNPs **31-33** sont obtenues avec un rendement massique de 50-65%. Les AuNPs **28-33** ont été purifiées par microfiltration (précipitation dans l'éthanol et filtration sur membrane en cellulose régénérée de 0,2  $\mu\text{m}$ ).



**Schéma 5.1.** Synthèse de AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques. Réactifs et conditions: (i) **2** et **14**, *n*-heptane, t.a., 3 j; (ii)  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$  (1:1), t.a., 2 j.

Les structures des AuNPs **28-33** sont caractérisées par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H. Sur les spectres des AuNPs **28-30**, les signaux correspondants aux protons des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Br}$  sont observés à 0,88 et 3,41 ppm, respectivement, alors que les signaux des protons oléfiniques sont observés à 5,83 ppm et 4,96 ppm (Figure 5.2). Les intégrales nous permettent d'estimer le rapport des ligands (Tableau 5.1). Les résultats montrent que le taux de recouvrement des ligands sur les AuNPs peut être contrôlé en variant le rapport des ligands de départ.



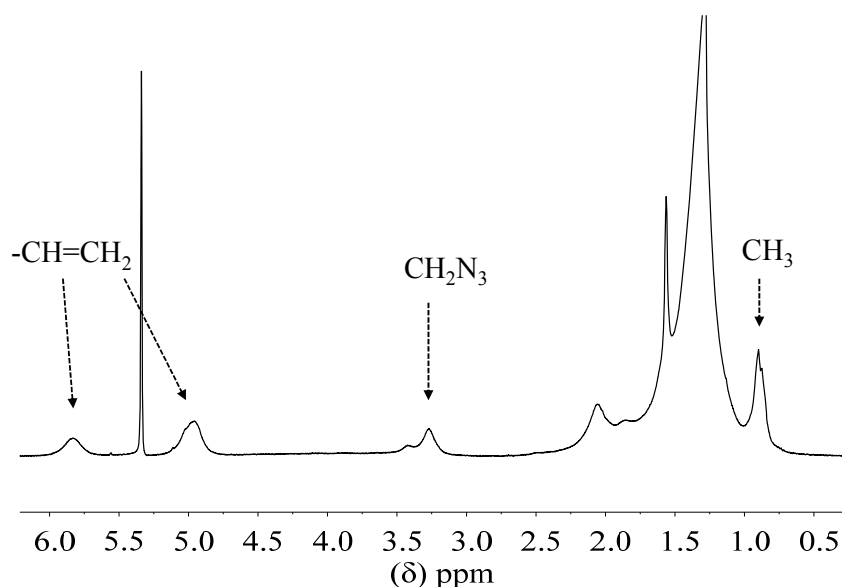
**Figure 5.2.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H mesurés dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de: a) AuNPs **28**, b) AuNPs **29** et c) AuNPs **30**

**Tableau 5.1.** Pourcentages des ligands sur AuNPs **28-30**<sup>a</sup>

AuNPs	Rapport entre les ligands <b>2</b> et <b>14</b> au départ	% Br	% CH=CH <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub>
<b>28</b>	2:1	35	10	55
<b>29</b>	1:1	25	25	50
<b>30</b>	1:2	15	35	50

<sup>a</sup> Pourcentages calculés à partir des spectres RMN-<sup>1</sup>H

Concernant la conversion du bromure en azoture, nous observons dans les spectres des AuNPs **31-33** le signal du proton CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> à 3,34 ppm. Il faut noter que cette conversion n'est pas totale car nous observons encore un petit signal à 3,41 ppm dû au bromure (Figure 5.3). En nous basant sur les intégrales, le taux de ligand bromure est estimé à environ 5% (Tableau 5.2). Toutefois, la présence des bromures n'est pas un obstacle pour les réactions de greffage suivantes.



**Figure 5.3.** Spectres RMN- $^1\text{H}$  mesurés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de AuNPs **32**

**Tableau 5.2.** Pourcentages des ligands sur AuNPs **31-33**<sup>a</sup>

AuNPs	% $\text{N}_3$	% Br	% $\text{CH}=\text{CH}_2$	% $\text{CH}_3$
<b>31</b>	30	5	10	55
<b>32</b>	20	5	25	50
<b>33</b>	10	5	35	50

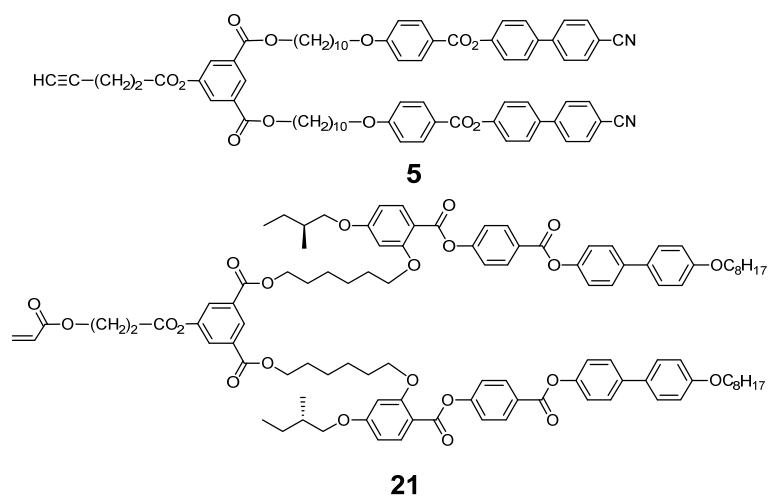
<sup>a</sup> Pourcentages calculés à partir des spectres RMN- $^1\text{H}$

L'étape de conversion du bromure en azoture pour les AuNPs **28-30**, en utilisant l'azoture de sodium, est une étape critique qui demande beaucoup d'attention. En effet, une explosion s'est passée une fois dans notre laboratoire lors de la concentration d'une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contenant des AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques. Le nombre important d'azotures est la raison possible de l'explosion. De plus, la présence d'or métallique peut catalyser des réactions secondaires non désirées, par exemple la polymérisation des oléfines ou l'oxydoréduction des azotures. Nous avons donc décidé d'arrêter cette stratégie. Dans la partie suivante nous allons présenter quelques résultats obtenus avant l'explosion.

### 5.2.2. Dendrons mésomorphes

Deux dendrons mésomorphes ont été choisis pour fonctionnaliser les AuNPs: un dendron alcyne à base de poly(arylester) de cyanobiphényle (**5**) et un dendron oléfinique à base de poly(arylester) d'octyloxybiphényle methylbutoxy (**21**). Les synthèses et les caractérisations des

deux dendrons sont déjà mentionnées dans les chapitres III et IV. Leurs structures sont représentées dans la figure 5.4.

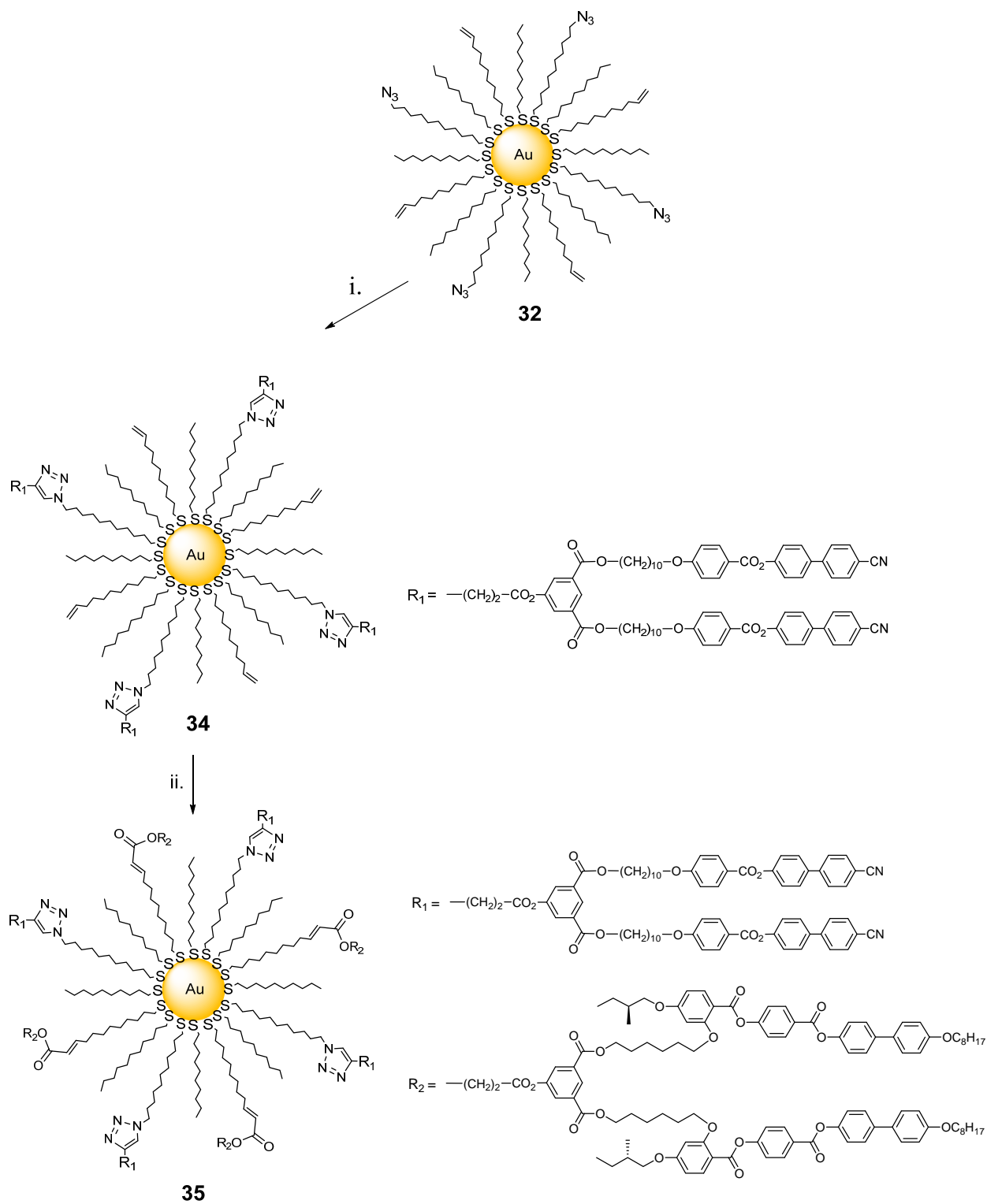


**Figure 5.4.** Structures des dendrons mésomorphes utilisés pour la conception des AuNPs liquides-cristallines

### 5.2.3. Greffage des dendrons sur les AuNPs

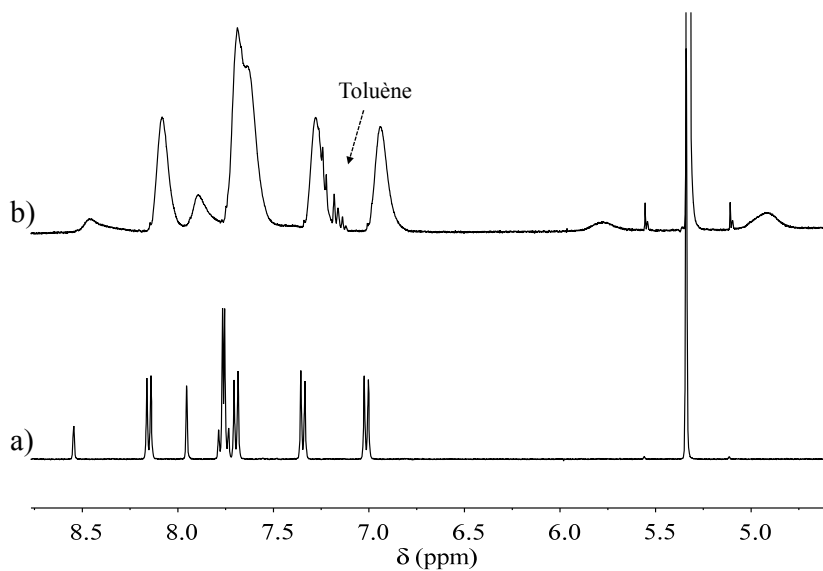
Une question importante s'est posée lors du greffage: quel outil de synthèse entre la chimie click et la métathèse, sera appliqué en premier ? En effet, la présence de la double liaison C=C n'influence pas la réaction click entre un azoture et un alcyne. En revanche, la fonction azoture peut réagir avec le groupement PCy<sub>3</sub> du catalyseur de Grubbs lors de la réaction de métathèse. Nous avons donc décidé de fonctionnaliser les AuNPs par la chimie click, d'abord, suivie de la réaction de métathèse croisée d'oléfines.

Les AuNPs **32** dont le rapport entre les groupements azotures et oléfiniques est d'environ 1:1 ont été choisies. La synthèse des AuNPs dendronisées **35** est présentée dans le schéma 5.2. Dans la première étape, les AuNPs **32** réagissent avec le dendron alcyne **5** en présence de CuSO<sub>4</sub> et d'ascorbate de sodium, dans un mélange THF/eau (4:1). La purification par ultrafiltration (membrane 30 kDa, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a donné les AuNPs **34** avec un rendement massique de 55%. Ensuite, en présence du catalyseur de Grubbs II, les AuNPs **34** réagissent avec le dendron oléfinique **21** pour arriver aux AuNPs **35**. Malheureusement, la totalité des AuNPs **35** a précipité au fond du ballon après la réaction de métathèse croisée. Par conséquent, nous n'avons pas pu purifier et caractériser ces AuNPs par les méthodes disponibles au laboratoire.



**Schéma 5.2.** Synthèse des AuNPs dendronisées par combinaison de la chimie click et de la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions: (i) **5**, CuSO<sub>4</sub>, ascorbate de sodium, THF/H<sub>2</sub>O (4:1), 30 °C, 3 j, Ar. (ii) **21**, catalyseur de Grubbs II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 16 h, Ar.

La structure des AuNPs **34** est confirmée par spectroscopie RMN- $^1\text{H}$ . Tous les signaux des protons sont larges, ce qui confirme le succès du greffage du dendron **5** sur les AuNPs **32**. Les signaux des protons aromatiques du dendron **5** sont observés de 6,7 à 8,6 ppm, alors que les signaux des protons oléfiniques sont observés à 5,83 et 4,96 ppm (Figure 5.5.b). En nous basant sur les intégrales, le taux de ligands est estimé à 25% d'oléfines et à 20% de dendrons greffés.



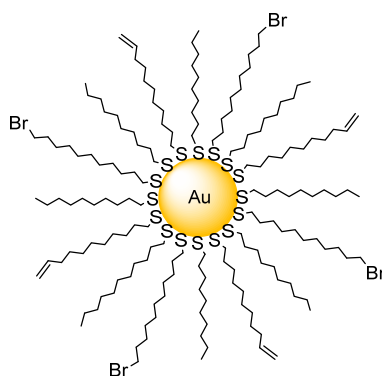
**Figure 5.5.** Spectres RMN- $^1\text{H}$  mesurés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de: a) dendron **5** et b) AuNPs **34**

### **5.3. Conclusions**

Ce travail a suscité beaucoup de difficultés, en particulier à cause des risques d'explosion pour la préparation des AuNPs fonctionnalisées par des groupements azotures et oléfiniques. Nous sommes pourtant convaincus que la combinaison de ces deux méthodes de synthèse, la chimie click et la réaction de métathèse croisée d'oléfines, reste une voie intéressante à exploiter pour la conception de matériaux liquides-cristallins.

## 5.4. Partie expérimentale

### AuNPs 28-30



28-30

**Procédure générale pour la réaction d'échange des ligands:** Une solution de AuNPs **1** et d'un mélange des ligands **2** et **14** dans du *n*-heptane (20 ml) est agitée à température ambiante pendant 3 jours, sous argon. Le solvant est évaporé jusqu'à 3 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2  $\mu$ m) et récupérées par dissolution dans une solution de *n*-heptane/acétone 1:1 à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **28-30** sont obtenues.

#### AuNPs 28

Les AuNPs **28** sont préparées à partir des AuNPs **1** (180 mg; 0,25 mmol de décanethiol), du ligand **2** (135 mg; 0,50 mmol) et du ligand **14** (46,4 mg; 0,25 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **28** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (160 mg; rendement massique: 89%). RMN-<sup>1</sup>H ( $\delta$  en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,81 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,93 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,40 (br, CH<sub>2</sub>Br); 2,06 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,85 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); 1,29 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,91 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 35% CH<sub>2</sub>Br; 10% CH=CH<sub>2</sub> et 55% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

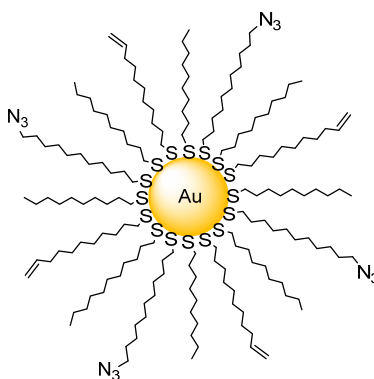
#### AuNPs 29

Les AuNPs **29** sont préparées à partir des AuNPs **1** (180 mg; 0,250 mmol de décanethiol), du ligand **2** (101 mg; 0,375 mmol) et du ligand **14** (69,6 mg; 0,375 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **28** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (159,0 mg; rendement massique: 88%). RMN-<sup>1</sup>H ( $\delta$  en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,81 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,93 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,41 (br, CH<sub>2</sub>Br); 2,04 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,84 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); 1,30 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 25% CH<sub>2</sub>Br ; 25% CH=CH<sub>2</sub> et 50% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

### AuNPs **30**

Les AuNPs **30** sont préparées à partir des AuNPs **1** (180 mg; 0,25 mmol de décanethiol), du ligand **2** (67,5 mg; 0,25 mmol) et du ligand **14** (92,8 mg; 0,50 mmol) selon le protocole général. Les AuNPs **30** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (155 mg; rendement massique: 86%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,81 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 5,01 et 4,94 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,41 (br, CH<sub>2</sub>Br); 2,04 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,84 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); 1,30 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,89 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 35% CH<sub>2</sub>Br ; 15% CH=CH<sub>2</sub> et 50% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

### AuNPs **31-33**



**31-33**

**Procédure générale:** A une solution de AuNPs **28-30** (140 mg) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) est ajoutée une solution de NaN<sub>3</sub> (0,25M) dans du DMSO (15 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 jours sous argon, puis de l'eau est ajoutée et la phase organique est récupérée. Le solvant est évaporé jusqu'à 3 ml. Les AuNPs sont précipitées dans l'EtOH, filtrées sur membrane en cellulose régénérée (0,2 μm) et récupérées par dissolution dans une solution de *n*-heptane/acétone 1:1 à travers la membrane. Après évaporation du solvant, les AuNPs **31-33** sont obtenues.

### AuNPs **31**

Les AuNPs **31** sont préparées à partir des AuNPs **28** selon le protocole général. Les AuNPs **31** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (70 mg; rendement massique: 50%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,83 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,95 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,42 (br, CH<sub>2</sub>Br); 3,27 (br, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 2,06 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,85 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 1,28 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,9 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 30% CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; 5% CH<sub>2</sub>Br; 10% CH=CH<sub>2</sub> et 55% de décanethiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

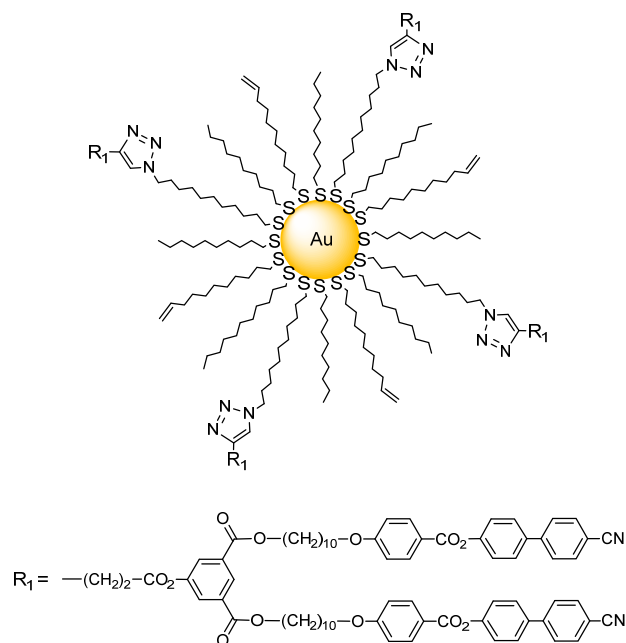
### AuNPs 32

Les AuNPs **32** sont préparées à partir des AuNPs **29** selon le protocole général. Les AuNPs **33** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (82 mg; rendement massique: 59%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,83 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,95 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,42 (br, CH<sub>2</sub>Br); 3,27 (br, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 2,06 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,85 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 1,28 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,9 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 20% CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; 5% CH<sub>2</sub>Br; 25% CH=CH<sub>2</sub> et 50% de décane-thiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

### AuNPs 33

Les AuNPs **33** sont préparées à partir des AuNPs **30** selon le protocole général. Les AuNPs **33** sont obtenues sous la forme d'un solide brun (69 mg; rendement massique: 50%). RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): 5,83 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 4,95 (br, CH=CH<sub>2</sub>); 3,42 (br, CH<sub>2</sub>Br); 3,27 (br, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 2,06 (br, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1,85 (br, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 1,28 (br, H<sub>aliph.</sub>); 0,9 (br, CH<sub>3</sub>). Pourcentage des ligands déterminé par RMN-<sup>1</sup>H: 10% CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; 5% CH<sub>2</sub>Br; 35% CH=CH<sub>2</sub> et 50% de décane-thiol. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): bande plasmonique faible à 520 nm.

### AuNPs 34



Une solution de AuNPs **32** (40 mg; 0,015 mmol de groupement azoture) est préparée dans du THF (4 ml), puis le dendron **5** (52,6 mg; 0,045 mmol) est ajouté. A cette solution est ajoutée une solution aqueuse (1 ml) de CuSO<sub>4</sub> (14,4 mg; 0,09 mmol) et d'ascorbate de sodium (35,6 mg; 0,018 mmol) refroidie à 0°C. Le mélange est agité sous argon à 30°C pendant 3 jours. Le THF

est évaporé et le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée avec une solution de  $\text{NH}_3$  (1 M), puis à l'eau. Les AuNPs sont ensuite purifiées par ultrafiltration (membrane 30 kDa,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) afin d'éliminer l'excès d'alcyne libre. Après évaporation du solvant, les AuNPs **34** pures sont obtenues sous la forme d'un solide brun avec rendement massique de 55% (22 mg). RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): 8,47 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 8,09 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,91 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,29 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 7,24-7,12 (m,  $\text{H}_{\text{arom.}}$  de solvant toluène); 6,94 (br,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 5,83 (br,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4,95 (br,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4,28 (br,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$  et  $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$ ); 3,99 (br,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,03 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$ ); 3,67 (m,  $\text{CH}_2$  (2,5) de solvant THF); 3,42 (br,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 2,99 (br,  $\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$ ); 2,33 (s,  $\text{CH}_3$  de solvant toluène); 2,04 (br,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ); 1,80 (m,  $\text{CH}_2$  (3,4) de solvant THF); 1,75 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ); 1,57-1,30 (br,  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ); 0,88 (br,  $\text{CH}_3$ ). Pourcentage des ligands déterminé par RMN- $^1\text{H}$ : 20% de dendron **5**; 5%  $\text{CH}_2\text{Br}$ ; 25%  $\text{CH}=\text{CH}_2$  et 50% de décanethiol.

# **Chapitre VI**

## Conclusions et perspectives



## 6.1. Conclusions générales

Nous avons présenté deux outils de synthèse pour la conception de AuNPs liquides-cristallines: la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azoture avec le catalyseur de cuivre(I) (chimie click) et la métathèse croisée d'oléfines. Plusieurs familles de AuNPs mésomorphes ont été synthétisées et caractérisées avec succès.

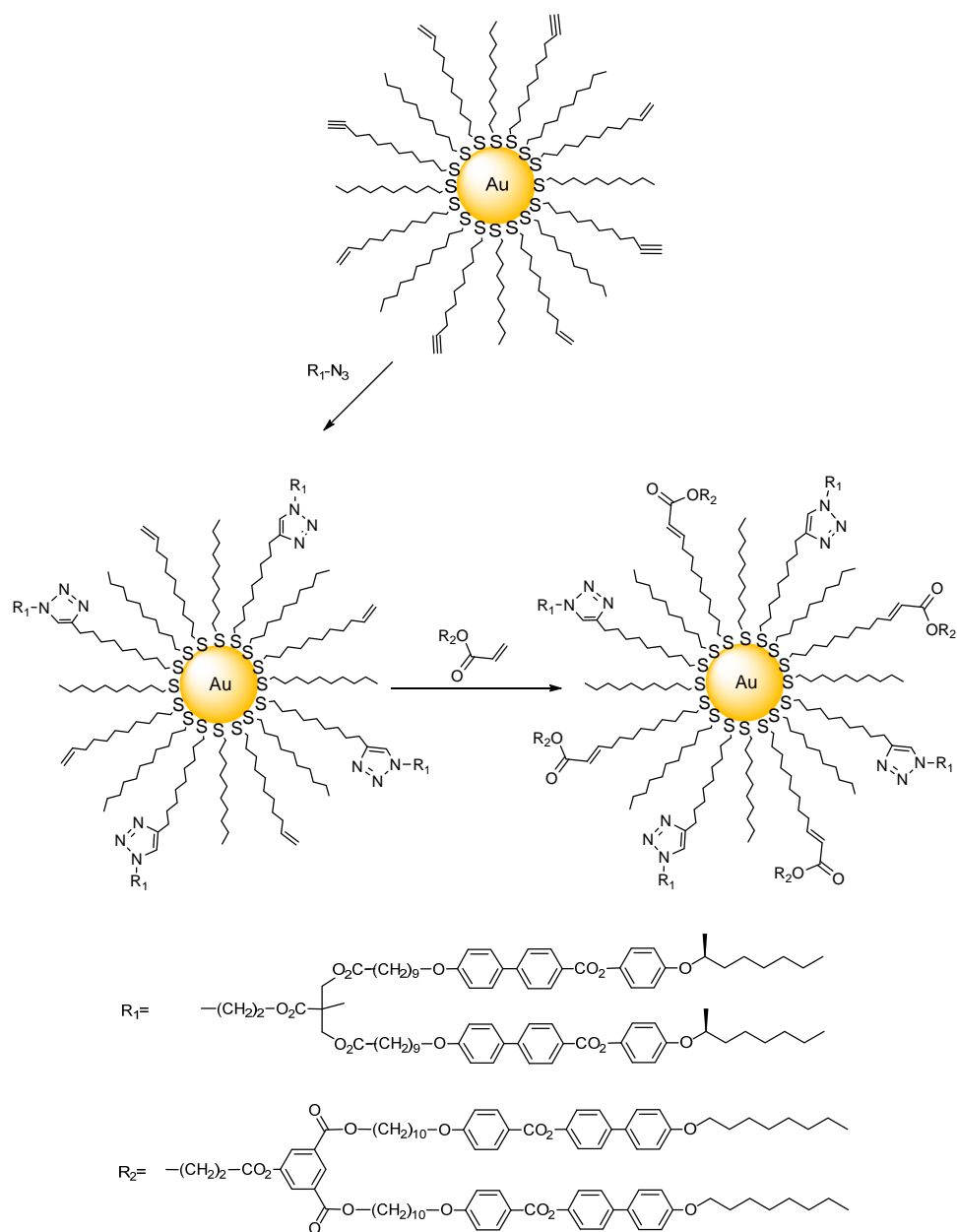
Nous avons rapporté dans la première partie les AuNPs liquides-cristalline contenant du C<sub>60</sub>. Les AuNPs fonctionnalisées par des azotures ont réagi avec les alcynes mésomorphes contenant du C<sub>60</sub> dans les conditions de la chimie click. Le C<sub>60</sub>, avec un taux contrôlé de 0 à 45%, peut être intégré dans une couche organique contenant 45% du dendron poly(arylester) cyanobiphényle et 55% de décanethiols. Une phase lamellaire est observée uniquement pour les AuNPs dendronisées avec un taux de C<sub>60</sub> inférieur à 10%.

Dans la partie suivante, nous avons démontré que la métathèse croisée d'oléfines est aussi un outil efficace et élégant pour le greffage de dendrons poly(arylester) de cyanobiphényle, d'octyloxybiphényle et d'octyloxybiphényle-methylbutoxy sur les AuNPs. Des phases lamellaires ainsi qu'une mésophase non identifiée sont observées pour ces AuNPs. Avec la même réaction, des AuNPs mésomorphes contenant du ferrocène ont été préparées.

La combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée d'oléfines permet de greffer deux types de dendrons mésomorphes sur les AuNPs. Cette approche a suscité beaucoup de difficultés à cause du risque d'explosion. La combinaison de ces deux outils de synthèse reste encore une voie intéressante à exploiter pour la conception de matériaux liquides-cristallins.

## 6.2. Perspectives

A partir de résultats incomplets dans la dernière partie, nous proposons une nouvelle stratégie pour la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée d'oléfines. Les AuNPs fonctionnalisées par des groupements alcynes et oléfiniques sont préparées et utilisées dans ces deux réactions. En effet, l'absence de groupements azotures sur la surface des AuNPs permet d'éviter le risque que nous avons rencontré. La chimie click peut être effectuée en premier pour éviter l'influence des alcynes pour la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Ainsi, d'autres dendrons mésomorphes peuvent être choisis comme un dendron poly(arylester) d'octyloxybiphényle et un dendron chiral (Figure 6.1).[61] Ceci permettra de développer des AuNPs liquides-cristallines organisées dans une phase smectique chirale. Ces matériaux sont intéressants pour leurs propriétés optiques ou optoélectroniques.



**Figure 6.1.** Stratégie de greffage de dendrons mésomorphes par la combinaison de la réaction click et la métathèse croisée d'oléfines

# Références

- [1] <http://www.insp.upmc.fr/webornano>
- [2] Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. *Philos. Trans.* **1857**, 147, 145-181.
- [3] Von Ardenne, M.; Beischer, D. Untersuchung von Metalloxud-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. *Ztschr. Electrochem.* **1940**, 46, 270-277.
- [4] Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Process in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.
- [5] Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature: Phys. Sci.* **1973**, 241, 20-23.
- [6] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [7] Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H.; Raynes, P. *Handbook of Liquid Crystals*; 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [8] Friedel, M. G. Les états Mésomorphes de la Matière. *Annales de Physique* **1922**, 18, 273-474.
- [9] Demus, D. One Hundred Years of Liquid-Crystal Chemistry: Thermotropic Liquid Crystals with Conventional and Unconventional Molecular Structure. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75-110.
- [10] Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [11] Blinov, L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*; Springer, Dordrecht, 2011.
- [12] (a) Qi, H.; Hegmann, T. Formation of Periodic Stripe Patterns in Nematic Liquid Crystals Doped with Functionalized Gold Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4197-4205; (b) Payne, J. C.; Thomas, E. L. Towards an Understanding of Nanoparticle-Chiral Nematic Liquid Crystal Co-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2717-2721; (c) Kumar, P. S.; Pal, S. K.; Kumar, S.; Lakshminarayanan, V. Dispersion of Thiol Stabilized Gold Nanoparticles in Lyotropic Liquid Crystalline Systems. *Langmuir* **2007**, 23, 3445-3449; (d) Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, M. Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, 17, 483-508; (e) Qi, H.;

Kinkead, B.; Hegmann, T. Unprecedented Dual Alignment Mode and Freedericksz Transition in Planar Nematic Liquid Crystal Cells Doped with Gold Nanoclusters. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *8*, 212-221; (f) Qi, H.; Hegmann, T. Multiple Alignment Modes for Nematic Liquid Crystals Doped with Alkylthiol-Capped Gold Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1731-1738; (g) Draper, M.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Gai, P.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Guillon, D.; Goodby, J. W. Self-Assembly and Shape Morphology of Liquid-Crystalline Gold Metamaterials. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1260-1278.

[13] (a) Nealon, G. L.; Greget, R.; Dominguez, C.; Nagy, Z. T.; Guillon, D.; Gallani, J.-L.; Donnio, B. Liquid-Crystalline Nanoparticles: Hybrid Design and Mesophase Structures. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 349-370; (b) Blanc, C.; Coursault, D.; Lacaze, E. Ordering Nano- and Microparticles Assemblies with Liquid Crystals. *Liquid Crystals Reviews* **2013**, *1*, 83-109; (c) Saliba, S.; Mingotaud, C.; Kahn, M. L.; Marty, J.-D. Liquid Crystalline Thermotropic and Lyotropic Nanohybrids. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6641-6661; (d) Kumar, S. Discotic Liquid Crystal-Nanoparticle Hybrid Systems. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e82; (e) Lewandowski, W.; Wójcik, M.; Górecka, E. Metal Nanoparticles with Liquid-Crystalline Ligands: Controlling Nanoparticle Superlattice Structure and Properties. *ChemPhysChem.* **2014**, *15*, 1283-1295.

[14] (a) Rockstuhl, C.; Lederer, F.; Etrich, C.; Pertsch, T.; Scharf, T. Design of an Artificial Three-Dimensional Composite Metamaterial with Magnetic Resonances in the Visible Range of the Electromagnetic Spectrum. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 017401; (b) Rockstuhl, C.; Scharf, T. A Metamaterial based on Coupled Metallic Nanoparticles and its Band-gap Property. *J. Microsc.* **2008**, *229*, 281-286.

[15]. Kanayama, N.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A.; Ikeda, T. Distinct Thermodynamic Behaviour of a Mesomorphic Gold Nanoparticle Covered with a Liquid-Crystalline Compound. *Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2640-2641.

[16] In, I.; Jun, Y.-W.; Kim, Y. J.; Kim, S. Y. Spontaneous One Dimensional Arrangement of Spherical Au Nanoparticles with Liquid Crystal Ligands. *Chem. Commun.* **2005**, *6*, 800-801.

[17] Hostetler, M. J.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules. *Langmuir* **1999**, *15*, 3782-3789.

[18] (a) Cseh, L.; Mehl, G. H. The Design and Investigation of Room Temperature Thermotropic Nematic Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13376-13377; (b) Cseh, L.; Mehl, G. H. Structure-Property Relationships in Nematic Gold Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 311-315.

- [19] Wojcik, M.; Lewandowski, W.; Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Borysiuk, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. Liquid-Crystalline Phases Made of Gold Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5167-5169.
- [20] Donnio, B.; García-Vázquez, P.; Gallani, J. L.; Guillon, D.; Terazzi, E. Dendronized Ferromagnetic Gold Nanoparticles Self-Organized in a Thermotropic Cubic Phase. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3534-3539.
- [21] Kanie, K.; Matsubara, M.; Zeng, X.; Liu, F.; Ungar, G.; Nakamura, H.; Muramatsu, A. Simple Cubic Packing of Gold Nanoparticles through Rational Design of Their Dendrimeric Corona. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 808-811.
- [22] Yu, C. H.; Schubert, C. P. J.; Welch, C.; Tang, B. J.; Tamba, M. G.; Mehl, G. H. Design, Synthesis, and Characterization of Mesogenic Amine-Capped Nematic Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Plasmonic Resonances. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5076-5079.
- [23] Mischler, S.; Guerra, S.; Deschenaux, R. Design of Liquid-Crystalline Gold Nanoparticles by Click Chemistry. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2183-2185.
- [24] Schratte, P. In *Protein Purification Protocols*, Cutler, P., Ed. Humana Press: 2004; Vol. 244, pp 101-116.
- [25] (a) Wojcik, M.; Kolpaczynska, M.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Gorecka, E., Multidimensional Structures Made by Gold Nanoparticles with Shape-Adaptive Grafting Layers. *Soft Matter* **2010**, 6, 5397-5400; (b) Wójcik, M.; Gora, M.; Mieczkowski, J.; Romiszewski, J.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. Temperature-Controlled Liquid Crystalline Polymorphism of Gold Nanoparticles. *Soft Matter* **2011**, 7, 10561-10564; (c) Wolska, J. M.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Gorecka, E., Gold Nanoparticles with Flexible Mesogenic Grafting Layers. *Soft Matter* **2013**, 9, 3005-3008.
- [26] Wójcik, M.; Olesińska, M.; Sawczyk, M.; Mieczkowski, J.; Górecka, E. Controlling the Spatial Organization of Liquid Crystalline Nanoparticles by Composition of the Organic Grafting Layer. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 10082-10088.
- [27] (a) Crisanti, A.; Leuzzi, L. Stable Solution of the Simplest Spin Model for Inverse Freezing. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 87201; (b) Terzis, A. F.; Vanakaras, A. G.; Photinos, D. J. Conformational Phase Transitions and Re-Entrance Phenomena in Dendromesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 352, 265-274.

- [28] Shen, Z.; Yamada, M.; Miyake, M. Control of Stripelike and Hexagonal Self-Assembly of Gold Nanoparticles by the Tuning of Interactions between Triphenylene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14271-14280.
- [29] (a) Mang, X.; Zeng, X.; Tang, B.; Liu, F.; Ungar, G.; Zhang, R.; Cseh, L.; Mehl, G. H. Control of Anisotropic Self-Assembly of Gold Nanoparticles Coated with Mesogens. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11101-11106; (b) Zeng, X.; Liu, F.; Fowler, A. G.; Ungar, G.; Cseh, L.; Mehl, G. H.; Macdonald, J. E. Ordered Gold Nanoarrays: 3D Ordered Gold Strings by Coating Nanoparticles with Mesogens. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1746-1750.
- [30] Cseh, L.; Mang, X.; Zeng, X.; Liu, F.; Mehl, G. H.; Ungar, G.; Siligardi, G. Helically Twisted Chiral Arrays of Gold Nanoparticles Coated with a Cholesterol Mesogen. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12736-12739.
- [31] Kolb, H.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [32] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599.
- [33] Lowe, A. B. Thiol-ene "Click" Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis: a First Update. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 4820-4870.
- [34] Lowe, A. B. Thiol-yne 'Click'/Coupling Chemistry and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis and Modification. *Polymer* **2014**, 55, 5517-5549.
- [35] Tasdelen, M. A. Diels-Alder "Click" Reactions: Recent Applications in Polymer and Material Science. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2133-2145.
- [36] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210-216.
- [37] Meldal, M.; Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952-3015.
- [38] (a) O'Reilly, R. K.; Joralemon, M. J.; Wooley, K. L.; Hawker, C. Functionalization of Micelles and Shell Cross-linked Nanoparticles Using Click Chemistry. *J. Chem. Mater.* **2005**, 17, 5976-5988; (b) Rodionov, V. G.; Gao, H.; Scroggins, S.; Unruh, D. A.; Avestro, A.-J.; Fréchet, J. M. Easy Access to a Family of Polymer Catalysts from Modular Star Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2570-2572; (c) Rapakousiou, A. D.; Deraedt, C.; Gu, H.; Salmon, L.;

Belin, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. Mixed-Valent Click Intertwined Polymer Units Containing Biferrocenium Chloride Side Chains Form Nanosnakes that Encapsulate Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13995-13998; (d) Hua, C.; Peng, S.-M.; Dong, C.-M. Synthesis and Characterization of Linear-Dendron-like Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene oxide) Copolymers via the Combination of Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry. *Macromolecules* **2008**, 41, 6686-6695.

[39] a) Guerra, S. La Chimie Click au Service des Cristaux Liquides: du Concept à l'Application. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland, 2012; b) Guerra, S.; Nguyen, T. L. A.; Furrer, J.; Nierengarten, J.-F.; Barbera, J.; Deschenaux, R. Liquid-Crystalline Dendrimers Designed by Click Chemistry *Macromolecules*, DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00432.

[40] Guerra, S.; Iehl, J.; Holler, M.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Partridge, B. E.; Zhang, S.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F.; Percec, V. Self-Organisation of Dodeca-Dendronized Fullerene into Supramolecular Discs and Helical Columns Containing a Nanowire-Like Core. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3393-3401.

[41] Zhou, Q.-H.; Zheng, J.-K.; Shen, Z.; Fan, X.-H.; Chen, X.-F.; Zhou, Q.-F. Synthesis and Hierarchical Self-Assembly of Rod-Rod Block Copolymers via Click Chemistry between Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers and Helical Polypeptides. *Macromolecules* **2010**, 43, 5637-5646.

[42] Mischler, S. La Chimie Click pour la Conception de Nanoparticules d'Or Liquides-Cristallines. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland, 2012.

[43] Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740-3747.

[44] (a) Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760-3765; (b) Schrock, R. R. Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748-3759.

[45] Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH, Weinheim 2003

[46] Hérisson, P. J.-L.; Chauvin, Y. Catalyse de Transformation des Oléfines par les Complexes du Tungstène. II. Télomérisation des Oléfines Cycliques en Présence d'Oléfines Acycliques. *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, 141, 161-176.

- [47] (a) Fujimura, O.; Fu, G. C.; Grubbs, R. H. The Synthesis of Cyclic Enol Ethers via Molybdenum Alkylidene-Catalyzed Ring-Closing. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4029-4031; (b) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. Synthesis and Applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}_3)_2$ : The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100-110.
- [48] Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886.
- [49] (a) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. The Development of  $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CHR}$  Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29; (b) Grubbs, R. H. Olefin metathesis. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117.
- [50] Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791-799.
- [51] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168-8179.
- [52] Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. Improved Ruthenium Catalysts for Z-Selective Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 693-699.
- [53] Flook, M. F.; Jiang, A. J.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. Z-Selective Olefin Metathesis Processes Catalyzed by a Molybdenum Hexaisopropylterphenoxide Monopyrrolide Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7962-7963.
- [54] Chatterjee, A. K.; Choi, T.-L.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. A General Model for Selectivity in Olefin Cross Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11360-11370.
- [55] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Metathesis Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4490-4527.
- [56] Ornelas, C.; Méry, D.; Cloutet, E.; Aranzaes, J. R.; Astruc, D. Cross Olefin Metathesis for the Selective Functionalization, Ferrocenylation, and Solubilization in Water of Olefin-Terminated Dendrimers, Polymers, and Gold Nanoparticles and for a Divergent Dendrimer Construction. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1495-1506.
- [57] (a) Gorodetskaya, I. A.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. Hyperbranched Macromolecules via Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12672-12673; (b) Gorodetskaya, I. A.;

Gorodetsky, A. A.; Vinogradova, E. V.; Grubbs, R. H. Functionalized Hyperbranched Polymers via Olefin Metathesis. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2895-2898.

[58] Lee, J. K.; Lee, K.-B.; Kim, D. J.; Choi, I. S. Reactivity of Vinyl-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold: Olefin Cross-Metathesis Reactions. *Langmuir* **2003**, *19*, 8141-8143.

[59] Trinh, T. M. N.; Nguyen, T. T.; Kopp, C.; Pieper, P.; Russo, V.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Nguyen, T. L. A.; Deschenaux, R. Olefin Cross-Metathesis: a Versatile Synthetic Reaction for the Design of *Janus* Liquid Crystals. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *27*, 6005-6010.

[60] Russo, V. La Conception de Bis-Fullerènes par Métathèse Croisée d'Oléfines. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland, 2015.

[61] Busson, P; Ihre, H; Hult, A. Synthesis of a Novel Dendritic Liquid Crystalline Polymer Showing a Ferroelectric SmC\* Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070-0971.

# Abréviations

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
$\delta$	Déplacement chimique
$\nu$	Fréquence de vibration
$\Delta H$	Différence d'enthalpie
Aliph.	Aliphatique
AcOEt	Acétate d'éthyle
Anal.	Analyse élémentaire
aq.	Solution aqueuse
Arom.	Aromatique
AuNPs	Nanoparticules d'or
Calc.	Calculé
C <sub>60</sub>	Fullerène
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col <sub>r</sub>	Phase colonnaire rectangulaire
Col <sub>h</sub>	Phase colonnaire hexagonale
Cr	Solide ou solide semi-cristallin
CuAAC	La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen avec le catalyseur de cuivre (I) entre un azoture et un alcyne
Cub	Phase cubique
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
Déc.	Décomposition
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EDC	<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
ESI	Electro-spray ionisation
Et <sub>2</sub> O	Ether diéthylique
EtOH	Ethanol
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
j	Jour
kDa	Kilodalton

M	Phase non-identifiée
MALDI	Désorption- ionisation assistée par matrice
MeOH	Méthanol
min.	Minute
MS	Spectrométrie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
NaAsc	Ascorbate de sodium
NaBH <sub>4</sub>	Borohydrure de sodium
<i>p</i> -TsOH	Acide para-toluène sulfonique
PBLG	Poly ( $\gamma$ -benzyle-L-glutamate)
PMDETA	Pentaméthyl-diéthylène-triamine
PMPCS	Poly(2,5-bis [(4-méthoxyphényle)-oxycarbonyl] styrène)
POM	Microscope optique à lumière polarisée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Sm	Phase smectique
SmA	Phase smectique A
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TEM	Microscopie à transmission électronique
T <sub>g</sub>	Transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TOAB	Bromure de tétraoctylammonium
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
XRD	Diffraction de rayons-x



# Annexes



## **Annexe I: Techniques**

### ***Chromatographie sur couche mince (CCM)***

Les CCM sont effectuées au moyen de couche mince (0,2 mm) avec du gel de silice 60F<sub>254</sub> sur des feuilles d'aluminium.

### ***Chromatographie sur colonne de silice (CC)***

Les colonnes sont effectuées avec différents gels de silice *Brunschwig* 63-200 µm pour le grain le plus épais et 32-63 µm pour le grain le plus fin. Toutes les colonnes sont réalisées à pression ambiante. L'éluant et les proportions du mélange utilisé sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale. Pour les produits qui ne sont pas UV actifs, le révélateur (1g KMnO<sub>4</sub>, 1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100 ml H<sub>2</sub>O) est utilisé.

### ***Microfiltration (MF)***

Les purifications par microfiltration sont effectuées au moyen d'un système *Supelco*<sup>®</sup> *Mobile Phase Filtration Apparatus 2* et de membrane filtrante en cellulose régénérée (0,2 µm).

### ***Ultrafiltration (UF)***

Les purifications par ultrafiltration sont effectuées au moyen d'un système *Millipore Solvent-Resistant Stirred Cells* et de membranes en cellulose régénérée (76 mm, 30 kDa). Un flux d'azote de 0.6 bar est utilisé.

### ***Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)***

Les mesures RMN-<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont effectuées avec un spectromètre *Brüker AMX-400* (400MHz) ou un *Brüker Advance-400*. Les solvants deutérés sont pris comme standards internes: CDCl<sub>3</sub> (δ = 7,26), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ = 5,32). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, m = multiplet, br. s = large singulet. Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel *MestReNova*.

### ***Spectrométrie de masse (MS)***

Les analyses de masse sont effectuées à l'Université de Fribourg sur un spectromètre *Brüker FTMS 4,7T BioAPEX II* pour l'ionisation electro-spray (ESI) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI (+)) et à l'Université de Neuchâtel avec un spectromètre *LCQ-IT Finnigan* pour l'ionisation electro-spray (ESI).

### ***Analyse élémentaire (AE)***

Les analyses élémentaires sont effectuées par Mikroelementar-analytisches Laboratorium de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich.

### ***Spectroscopie infrarouge (IR)***

Les mesures IR sont effectuées avec un spectromètre *Perkin Elmer FT-IR 1720 X* en mode transmission. Les échantillons sont sous forme d'une pastille de KBr. Les spectres sont enregistrés et traités par le logiciel *Spectrum*.

### ***Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)***

Les mesures UV-Vis sont effectuées avec un spectromètre *Perkin Elmer Lambda 25* en utilisant des cuves en quartz (1 cm) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### ***Microscopie à transmission électronique (TEM)***

Les analyses par TEM sont effectuées au CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique) avec un microscope électronique *Philips C200*. Les images obtenues sont traitées par le logiciel *Image J*. Les échantillons sont préparés par dépôt de deux à trois gouttes d'une solution diluée d'AuNPs (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sur la grille du microscope (300-mesh carbon coated copper grid).

### ***Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)***

Les analyses par DSC sont effectuées dans une cellule de mesures *Mettler DSC1 Star<sup>e</sup>* system. Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 µl sous un flux d'azote. Une mesure consiste en trois cycles de chauffages et de refroidissements à la vitesse de 10 °C/min. Les données sont traitées par le logiciel *STAR<sup>e</sup>*. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par intégration des pics.

### ***Microscopie à lumière polarisée (POM)***

Les observations sont réalisées par un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 commandée par un boîtier Linkam 93. Les photos sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z puis enregistrées par le logiciel AxioVision Rel. 4.8 ou Zen 2011.

### ***Thermogravimétrie (TG)***

Les mesures de TG sont effectuées au moyen d'une balance thermique *Mettler TG50* et d'un contrôleur de température *Mettler TG10A/TC15*. Les échantillons sont analysés dans des creusets d'oxyde d'aluminium de 70  $\mu$ l sous un flux d'azote. Les vitesses de chauffage sont de 20 °C/min. Les données sont traitées par le logiciel *STAR<sup>e</sup>*. Les températures de dégradation sont déterminées par la méthode des tangentes (onset).

## Annexe II: Réactifs, gaz et solvants

**Tableau II.1.** Réactifs

Substance (formule chimique)	Qualité	Provenance
1-décanethiol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	puriss.	Fluka
2-hydroxyéthyl acrylate $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$	96%	Aldrich
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$	$\geq 98\%$	Fluka
11-Bromo-1-undécène $\text{Br}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	95%	Aldrich
Acide 2-carboxyéthyl acrylate $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	$\geq 99\%$	Fluka
Acide ferrocène carboxylique $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$	97%	Aldrich
Acide tétrachloroaurique trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Aldrich
Acide thioacétique $\text{CH}_3\text{COSH}$	96 %	Aldrich
Azoture de sodium $\text{NaN}_3$	>98%	Fluka
Bromure de tétraoctylammonium (TOAB) $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	98%	Aldrich
Hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$	>97%	Carlo Erba
Fullerène $\text{C}_{60}$	$\geq 99,9\%$	MER Corp
Catalyseur de Grubbs II $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$	-	Aldrich
<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide (EDC) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$	$\geq 97\%$	Fluka
<i>N,N'</i> - Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$	99%	Aldrich
S-(10-undécène-1-yle)isothiuronium p-toluènesulfonate	$\geq 95\%$	AKOS GmbH
Sulfate de cuivre(II) $\text{CuSO}_4$	99,9%	Aldrich
Sulfate de cuivre(II) pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98\%$	Aldrich
Sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4$	Techn.	Fluka
Tetrahydroborate de sodium $\text{NaBH}_4$	98%	Aldrich

**Tableau II.2.** Solvants non distillés

Solvant	Qualité	Provenance
Acétone	Pour analyse	Acros
<i>N, N'</i> -diméthylformamide	Pour analyse	Acros
Diméthylsulfoxyde	Pour analyse	Acros
Ethanol	Pour analyse	Acros

Les solvants techniques utilisés pour les réactions, extractions et chromatographies sont de qualité technique et sont distillés à l'évaporateur rotatif avant utilisation.

**Tableau II.3.** Solvants distillés à l'évaporateur rotatif

<b>Solvant</b>	<b>Provenance</b>
Acétate d'éthyle	Reactolab SA
Acétone	Reactolab SA
Dichlorométhane	Reactolab SA
Diéthyléther	Reactolab SA
Ethanol	Reactolab SA
<i>n</i> -Heptane	Reactolab SA
Tétrahydrofurane	Reactolab SA

Pour toutes les réactions sous atmosphère inerte, des solvants secs sont nécessaires.

**Tableau II.4.** Solvants séchés

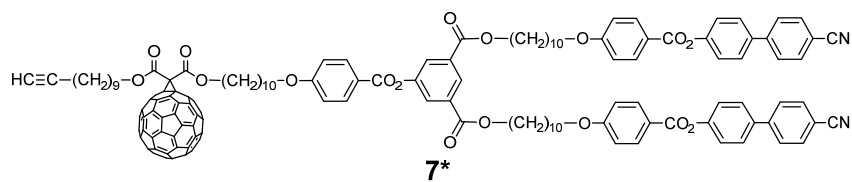
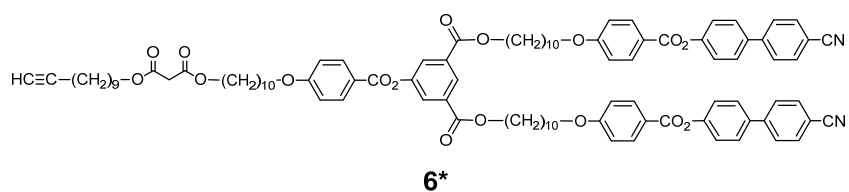
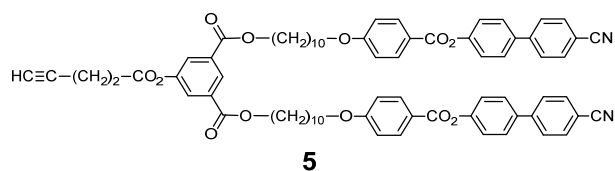
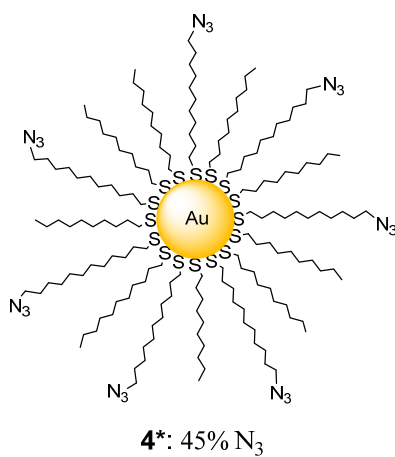
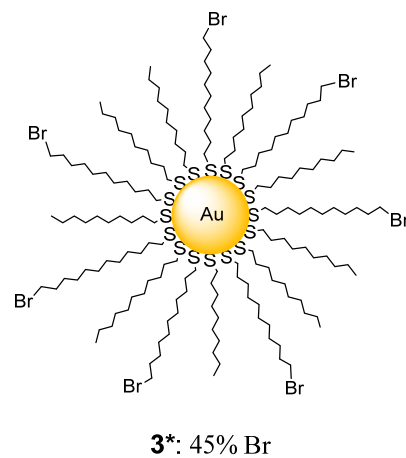
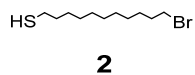
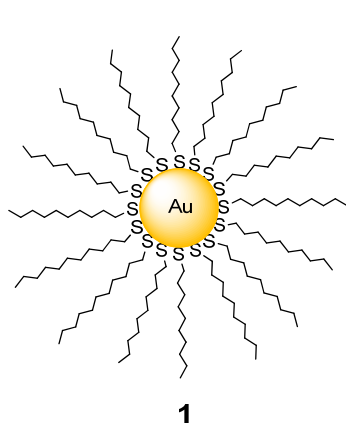
<b>Solvant</b>	<b>Agent desséchant</b>
Dichlorométhane	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tétrahydrofurane	K, benzophénone
Toluène	NaH

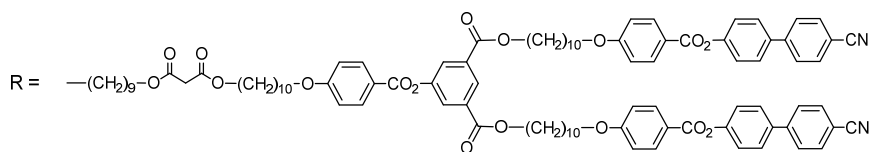
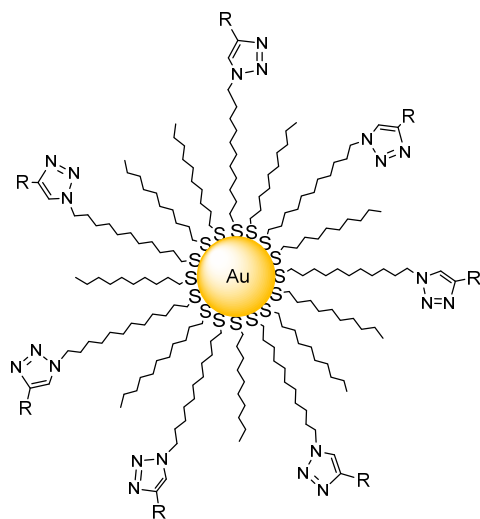
**Tableau II.5.** Solvants deutérés

<b>Solvant</b>	<b>Qualité</b>	<b>Provenance</b>
Chloroforme (CDCl <sub>3</sub> )	99,8 %	Cambridge Isotope Laboratoires
Dichlorométhane (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	99,9 %	Cambridge Isotope Laboratoires

## Annexe III: Structures des composés

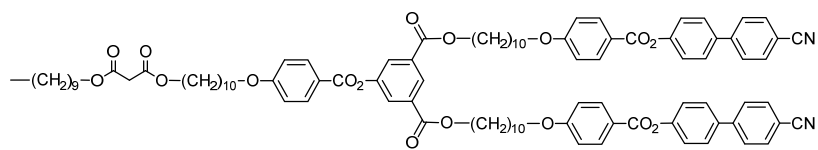
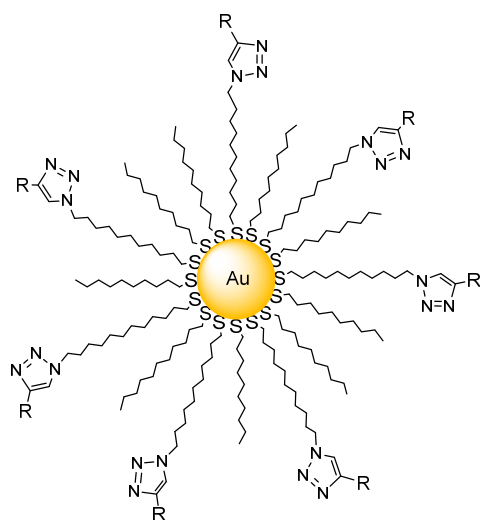
Les composés portant un astérisque sont des composés nouveaux.





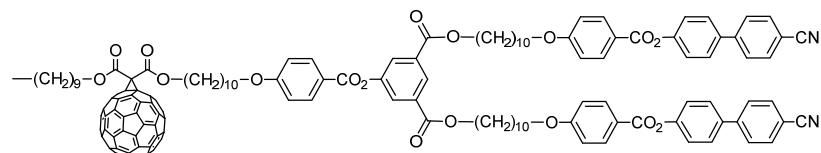
45%

**8\***



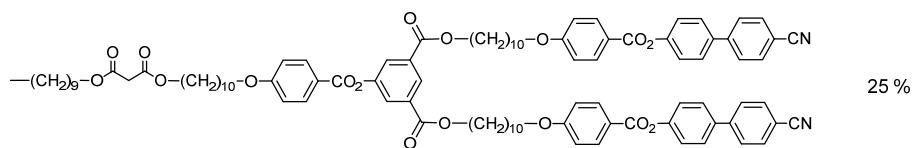
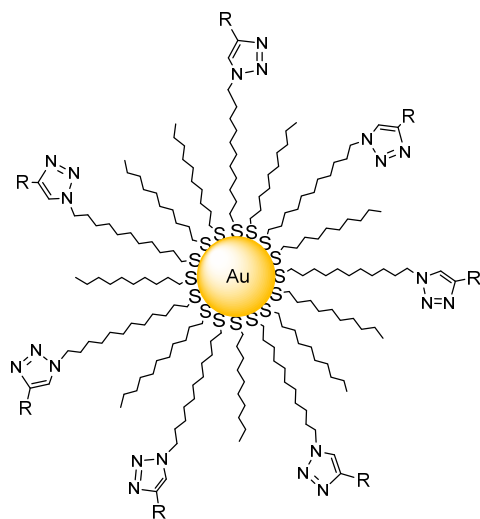
38 %

R =

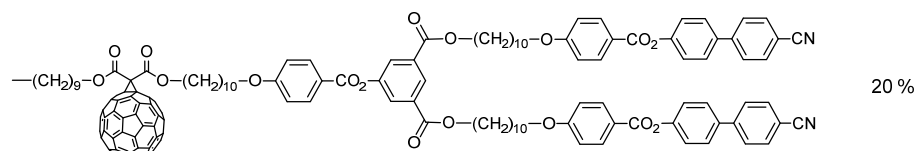


7 %

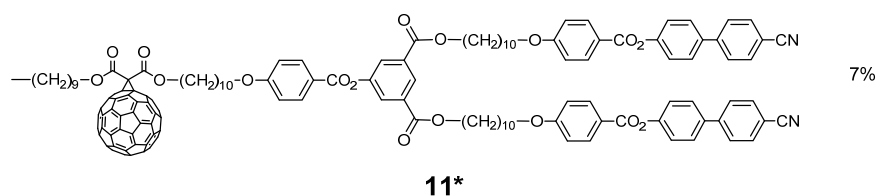
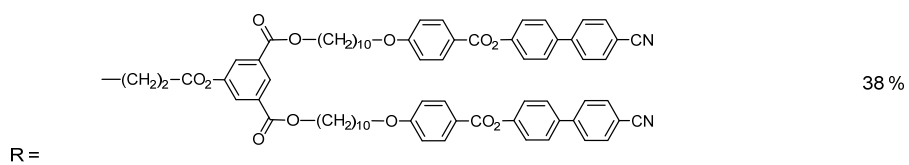
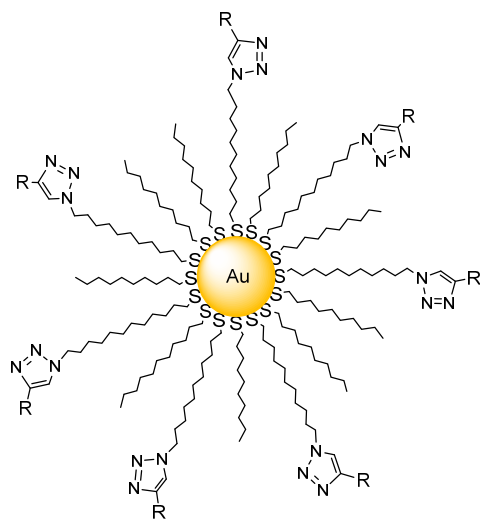
**9\***

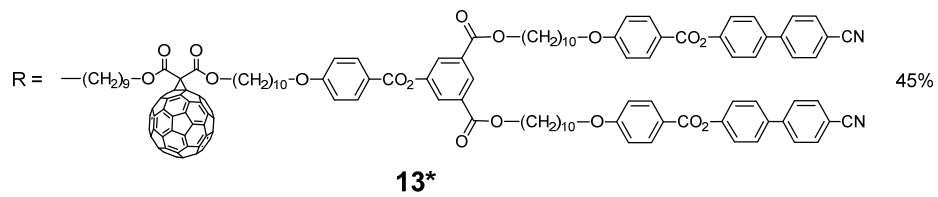
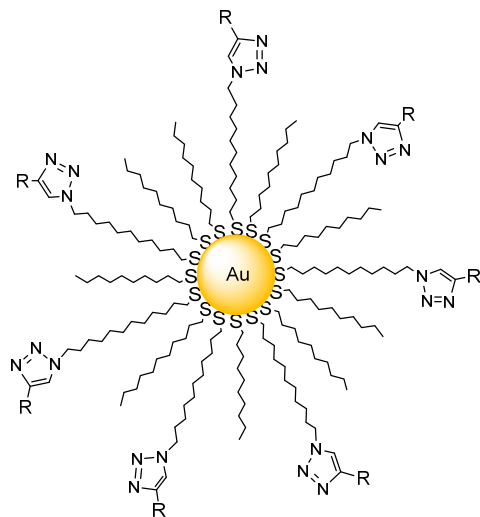
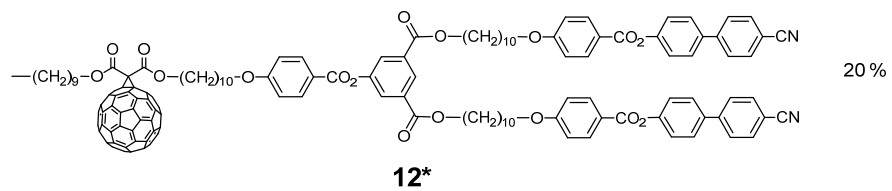
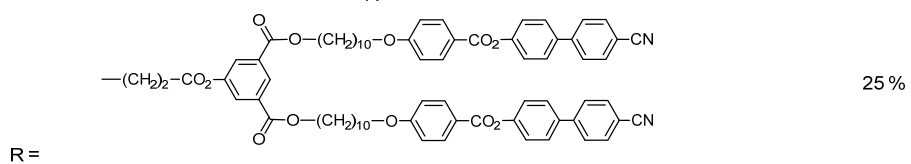
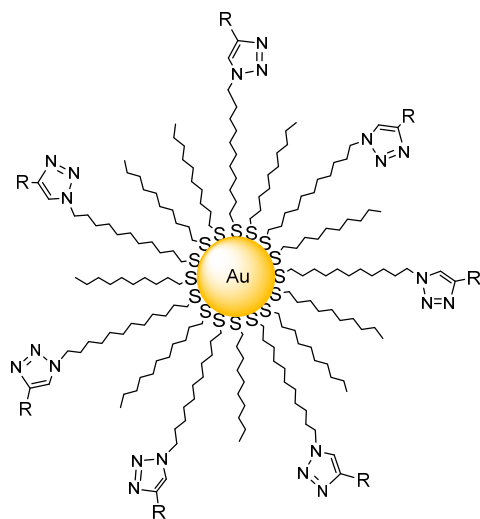


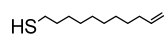
R =



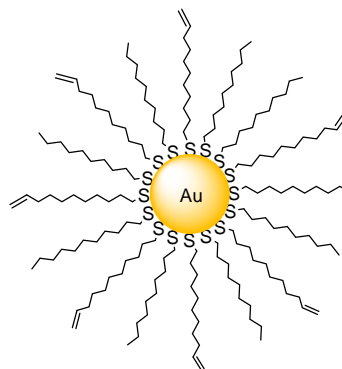
**10\***



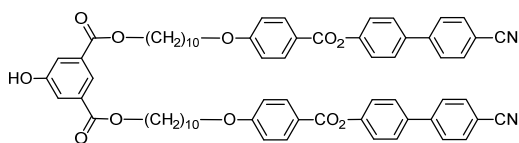




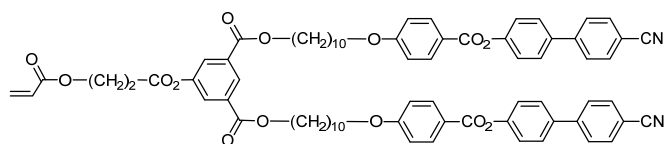
**14**



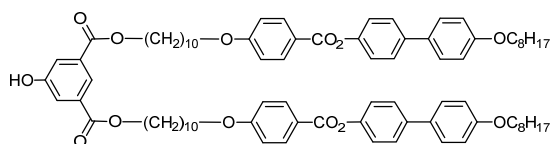
**15\***: 45% CH=CH<sub>2</sub>



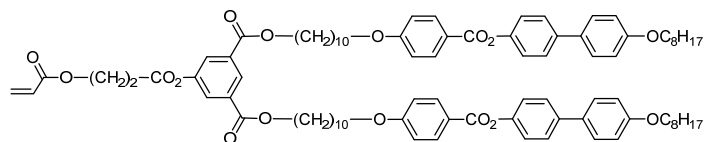
**16**



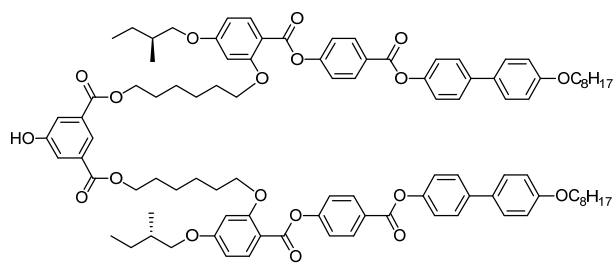
**17\***



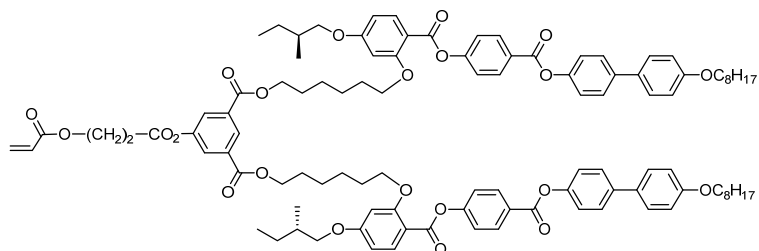
**18**



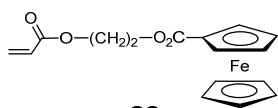
**19\***



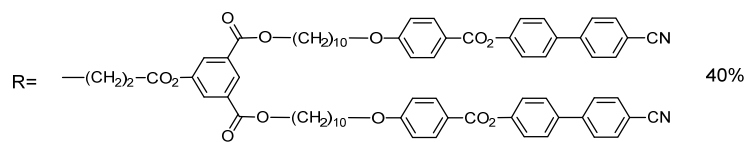
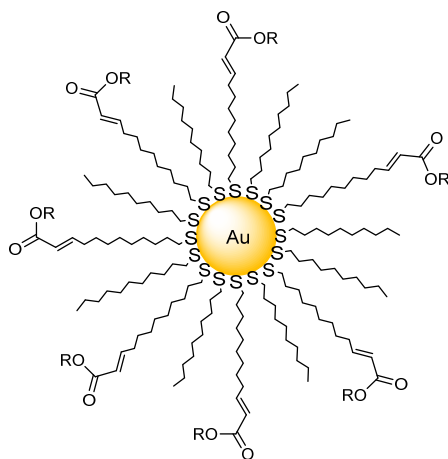
**20**



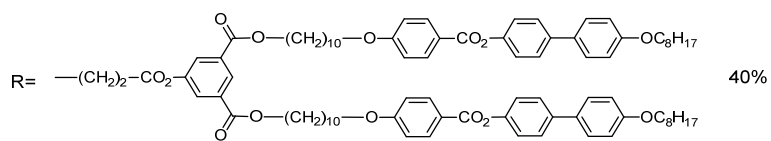
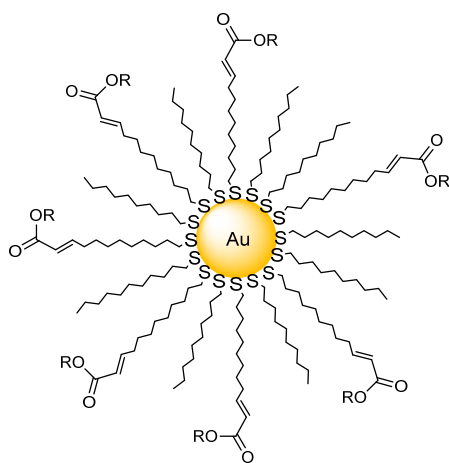
**21\***



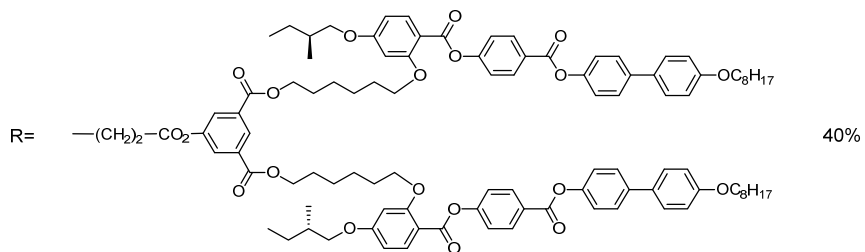
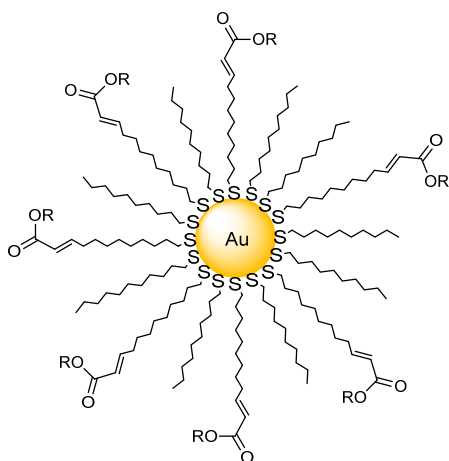
**22**



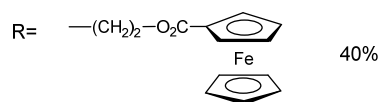
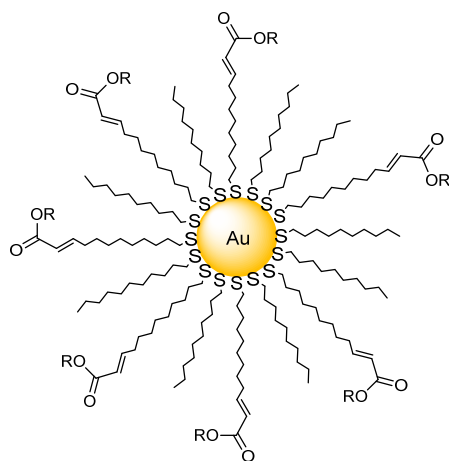
**23\***



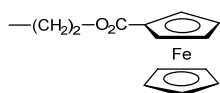
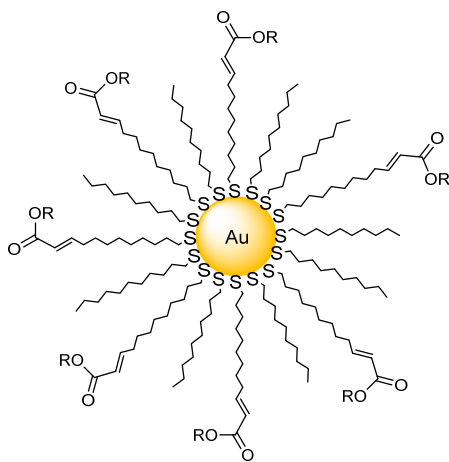
**24\***



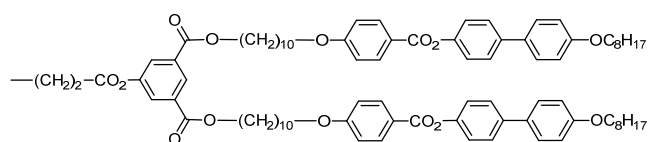
**25\***



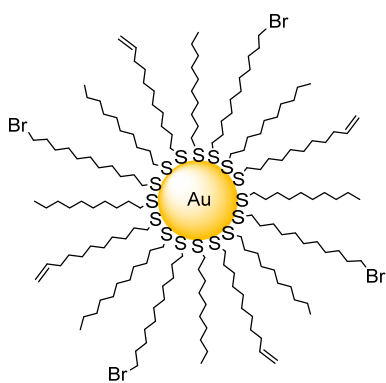
**26\***



R=

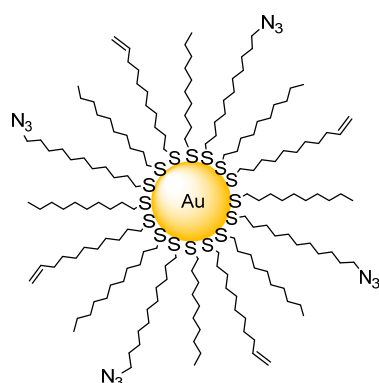


**27\***



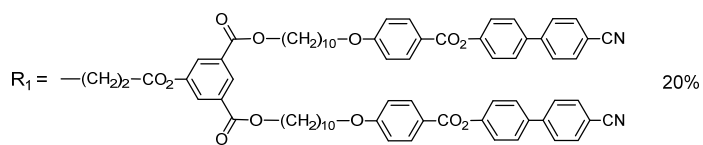
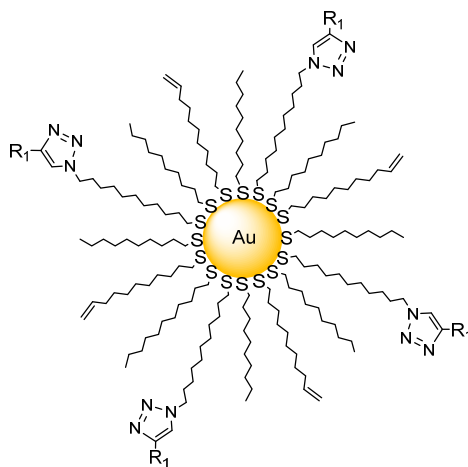
**28-30**

**28\***: 35% Br, 10%CH=CH<sub>2</sub> et 55%CH<sub>3</sub>  
**29\***: 25% Br, 25%CH=CH<sub>2</sub> et 50%CH<sub>3</sub>  
**30\***: 15% Br, 35%CH=CH<sub>2</sub> et 50%CH<sub>3</sub>



**31-33**

**31\***: 30% N<sub>3</sub>, 5% Br, 10% CH=CH<sub>2</sub> et 55%CH<sub>3</sub>  
**32\***: 20% N<sub>3</sub>, 5% Br, 25% CH=CH<sub>2</sub> et 50%CH<sub>3</sub>  
**33\***: 10% N<sub>3</sub>, 5% Br, 35% CH=CH<sub>2</sub> et 50%CH<sub>3</sub>



**34\***

## **Annexe IV: Publication en collaboration**

# Olefin Cross-Metathesis: a Versatile Synthetic Reaction for the Design of *Janus* Liquid Crystals

Thi Minh Nguyet Trinh,<sup>[a]</sup> Thanh Tung Nguyen,<sup>[a]</sup> Cyril Kopp,<sup>[a]</sup> Pauline Pieper,<sup>[a]</sup>
 Virginie Russo,<sup>[a]</sup> Benoît Heinrich,<sup>[b]</sup> Bertrand Donnio,<sup>\*[b,c]</sup> Thi Le Anh Nguyen,<sup>\*[a]</sup> and
 Robert Deschenaux<sup>\*[a]</sup>

*Dedicated to Professor Georg Süss-Fink on the occasion of his 65th birthday*

**Keywords:** Liquid crystals / Mesophases / Supramolecular chemistry / Materials / Olefin cross-metathesis / Cross-coupling

The olefin cross-metathesis reaction using the second-generation Grubbs catalyst was employed to prepare non-symmetrical thermotropic liquid crystals from various mesomorphic or nonmesomorphic type I and type II olefinic constructs, including linear, chiral, dendritic and ferrocenyl olefins. Smectic C, smectic A and nematic phases, as well as chiral smectic

A and chiral nematic phases were observed in agreement with the structure and nature of the mesogens. The olefin cross-metathesis proved to be a valuable chemical reaction in designing dimeric and *Janus*-like thermotropic liquid crystals built from two different molecular entities.

## Introduction

Olefin cross-metathesis is an effective and elegant reaction which is widely used in synthetic chemistry and materials science.<sup>[1,2]</sup> Its tolerance towards a wide range of functional groups, and the mild reaction conditions that it requires, have made olefin cross-metathesis a popular reaction in many academic and industrial laboratories. Based on this metal-catalyzed transformation, a great variety of chemicals has been engineered, such as polymers,<sup>[3]</sup> functionalized dendrimers,<sup>[4]</sup> water-soluble dendrimers,<sup>[4c,5]</sup> functionalized gold nanoparticles,<sup>[4c,6]</sup> modified proteins,<sup>[7]</sup> glycopeptoids<sup>[8]</sup> and naturally occurring products.<sup>[9]</sup>

With the goal of designing new and functional thermotropic *Janus*-type liquid crystals, i.e. liquid crystals made of two different molecular parts, which favor the formation or the induction of different types of supramolecular organizations and therefore expand the diversity of liquid-crystalline phases,<sup>[10]</sup> we applied the olefin cross-metathesis reaction by

connecting type I (terminal olefins) and type II ( $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl olefins) olefins carrying mesomorphic or nonmesomorphic moieties. This combination of olefins was chosen according to the guiding rules described by Grubbs, who emphasized that the cross-metathesis between olefins of types I and II yields products with high chemo- and stereoselectivity, leading predominantly to the (*E*)-configured cross-metathesis products.<sup>[11]</sup> Furthermore, in order to explore the scope of the olefin cross-metathesis for the preparation of the title compounds, olefins with various structures were chosen rather than focusing on a particular family of chemicals. Our study includes linear (**5** and **7**), chiral (**8**), and dendritic (**6**) olefins as well as a nonmesomorphic ferrocene derivative (**9**). The successful achievements described herein open avenues for the design of nonsymmetrical molecular structures, in particular *Janus*-like oligomers<sup>[10,12]</sup> and dendrimers,<sup>[13]</sup> with, in addition, the facile incorporation of various active molecular units such as redox-active units, dyes, drugs, radicals or metallic fragments. This synthetic strategy can be generalized and applied to a wide choice of mesomorphic archetypes which are of relevance for the investigation of either bulk or solution self-assembling behavior. Finally, it is noteworthy that ring-opening metathesis polymerization (ROMP)<sup>[14]</sup> of norbornene and cyclobutene derivatives and acyclic diene metathesis (ADMET)<sup>[15]</sup> of aliphatic and aromatic  $\alpha,\omega$ -dienes, have been used to synthesize side-chain and main-chain liquid-crystalline polymers. Nematic,<sup>[14a,14b,14e,15c]</sup> smectic A,<sup>[14b]</sup> columnar hexagonal,<sup>[14c]</sup> and chiral smectic C<sup>[15a,15d]</sup> phases were observed for those materials. Thus, the olefin

[a] Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland  
E-mail: thi.nguyen@unine.ch  
robert.deschenaux@unine.ch

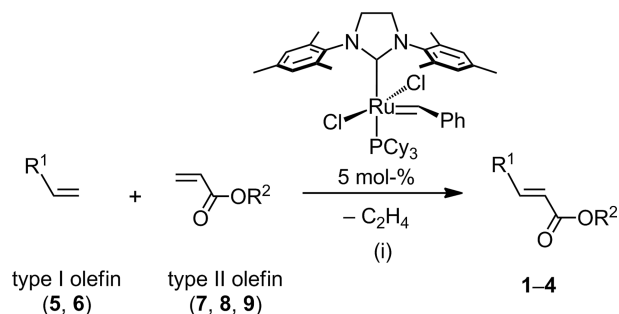
[b] Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504, CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France  
E-mail: bdonnio@ipcms.unistra.fr

[c] Complex Assemblies of Soft Matter Laboratory (COMPASS), UMI 3254, CNRS/Solvay/University of Pennsylvania, CRTB, 350 George Patterson Boulevard, Bristol, Pennsylvania 19007, USA

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201500754>.

cross-metathesis reported here enriches the available synthetic tools for the synthesis of novel liquid crystals from olefinic building blocks.

We describe, herein, the synthesis, characterization and mesomorphic properties of three selected representatives *Janus*-like liquid crystals, **2–4**, a liquid-crystalline dimer, **1**, which is used for comparative purposes, and type I (**5** and **6**) and type II (**7–9**) precursory olefins. Structural models of the mesophases obtained for compounds **2–4** are provided based on X-ray diffraction studies.



Scheme 1. Synthesis of compounds **1–4** via olefin cross-metathesis and structure of second-generation Grubbs catalyst. Conditions: (i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C, 16 h, 46–67%.

## Results and Discussion

### Synthesis

Compounds **1–4** (Figure 1) were prepared by following the general reaction shown in Scheme 1. In a typical procedure, a mixture of type I (1 equiv.) and type II (1.2–1.6 equiv.) olefins was stirred in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for 16 hours at 40 °C in the presence of 5 mol-% of the second-generation Grubbs catalyst (under Ar). An excess of type II olefin was chosen to favor the formation of the cross-metathesis products versus the dimerization of type I olefins. The final compounds were purified by column chromatography on silica gel (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt} = 100:2$ ) and precipitation in AcOEt. For the synthesis of compounds **1–3**, the yield of the olefin cross-metathesis was found to be around 65% after purification. A lower yield was obtained in the case of **4** (46% after purification), which is, most likely, the result of steric hindrance due to the size of dendron **6**.

Olefins **5** and **6** (Figure 2) were prepared by EDC-mediated esterification of the appropriate alcohol or phenol derivatives with 10-undecenoic acid (Scheme S1 in the Supporting Information). Olefins **7** and **8** were synthesized from acryloyl chloride and the corresponding alcohol derivatives (Scheme S1 in the Supporting Information). Finally, esterification of ferrocenecarboxylic acid with 2-hydroxyethyl acrylate under EDC reaction conditions gave compound **9** (Scheme S1 in the Supporting Information).

The formation, stereochemistry and purity of the cross-metathesis compounds **1–4** were clearly established by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The reaction of **5** with **8** to furnish **2** is discussed as an illustrative example (Figure 3): first, the formation of compound **2** was revealed by (i) the disappearance of the signals which correspond to the two terminal olefinic protons at  $\delta = 5.00$  and 4.94 ppm for **5** and at  $\delta =$

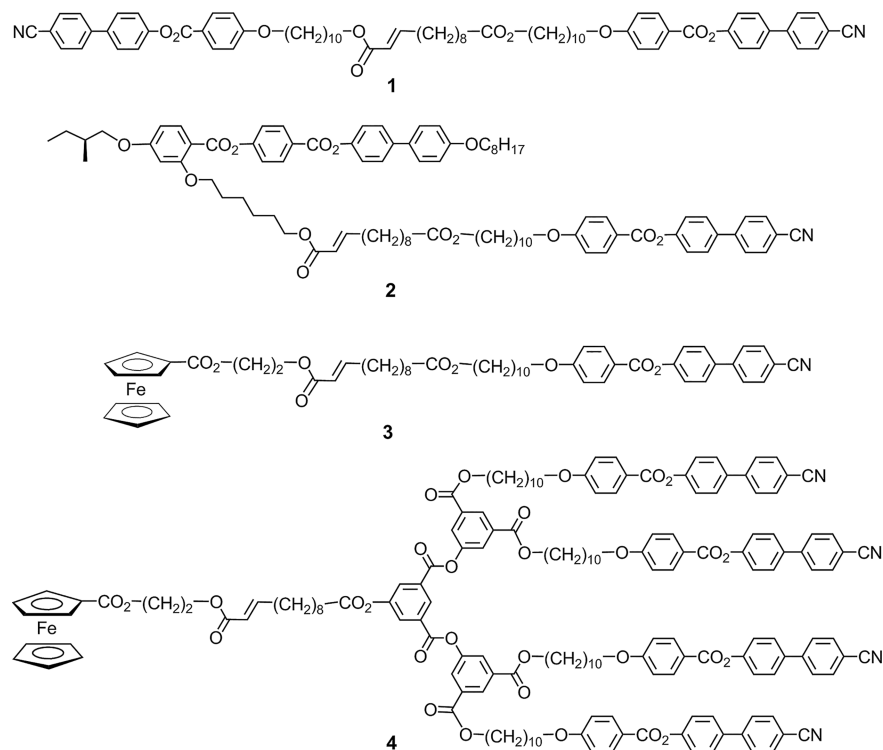


Figure 1. Structures of target compounds **1–4**.



Table 1. Phase transitions and enthalpy changes of **1–8**.<sup>[a]</sup>

Compd.	$T_g$ [°C]	Transitions	$T$ [°C]	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	–	Cr→SmA	106	117.7
		SmA→N <sup>[b]</sup>	196	–
		N→I	197	4.6 <sup>[c]</sup>
<b>2</b>	–	Cr→SmA*	36	3.6
		SmA*→N*	107	0.3
		N*→I	150	2.0
<b>3</b>	–	Cr→SmA	51	42.8
		(SmC→SmA) <sup>[b],[d]</sup>	35	–
		SmA→I	75	1.8
<b>4</b>	40	SmA→N	163	–
		N→I	168	8.4 <sup>[c]</sup>
<b>5</b>	–	Cr→SmA	74	75.3
		SmA→I	152	3.5
<b>6</b>	40	SmA→I	198	12.0
<b>7</b>	–	Cr→SmA <sup>[e]</sup>	110	66
		Polymerization <sup>[f]</sup>	–	–
<b>8</b>	–	Cr→N*	92	44.8
		N*→I	115	0.7

[a]  $T_g$ : glass transition temperature, Cr: crystalline or semi-crystalline solid, SmA: smectic A phase, SmC: smectic C phase, N: nematic phase, SmA\*: chiral smectic A phase, N\*: chiral nematic phase, I: isotropic liquid. [b] Observed by polarized optical microscopy. [c] Overall enthalpy. [d] Monotropic transition. [e] Obtained from the first heating run. [f] See text for details. Transition temperatures are given as the onset of the peaks obtained during the second heating run.

of the cyanobiphenyl units to align parallel to each other, leading to the formation of layers,<sup>[16]</sup> and a chiral nematic (N\*) phase was observed for **8** due to the presence of the chiral fragment in the laterally-branched molecule<sup>[17]</sup>. The thermal properties of compound **7** could not be fully examined because it polymerized when heated on the microscope hot stage. Nevertheless, fluidity of the SmA phase was observed at least up to 180 °C.

**Cross-metathesis products.** All the cross-metathesis compounds **1–4** showed liquid-crystalline behavior. They all displayed a SmA (or SmA\* for **2**) phase. In addition, a nematic (N) phase for **1** and **4**, a chiral nematic (N\*) phase for **2** and a monotropic smectic C (SmC) phase for **3** were also observed. The connection of the two smectogens **5** and **7** preserved the nature of the SmA phase in **1** with the induction of a very narrow N phase (1 °C). In compound **2**, the chiral rod (derived from **8**) was laterally branched with the cyanobiphenyl unit (derived from **5**). Interestingly, compound **2** displayed mesomorphic properties arising from both mesogens **5** (SmA) and **8** (N\*). During the first heating run, compound **3** gave only a crystal-to-isotropic liquid transition, i.e. a melting point. However, its mesomorphic behavior was fully established after the first cooling run, and was found to be reversible for the successive heating-cooling cycles (Figure S22 in the Supporting Information). Finally, the SmA phase of dendrimer **4** was strongly stabilized with respect to **3** as a consequence of the larger number of peripheral mesogenic units (four cyanobiphenyl units in **4** versus one cyanobiphenyl unit in **3**). Such a behavior has already been observed for analogous dendrimers.<sup>[13b]</sup> This compound also yielded an N phase which was not displayed by dendron **6**.

## X-ray Analysis

The X-ray diffractograms of chiral compound **2** recorded between 60 and 105 °C showed a sharp and intense reflection at low Bragg angles and a diffuse halo at high Bragg angles (Figure 5). The intense reflection in the small-angle region corresponds to a  $d$ -layer spacing of 40 Å, and is invariant with temperature. This behavior corresponds to a SmA/SmA\* phase, and is in agreement with the POM observations. The diffuse halo in the high-angle region ( $d = 4.6$  Å) is characteristic of the liquid-like order of the alkyl chains and mesogens ( $h_{ch} + h_{mes}$ ). Alongside the weak  $d_{002}$  reflection, another weak feature could also be observed. The latter signal was actually due to the presence of some impurity resulting from some partial degradation of the sample upon heating and X-ray beam exposure. At 120 °C, in the N\* phase, the X-ray diffractograms showed two diffuse halos at 35 and 4.5 Å (Figure S23 in the Supporting Information) which correspond to the formation of cybotactic groups and molten alkyl chains and mesogens, respectively. The SmA\* and N\* phases were reversibly observed when the sample was cooled from the isotropic liquid. The layer spacing was less than half of the sum of all molecular segments' lengths; and the ratio of the molecular volume  $V_{Mol}$  over the  $d$ -layer spacing (ca. 58 Å<sup>2</sup>) was more than twice the natural section of segments (ca. 20–22 Å<sup>2</sup>). The side-on substitution, which is unfavorable for generating efficient nanosegregation, plays a role, but the main discrepancy arises from the presence of two aliphatic chains and two rigid segments: the exchange of similar types of sublayers within smectic domains indeed reduces the spacing to a single hard segment alternation, i.e. to the half-molecule periodicity.<sup>[18]</sup>

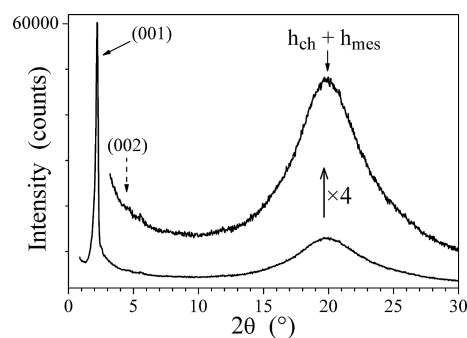


Figure 5. X-ray diffractograms of compound **2** recorded at 80 °C in the chiral smectic A phase.

Although the mesomorphic behavior of compounds **3** and **4** was clearly identified by POM from the observation of typical textures, the X-ray measurements gave little satisfaction. For compound **3**, a weak reflection at small Bragg angle ( $d$  spacing: 42.2 Å) was detected beside the diffuse halo at 4.6 Å only when the sample was cooled to 40 °C from the isotropic liquid. Long-range order of the structure within the SmA phase was then suggested as follows: the central chains and calamitic end groups of molecules **3** nanosegregated in alternating sublayers. Although the fer-

rocene and cyanobiphenyl units were incompatible and formed distinct sublayers, both sublayers exchanged within smectic domains in a head-to-tail fashion, leading to a monolayer periodicity ( $V_{\text{Mol}}/d$  about  $37 \text{ \AA}^2$ ).<sup>[18]</sup>

For compound **4**, no reflection was detected within the whole temperature range, which indicated more disorder compared to **2** and **3**. The reason for the nondetectable structure by X-ray diffraction for **4** within the SmA phase was thought to be the diffuse interface between the smectic layers, resulting from the difference in bulkiness between molecular halves bearing the cyanobiphenyl tails and the ferrocene group. Analogous behavior has been reported for thermotropic liquid-crystalline materials constructed from similar cyanobiphenyl-based dendrons.<sup>[19]</sup>

## Conclusions

New Janus liquid-crystalline materials were synthesized via olefin cross-metathesis. Liquid-crystalline properties in agreement with the structure and nature of the mesogens were observed. Our study demonstrates that olefin cross-metathesis is of general interest for the design of liquid crystals. For example, it can be used to connect two olefinic mesogens with antagonist properties (chiral-achiral, polar-apolar, hydrophilic-hydrophobic) or to introduce an additional functionality within the molecular architecture (redox-active units, drugs, radicals or metallic fragments). Unique supramolecular organizations within the liquid-crystalline state could be obtained from such materials.

## Experimental Section

**General Procedure for the Olefin Cross-Metathesis:** To a solution of type I olefin (1 equiv.) and type II olefin (1.2 to 1.6 equiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added second-generation Grubbs catalyst (0.05 equiv.). The reaction mixture was heated under reflux for 16 h (under Ar), and evaporated under reduced pressure. Purification of the solid residue by column chromatography [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  (100:2)] and precipitation from AcOEt gave compounds **1–4**.

**Compound 1:** Compounds **5** (128 mg, 0.20 mmol) and **7** (126 mg, 0.24 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 mL) yielded 153 mg (67%) of product **1**.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.16$  (d, 4 H, arom. H), 7.74 (d, 4 H, arom. H), 7.69 (d, 4 H, arom. H), 7.64 (d, 4 H, arom. H), 7.33 (d, 4 H, arom. H), 7.00 (d, 4 H, arom. H), 6.93 (dt,  $J = 15.6$ , 7.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 5.81 (dt,  $J = 15.7$ , 1.6 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 4.12 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}$ ), 4.06 and 4.05 (2t, 6 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$  and  $2 \times \text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.29 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 2.24–2.13 (m, 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.88–1.78 (m, 4 H,  $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.68–1.33 (m, 40 H, aliph. H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.73$ , 167.02, 164.81, 163.88, 151.80, 144.80, 139.38, 136.80, 132.76, 132.28, 128.39, 127.76, 122.66, 121.38, 118.98, 114.45, 113.92, 111.14, 68.56, 64.30, 54.06, 53.79, 53.72, 53.52, 53.25, 52.98, 34.38, 33.87, 29.56, 29.55, 29.42, 29.40, 29.32, 29.21, 29.19, 29.17, 29.03, 28.78, 26.03, 25.11 ppm. MS (ESI): 1157.90 [ $\text{M} + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{10}$  (1135.45): calcd. C 76.16, H 7.28, N 2.47; found C 76.05, H 7.37, N 2.48.

**Compound 2:** Compounds **5** (96 mg, 0.15 mmol) and **8** (140 mg, 0.18 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) yielded 130 mg (62%) of product **2**.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.27$  (d, 2 H, arom. H), 8.14 (d, 2 H,

arom. H), 8.02 (d, 1 H, arom. H), 7.76 (d, 2 H, arom. H), 7.72 (d, 2 H, arom. H), 7.68 (d, 2 H, arom. H), 7.62 (d, 2 H, arom. H), 7.55 (d, 2 H, arom. H), 7.36 (d, 2 H, arom. H), 7.33 (d, 2 H, arom. H), 7.28 (d, 2 H, arom. H), 7.01 (d, 2 H, arom. H), 6.99 (d, 2 H, arom. H), 6.92 (dt,  $J = 15.6$ , 7.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 6.57 (dd, 1 H, arom. H), 6.54 (d, 1 H, arom. H), 5.78 (dt,  $J = 15.6$ , 1.6 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 4.11–3.79 (m, 10 H,  $3 \times \text{CH}_2\text{OAr}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}$ ), 3.92 [dd,  $J = 9.0$ , 6.0 Hz, 1 H, 1 diastereotopic H of  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ] and 3.83 [dd,  $J = 9.0$ , 6.6 Hz, 1 H, 1 diastereotopic H of  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ], 2.26 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 2.22–2.12 (m, 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.92–1.77 (m, 7 H,  $3 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{CHCH}_3$ ), 1.67–1.33 (m, 44 H, aliph. H), 1.04 (d, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 0.97 and 0.89 (2t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 174.01$ , 166.90, 165.37, 165.10, 164.95, 164.14, 163.62, 162.13, 159.33, 156.07, 152.05, 150.34, 149.72, 145.06, 139.02, 137.07, 134.74, 133.04, 132.80, 132.56, 131.96, 128.67, 128.39, 128.04, 127.92, 127.06, 122.94, 122.64, 122.38, 121.63, 121.49, 119.19, 115.16, 114.72, 111.39, 110.88, 105.99, 100.37, 73.57, 69.13, 68.82, 68.52, 64.60, 64.41, 35.09, 34.63, 32.52, 32.22, 29.84, 29.76, 29.70, 29.67, 29.65, 29.61, 29.58, 29.54, 29.49, 29.46, 29.41, 29.05, 29.01, 28.40, 26.42, 26.32, 26.30, 26.05, 26.02, 25.36, 23.06, 16.60, 14.26, 11.47 ppm. MS (ESI): 1410.90 [ $\text{M} + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{87}\text{H}_{105}\text{NO}_{14}$  (1388.78): calcd. C 75.24, H 7.62, N 1.01; found C 75.01, H 7.56, N 1.08.

**Compound 3:** Compounds **5** (191 mg, 0.30 mmol) and **9** (118 mg, 0.36 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) yielded 178 mg (63%) of product **3**.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15$  (d, 2 H, arom. H), 7.72 (d, 2 H, arom. H), 7.69 (d, 2 H, arom. H), 7.64 (d, 2 H, arom. H), 7.33 (d, 2 H, arom. H), 7.05 (dt,  $J = 15.6$ , 7.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 6.98 (d, 2 H, arom. H), 5.86 (dt,  $J = 15.6$ , 1.6 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 4.81 (t, 2 H,  $\text{FcCO}_2\text{CH}_2$ ), 4.44 (s, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2$ ), 4.40 (t, 2 H,  $\text{FcCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.19 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.06 and 4.05 (2t, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$  and  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 2.28 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 2.24–2.15 (m, 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.89–1.77 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.69–1.21 (m, 26 H, aliph. H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.07$ , 171.66, 166.55, 164.96, 163.84, 151.74, 150.59, 145.02, 136.84, 132.79, 132.49, 128.48, 127.83, 122.70, 121.38, 120.83, 114.51, 111.15, 71.57, 70.80, 70.37, 69.95, 68.49, 64.50, 62.28, 62.17, 34.50, 32.28, 29.59, 29.58, 29.46, 29.36, 29.32, 29.26, 29.24, 29.20, 28.79, 28.07, 26.12, 26.05, 25.11 ppm. MS (ESI): 960.70 [ $\text{M} + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{55}\text{H}_{63}\text{FeNO}_9$  (937.95): calcd. C 70.43, H 6.77, N 1.49; found C 70.35, H 6.84, N 1.49.

**Compound 4:** Compounds **6** (150 mg, 0.06 mmol) and **9** (33 mg, 0.10 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 mL) yielded 77 mg (46%) of product **4**.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.89$  (t, 1 H, arom. H), 8.60 (t, 2 H, arom. H), 8.22 (d, 2 H, arom. H), 8.12 (d, 8 H, arom. H), 8.11 (d, 4 H, arom. H), 7.74 (d, 8 H, arom. H), 7.73 (d, 8 H, arom. H), 7.67 (d, 8 H, arom. H), 7.32 (d, 8 H, arom. H), 7.03 (dt,  $J = 15.6$ , 7.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 6.98 (d, 8 H, arom. H), 5.86 (dt,  $J = 15.6$ , 1.6 Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2$ ), 4.78 (t, 2 H,  $\text{FcCO}_2\text{CH}_2$ ), 4.40 (s, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2$ ), 4.38 (t, 2 H,  $\text{FcCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.35 (t, 8 H,  $\text{ArCO}_2\text{CH}_2$ ), 4.19 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.04 (t, 8 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.63 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ar}$ ), 2.29–2.14 (m, 2 H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.82–1.32 (m, 76 H, aliph. H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 171.87$ , 166.28, 164.84, 164.78, 163.85, 163.20, 151.77, 151.48, 150.75, 150.38, 144.76, 136.77, 132.84, 132.75, 132.26, 131.28, 128.81, 128.37, 128.16, 127.74, 126.90, 122.64, 121.36, 120.78, 118.88, 114.43, 111.12, 71.53, 70.94, 70.21, 69.90, 68.53, 65.95, 62.21, 62.08, 34.22, 32.27, 29.55, 29.52, 29.40, 29.32, 29.25, 29.19, 29.17, 29.15, 29.12, 28.71 ppm. MS (MALDI-TOF): 2813.11 [ $\text{M} + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{169}\text{H}_{168}\text{FeN}_4\text{O}_{30}$  (2791.04): calcd. C 72.73, H 6.07, N 2.01; found C 72.49, H 6.34, N 2.00.

## Acknowledgments

R. D. thanks the Swiss National Science Foundation (grant numbers 200020-140298 and 200020-152716) for financial support. B. D. and B. H. thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) for financial support.

- [1] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741–3747; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824–3831; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748–3759; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.
- [2] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42–56.
- [3] a) I. A. Gorodetskaya, T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12672–12673; b) I. A. Gorodetskaya, A. A. Gorodetsky, E. V. Vinogradova, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2895–2898; c) B. N. Norris, T. Pan, T. Y. Meyer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5514–5517; d) A. Bertrand, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10918–10921; e) M. Winkler, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3335–3340; f) C. Descour, T. Macko, I. Schreur-Piet, M. P. F. Pepels, R. Duchateau, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9658–9666.
- [4] a) C. O. Liang, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6276–6284; b) C. Ornelas, D. Méry, J.-C. Blais, E. Cloutet, J. R. Aranzaes, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7399–7404; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7565–7570; c) C. Ornelas, D. Méry, E. Cloutet, J. R. Aranzaes, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1495–1506.
- [5] T. K. Lindhorst, K. Elsner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1482–1487.
- [6] a) C. S. Love, I. Ashworth, C. Brennan, V. Chechik, D. K. Smith, *Langmuir* **2007**, *23*, 5787–5794; b) D. Astruc, A. K. Divallo, S. Gatard, L. Liang, C. Ornelas, V. Martinez, D. Méry, J. Ruiz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 94–103.
- [7] a) Y. A. Lin, J. M. Chalker, N. Floyd, G. J. L. Bernardes, B. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9642–9643; b) Y. A. Lin, J. M. Chalker, B. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16805–16811; c) S. L. Mangold, D. J. O’Leary, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12469–12478; d) O. Boutoureira, G. J. L. Bernardes, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2174–2195.
- [8] S. N. Khan, A. Kim, R. H. Grubbs, Y.-U. Kwon, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2952–2955.
- [9] a) J. Prunet, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3634–3647; b) A. W. H. Speed, T. J. Mann, R. V. O’Brien, R. R. Schrock, A. H. Hoyeyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16136–16139; c) R. N. Nair, T. D. Bannister, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1467–1472; d) P. Saidharedy, A. K. Shaw, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29114–29120.
- [10] a) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4869–4877; b) I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26–40; c) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 1–62; d) C. de Gracia Lux, B. Donnio, B. Heinrich, M.-P. Krafft, *Langmuir* **2013**, *29*, 5325–5336.
- [11] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370.
- [12] a) C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1449–1454; b) G.-Y. Yeap, F. Osman, C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 543–554.
- [13] a) I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8396–8413; b) J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9941–9952; c) M. Penterca, V. Percec, P. Leowanawat, A. Bertin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20507–20520; d) A.-M. Caminade, R. Laurent, B. Delavaux-Nicot, J.-P. Majoral, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 217–226; e) M. Sowinska, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2168–2203.
- [14] a) Z. Komiyama, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1393–1401 and references cited therein; b) B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 257–265; c) M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6430–6437; d) M.-H. Li, P. Keller, P.-A. Albouy, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2284–2292; e) S. Demel, S. Riegler, K. Wewerka, W. Schoefberger, C. Slugovc, F. Stelzer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 363–366.
- [15] a) D. M. Walba, P. Keller, R. Shao, N. A. Clark, M. Hillmyer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2740–2741; b) S.-H. Joo, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, D.-C. Kim, W.-C. Zin, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6704–6712; c) H. Qin, B. J. Chakulski, I. A. Rousseau, J. Chen, X.-Q. Xie, P. T. Mather, G. S. Constable, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5239–5249; d) D. M. Walba, H. Yang, P. Keller, C. Zhu, R. Shao, D. A. Coleman, C. D. Jones, N. A. Clark, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1894–1899.
- [16] D. A. Dunmur, *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 678–687.
- [17] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241–245.
- [18] Z. T. Nagy, B. Heinrich, D. Guillon, J. Tomczyk, J. Stumpe, B. Donnio, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18614–18622.
- [19] a) S. Frein, F. Camerel, R. Ziessel, J. Barberá, R. Deschenaux, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3950–3959; b) S. Mula, S. Frein, V. Russo, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Barberá, R. Deschenaux, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2332–2342.

Received: June 8, 2015

Published Online: August 11, 2015

**SUPPORTING INFORMATION**

**DOI:** 10.1002/ejoc.201500754

**Title:** Olefin Cross-Metathesis: a Versatile Synthetic Reaction for the Design of *Janus* Liquid Crystals

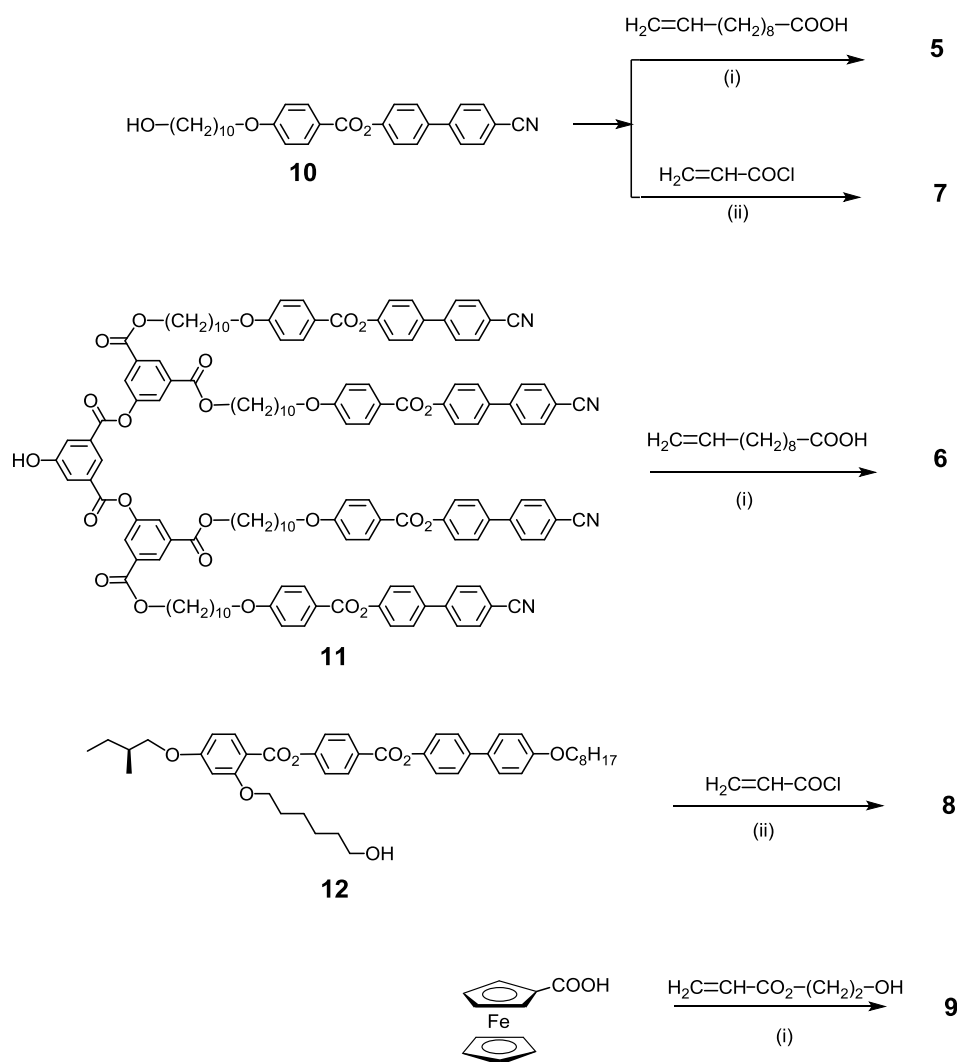
**Author(s):** Thi Minh Nguyet Trinh, Thanh Tung Nguyen, Cyril Kopp, Pauline Pieper, Virginie Russo, Benoît Heinrich, Bertrand Donnio,\* Thi Le Anh Nguyen,\* Robert Deschenaux\*

**General.** Acryloyl chloride (Alfa Aesar), 10-undecenoic acid (Riedel), 2-hydroxyethyl acrylate (Acros) and all other reagents (Sigma-Aldrich) were used as received. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, under N<sub>2</sub>) was distilled prior to use. Compounds **10**,<sup>1</sup> **11**<sup>1</sup> and **12**<sup>2</sup> were prepared as described in the literature.

Column chromatography: silica gel 60 (0.06–0.20 mm, Chemie Brunschwig, Bâle, Switzerland). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra: *Bruker 400* spectrometer (400 and 100 MHz for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, respectively; chemical shift  $\delta$  in ppm). MS: *Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II* mass spectrometer. Transition temperatures (onset point, second heating scan) and enthalpies were determined with a differential scanning *Mettler Toledo DSC1 Star<sup>e</sup> System* calorimeter, under N<sub>2</sub>, at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. POM: *Zeiss-Axioscope* polarizing microscope equipped with a *Linkam-THMS-600* variable temperature stage. The SAXS patterns were recorded with a linear monochromatic Cu K $\alpha$ 1 beam ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) obtained using a sealed-tube generator (600 W) equipped with a bent quartz monochromator. Patterns were recorded with a curved Inel CPS 120 counter gas-filled detector linked to a data acquisition computer; periodicities up to 70  $\text{\AA}$  can be measured, and the sample temperature controlled to within  $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$  from 20 to 200 °C. The crude powder was filled in Lindemann capillaries of 1 mm diameter and 10  $\mu\text{m}$  wall thickness and exposure times were varied from 1 to 24 h. Elemental analysis: Mikroelementaranalytisches Laboratorium ETH-Zurich, Switzerland.

**Abbreviations.** Column chromatography = CC; 4-(dimethylamino)pyridinium toluene-*p*-sulfonate = DPTS; *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide = EDC.

## Synthetic procedures and analytical data.



**Scheme S1.** Syntheses of olefins **5-9**. Reagents and conditions: (i) DPTS, EDC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$  then r.t., 18h; (ii)  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r.t., 30 min.

**Synthesis of 5.** To a solution of **10** (945 mg, 2.00 mmol) and 10-undecenoic acid (553 mg, 3.00 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) at  $0^\circ\text{C}$ , were added DPTS (588 mg, 2.00 mmol) and EDC (0.54 mL, 3.00 mmol). The mixture was stirred at r.t. for 18 h, washed ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) and precipitation in AcOEt gave pure **5** (1.10 g, 86%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.14 (d, 2H, arom. H), 7.76 (d, 2H, arom. H), 7.72 (d, 2H, arom. H), 7.68 (d, 2H, arom. H), 7.33 (d, 2H, arom. H), 7.00 (d, 2H, arom. H), 5.82 (ddt, 17.1, 10.3 and 6.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 5.00 (ddt, 17.1, 2.2 and 1.6 Hz, 1H, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.94 (ddt, 10.2, 2.3 and 1.2 Hz, 1H, *cis*- $\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.05 and 4.03 (2t, 4H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.27 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 2.09-1.98 (m, 2H,  $=\text{CHCH}_2$ ), 1.88-1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.65-1.25 (m, 26H, aliph. H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  173.73, 164.81, 163.88, 151.80, 144.80, 139.38, 136.80, 132.76, 132.28, 128.39, 127.76, 122.66,

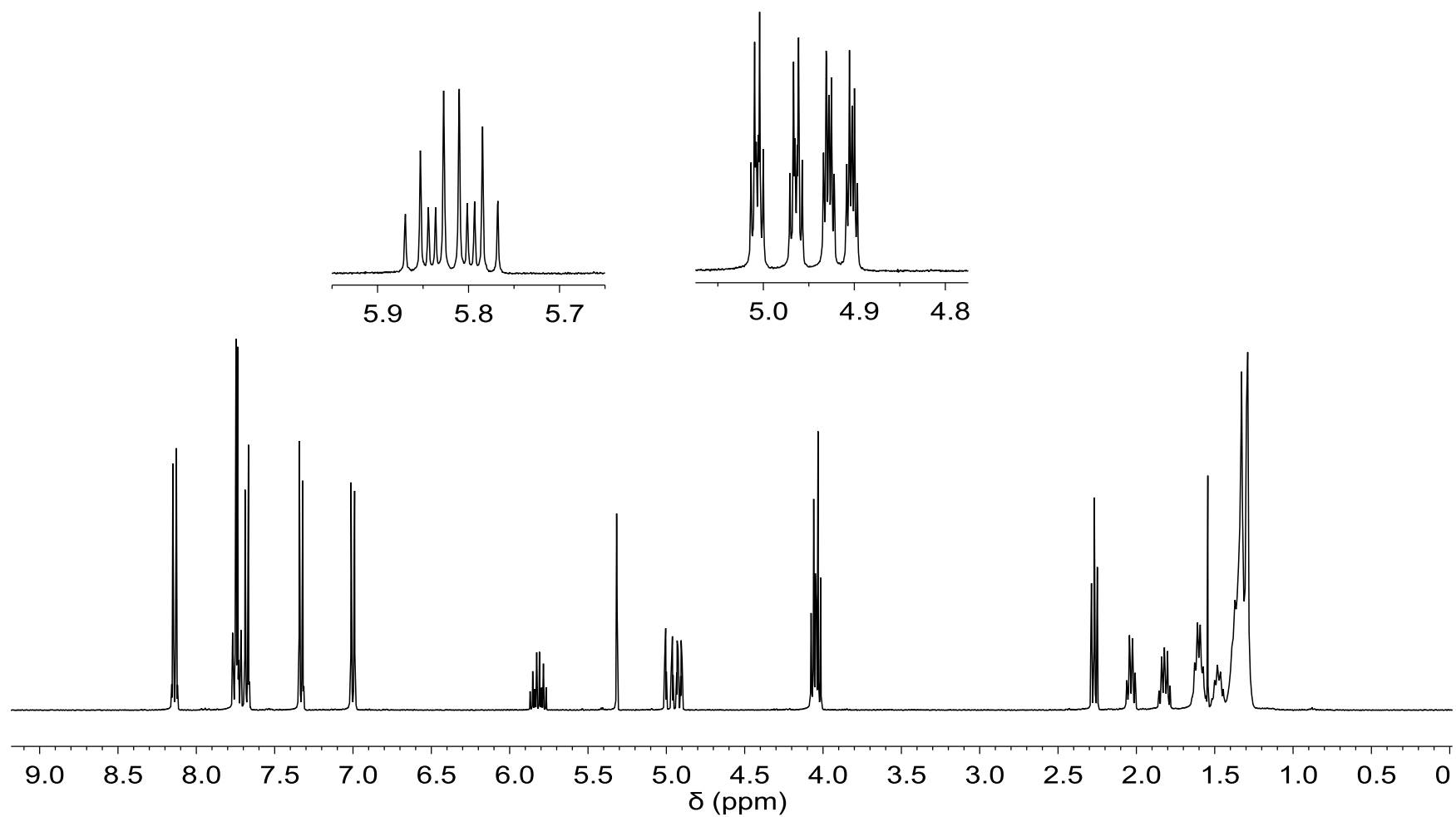
121.38, 118.89, 114.45, 113.92, 111.14, 68.56, 64.30, 34.38, 33.87, 29.56, 29.55, 29.42, 29.40, 29.32, 29.21, 29.19, 29.17, 29.03, 28.78. MS (ESI): 660.70 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>5</sub> (637.86): C 77.20, H 8.06, N 2.20%; found: C 77.08, H 8.11, N 2.20%.

*Synthesis of 6.* To a solution of **11** (370 mg, 0.16 mmol) and 10-undecenoic acid (45 mg, 0.24 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) at 0 °C, were added DPTS (47 mg, 0.16 mmol) and EDC (0.10 mL, 0.56 mmol). The mixture was stirred at r.t. for 18 h, washed (H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and precipitation in AcOEt gave pure **6** (310 mg, 78%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.90 (t, 1H, arom. H), 8.64 (t, 2H, arom. H), 8.22 (d, 2H, arom. H), 8.15 (d, 8H, arom. H), 8.10 (d, 4H, arom. H), 7.73 (d, 8H, arom. H), 7.68 (d, 8H, arom. H), 7.63 (d, 8H, arom. H), 7.32 (d, 8H, arom. H), 6.97 (d, 8H, arom. H), 5.80 (ddt, 16.9, 10.2 and 6.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CH-), 4.93-5.04 (m, 1H, *trans*-CH=CH-), 4.92 (ddt, 10.2, 2.2 and 1.1 Hz, 1H, *cis*-CH=CH-), 4.37 (t, 8H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, 8H, CH<sub>2</sub>OAr), 2.65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.12-1.96 (m, 2H, =CHCH<sub>2</sub>), 1.90-1.70 (m, 18H, 4 x CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr and 4 x CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.55-1.25 (m, 58H, aliph. H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 171.95, 165.01, 164.94, 163.82, 163.14, 151.72, 151.41, 150.65, 144.98, 139.23, 136.82, 132.83, 132.76, 132.54, 132.52, 132.48, 132.43, 131.25, 129.19, 128.96, 128.58, 128.54, 128.53, 128.51, 128.47, 128.43, 128.42, 127.86, 127.85, 127.81, 127.78, 127.77, 127.12, 122.74, 122.69, 122.66, 122.64, 121.35, 119.00, 114.55, 114.49, 114.45, 114.34, 111.14, 68.47, 66.01, 34.36, 33.89, 29.60, 29.56, 29.51, 29.46, 29.38, 29.36, 29.31, 29.22, 29.17, 29.00, 28.78, 26.11, 26.07, 24.90. MS (MALDI): 2512.09 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>155</sub>H<sub>156</sub>N<sub>4</sub>O<sub>26</sub> (2490.95): C 74.74, H 6.31, N 2.25%; found: C 74.65, H 6.57, N 2.17%.

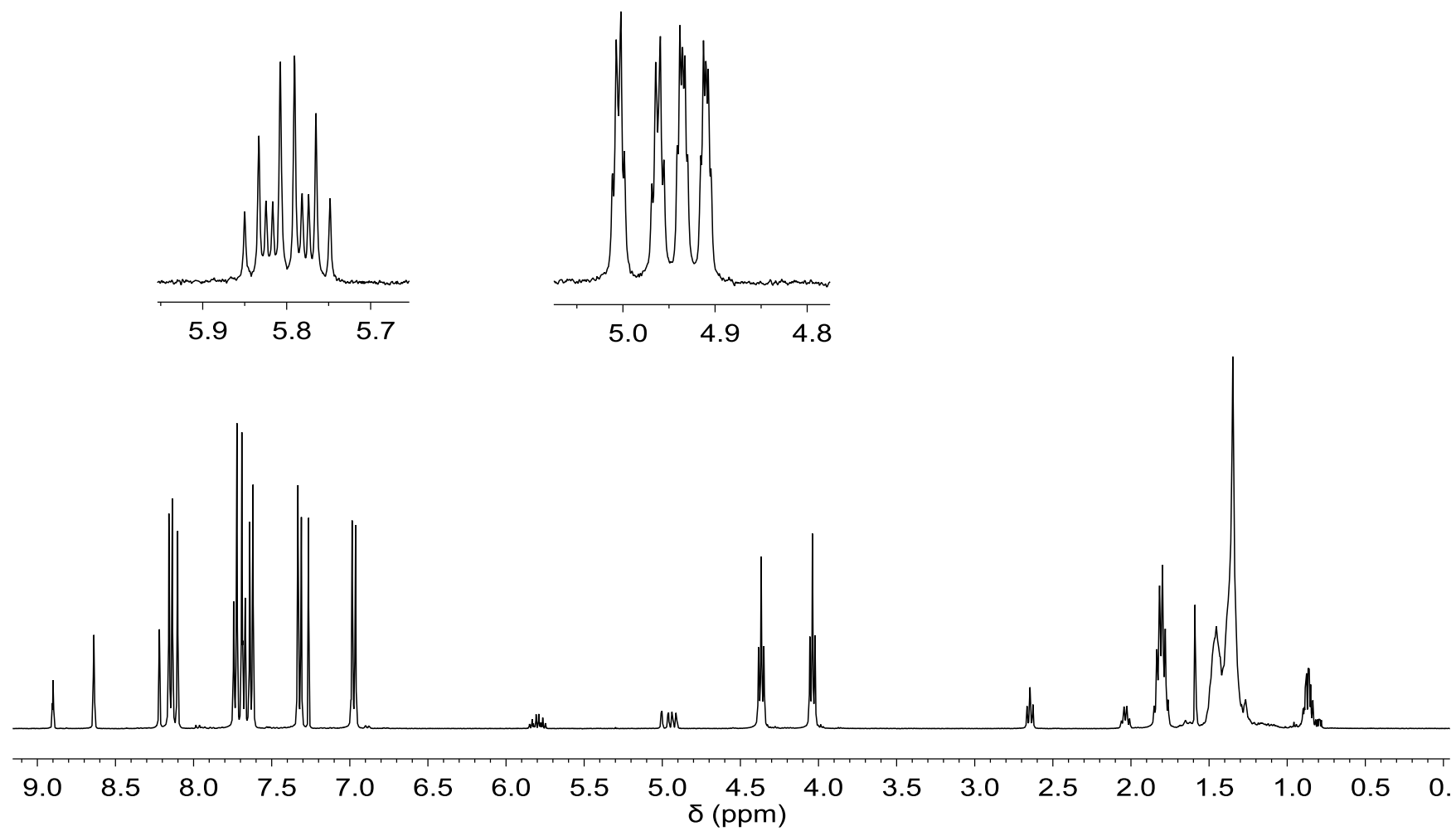
*Synthesis of 7.* To a solution of **10** (472 mg, 1.00 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) at 0 °C, were added acryloyl chloride (0.11 mL, 1.40 mmol) and triethylamine (0.20 mL, 1.40 mmol). The reaction mixture was stirred at r.t. for 30 min, and a saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution (30 mL) was then added. The layers were separated. The aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were washed (with brine and then H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and precipitation in AcOEt gave pure **7** (446 mg, 85%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.17 (d, 2H, arom. H), 7.75 (d, 2H, arom. H), 7.69 (d, 2H, arom. H), 7.64 (d, 2H, arom. H), 7.33 (d, 2H, arom. H), 6.99 (d, 2H, arom. H), 6.40 (dd, 17.4 and 1.6 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 6.13 (dd, 17.3 and 10.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>), 5.82 (dd, 10.4 and 1.5 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.16 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OAr), 4.06 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89-1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.73-1.63 (m, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.30 (m, 12H, aliph. H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 169.49, 164.98, 163.86, 151.76, 145.04, 136.86, 132.80, 132.51, 130.57, 128.80, 128.49, 127.85, 122.72, 121.39, 119.02, 114.53, 111.17, 68.50, 64.82, 29.59, 29.56, 29.46, 29.36, 29.24, 28.76, 26.12, 26.05. MS (ESI): 548.60 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub> (525.64): C 75.41, H 6.71, N 2.66%; found: C 75.21, H 6.84, N 2.73%.

*Synthesis of 8.* To a solution of **12** (500 mg, 0.69 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) at 0 °C, were added acryloyl chloride (0.08 mL, 0.98 mmol) and triethylamine (0.13 mL, 0.97 mmol). The reaction mixture was stirred at r.t. for 30 min, and a saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution (50 mL) was then added. The layers were separated. The aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were washed (with brine and then H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and precipitation in AcOEt gave pure **8** (483 mg, 90%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.27 (d, 2H, arom. H), 8.02 (d, 1H, arom. H), 7.63 (d, 2H, arom. H), 7.55 (d, 2H, arom. H), 7.37 (d, 2H, arom. H), 7.28 (d, 2H, arom. H), 6.99 (d, 2H, arom. H), 6.58 (dd, 1H, arom. H), 6.55 (d, 1H, arom. H), 6.35 (dd, 17.3 and 1.6 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 6.10 (dd, 17.3 and 10.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>), 5.79 (dd, 10.4 and 1.6 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.15-4.03 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 4.01 (t, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.92 [dd, 9.0 and 6.0 Hz, 1 diastereotopic H of OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)], 3.84 [dd, 9.0 and 6.6 Hz, 1 diastereotopic H of OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)], 1.93-1.77 (m, 5H, CHCH<sub>3</sub> and 2x CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 1.70-1.25 (m, 18H, aliph. H), 1.05 (d, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 0.98 and 0.91 (2t, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 165.95, 164.91, 164.49, 163.17, 161.67, 158.87, 155.61, 149.88, 138.58, 134.28, 132.35, 131.50, 130.01, 128.56, 127.94, 127.47, 126.61, 122.19, 121.92, 114.71, 110.44, 105.55, 99.92, 73.12, 68.67, 68.08, 64.33, 34.65, 31.78, 29.32, 29.23, 29.21, 28.97, 28.48, 25.98, 25.60, 25.55, 22.61, 16.15, 13.82, 11.02. MS (ESI): 801.50 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>O<sub>9</sub> (778.98): C 74.01, H 7.50%; found: C 73.88, H 7.48%.

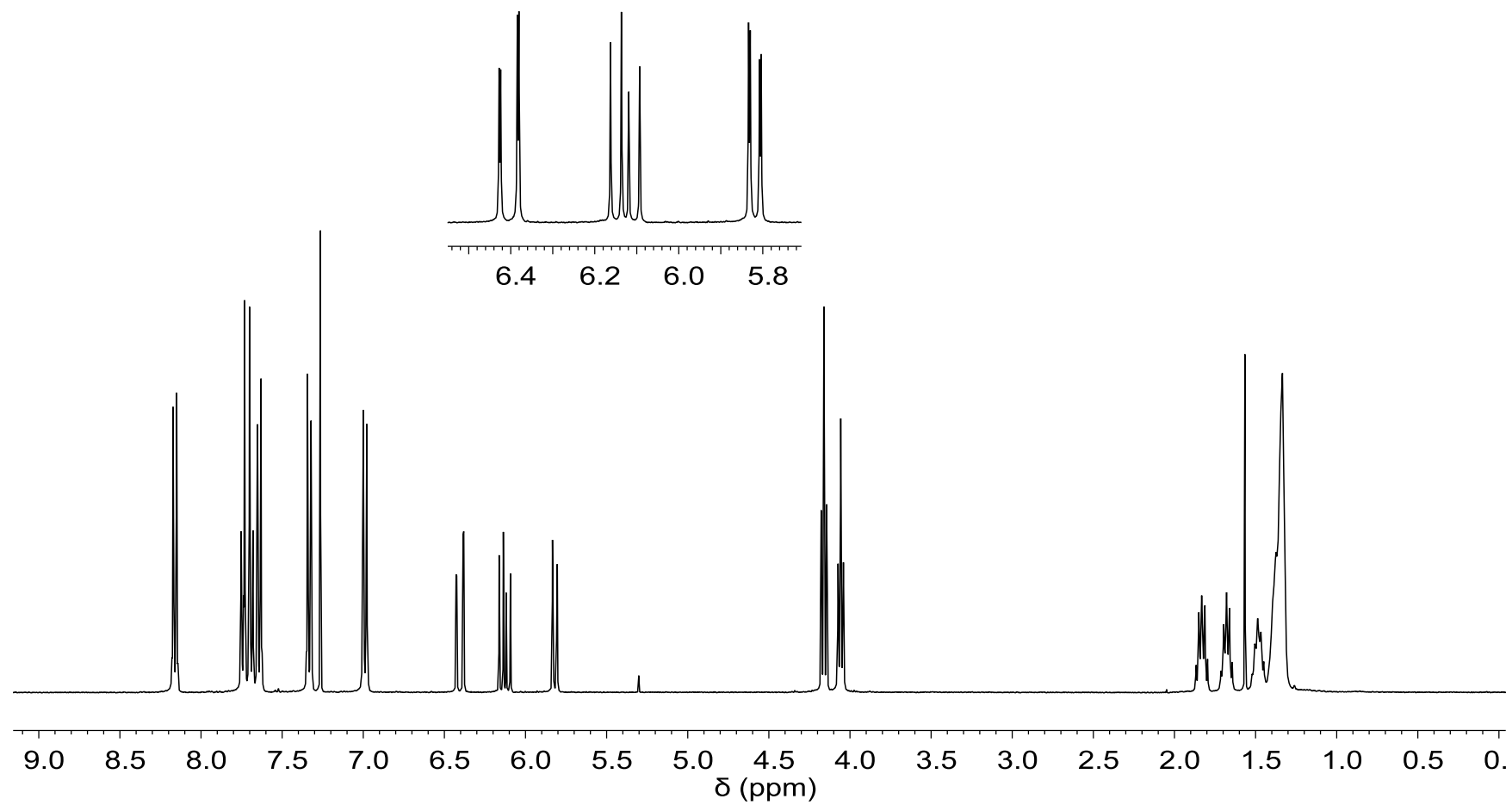
*Synthesis of 9.* To a solution of ferrocenecarboxylic acid (1.00 g, 4.35 mmol) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.46 mL, 4.35 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) at 0 °C, were added DPTS (1.28 g, 4.35 mmol) and EDC (0.77 mL, 4.35 mmol). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h and at r.t. for 18 h. The solution was then washed (H<sub>2</sub>O), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 3% AcOEt) gave pure **9** (0.84 g, 59%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 6.44 (dd, 17.4 and 1.5 Hz, 1H, *trans*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 6.19 (dd, 17.4 and 10.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>), 5.87 (dd, 10.4 and 1.5 Hz, 1H, *cis*-CH=CHCO<sub>2</sub>), 4.79 (t, 2H, HCp), 4.47-4.42 (m, 4H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C), 4.41 (t, 2H, HCp), 4.20 (m, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 171.26, 165.87, 131.12, 128.22, 71.56, 70.21, 69.90, 62.58, 61.95. MS (ESI): 351.10 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Fe (328.15): C 58.56, H 4.91%; found: C 58.53, H 5.16%.



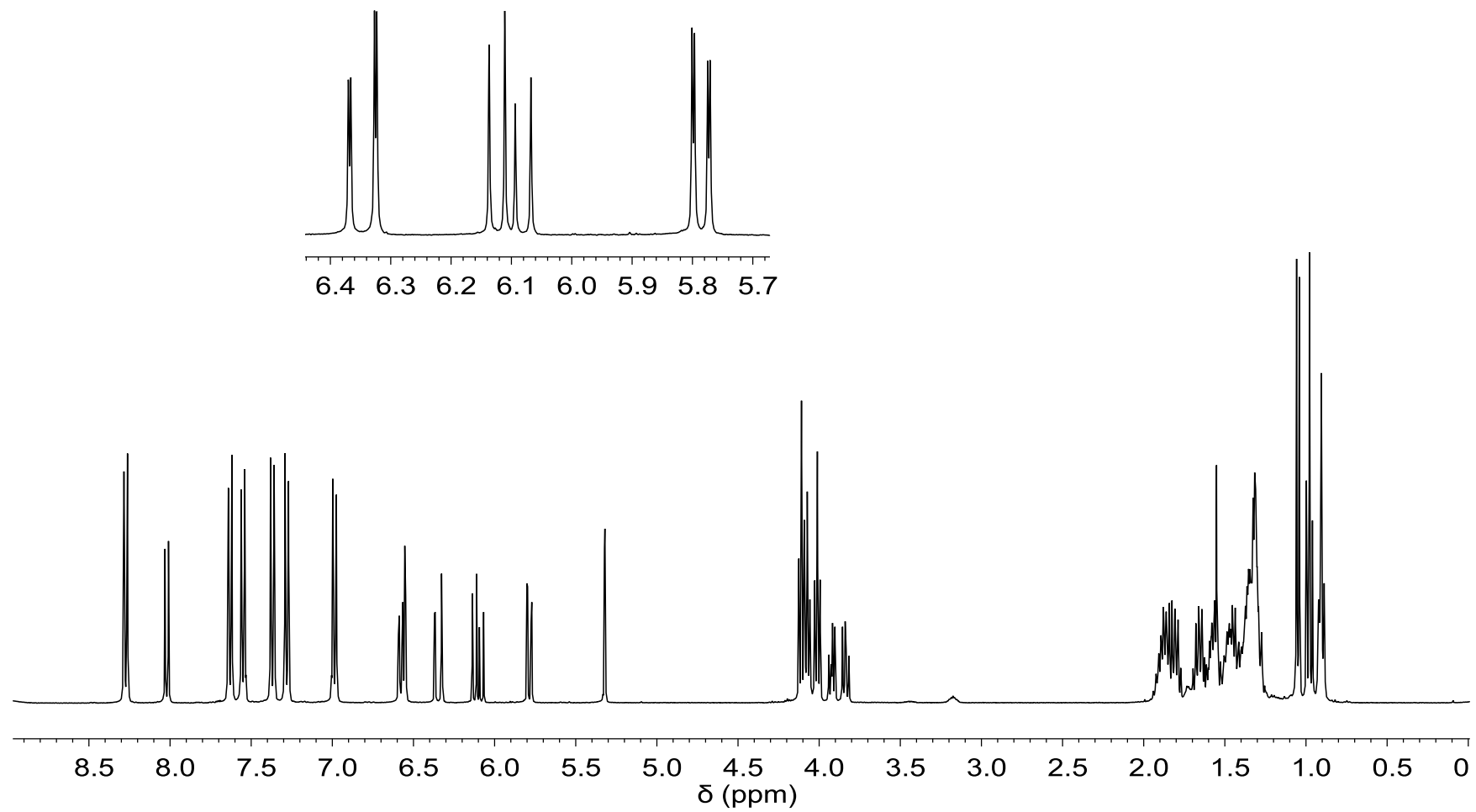
**Figure S1.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (insets show the olefinic regions).



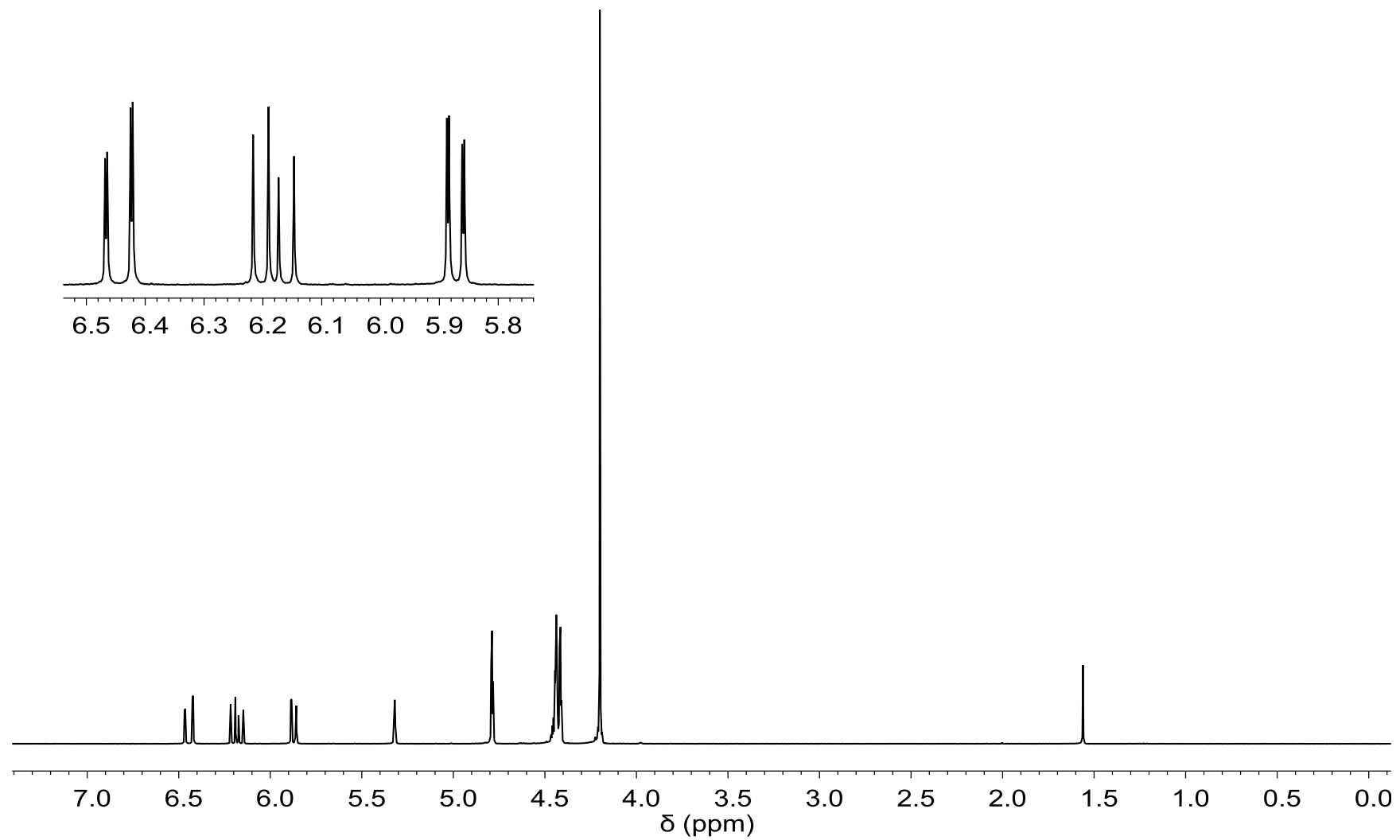
**Figure S2.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **6** in  $\text{CDCl}_3$  (insets show the olefinic regions).



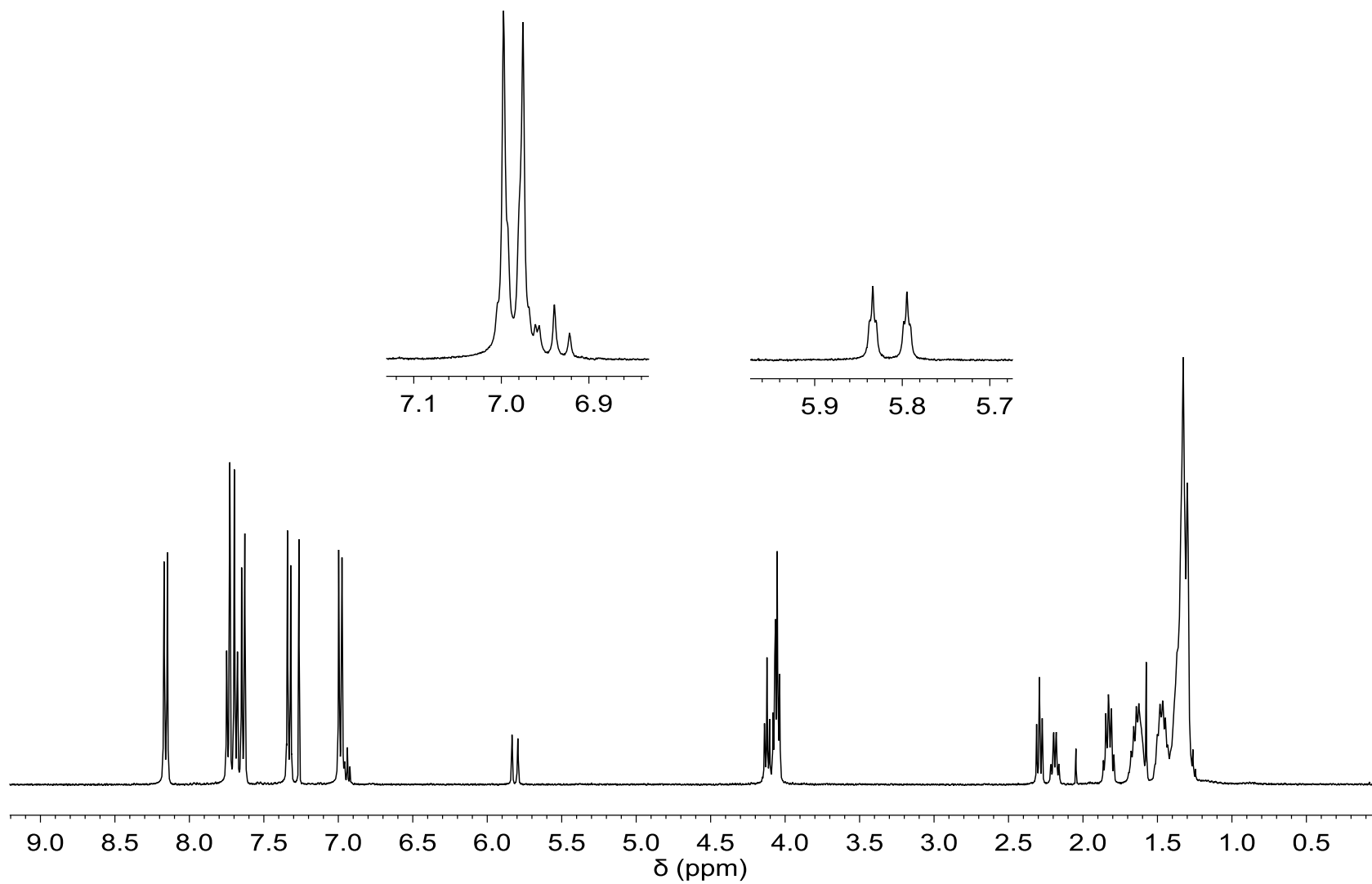
**Figure S3.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **7** in  $\text{CDCl}_3$  (inset shows the olefinic region).



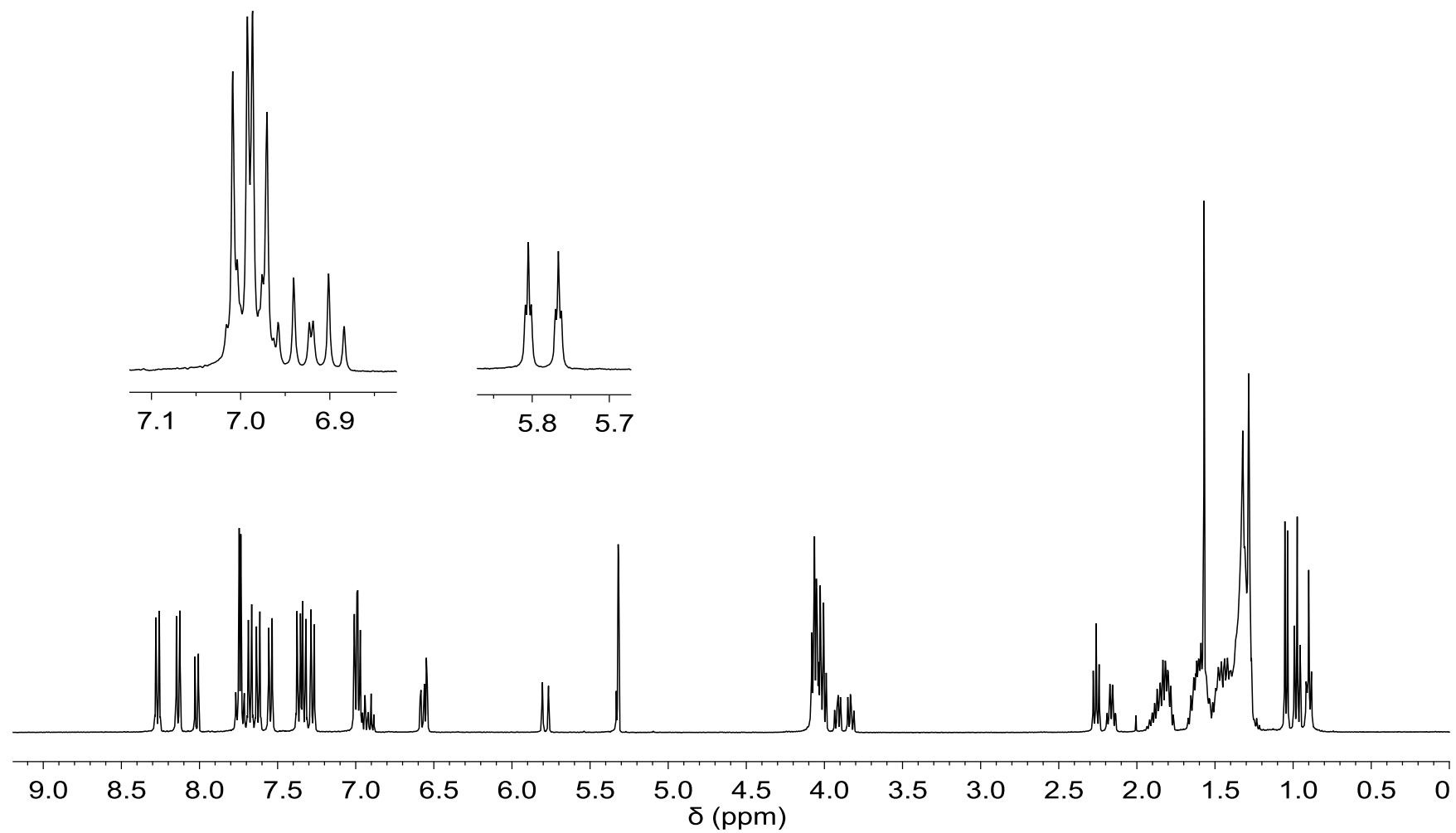
**Figure S4.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (inset shows the olefinic region).



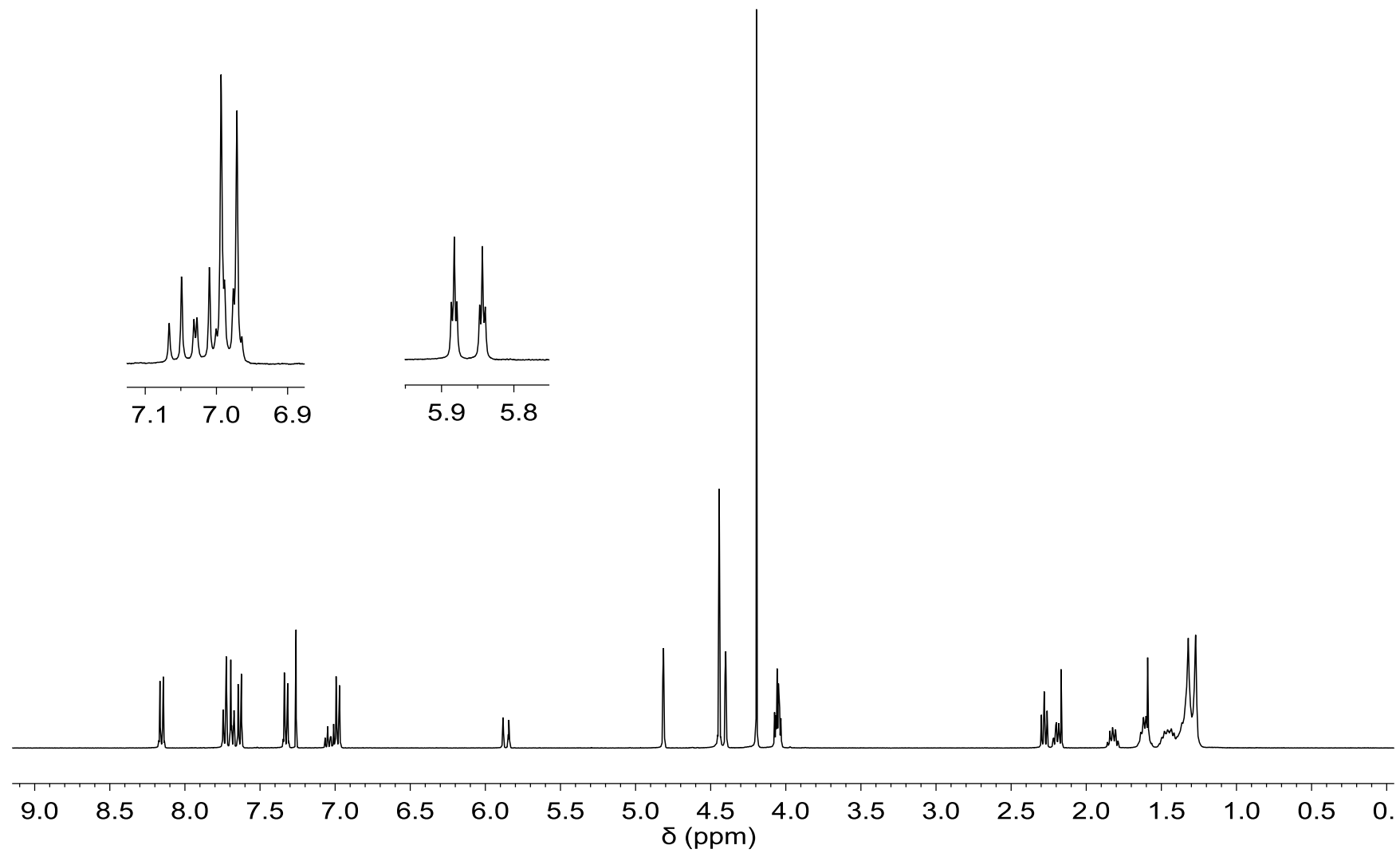
**Figure S5.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **9** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (inset shows the olefinic region).



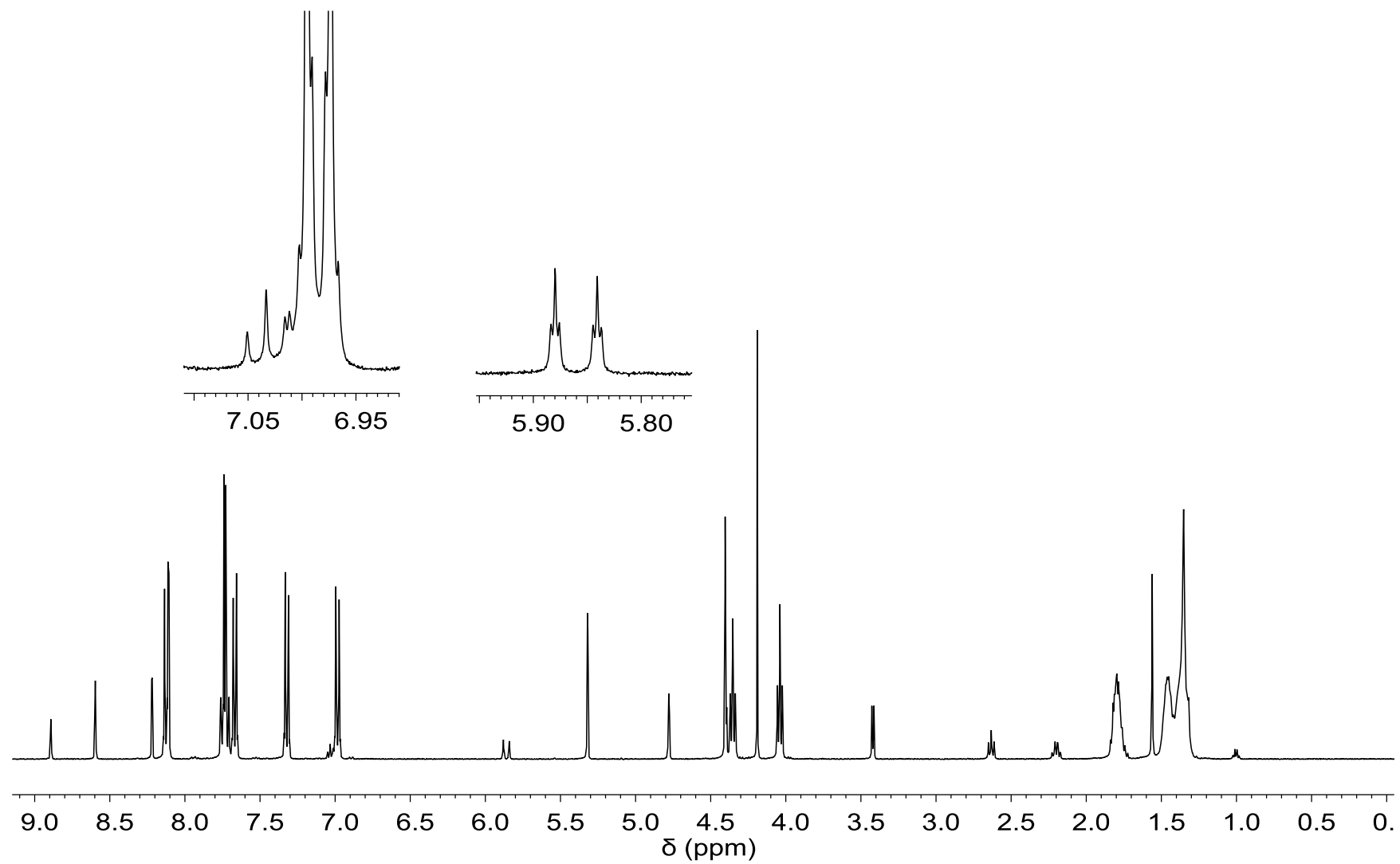
**Figure S6.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CDCl}_3$  (insets shows the olefinic regions).



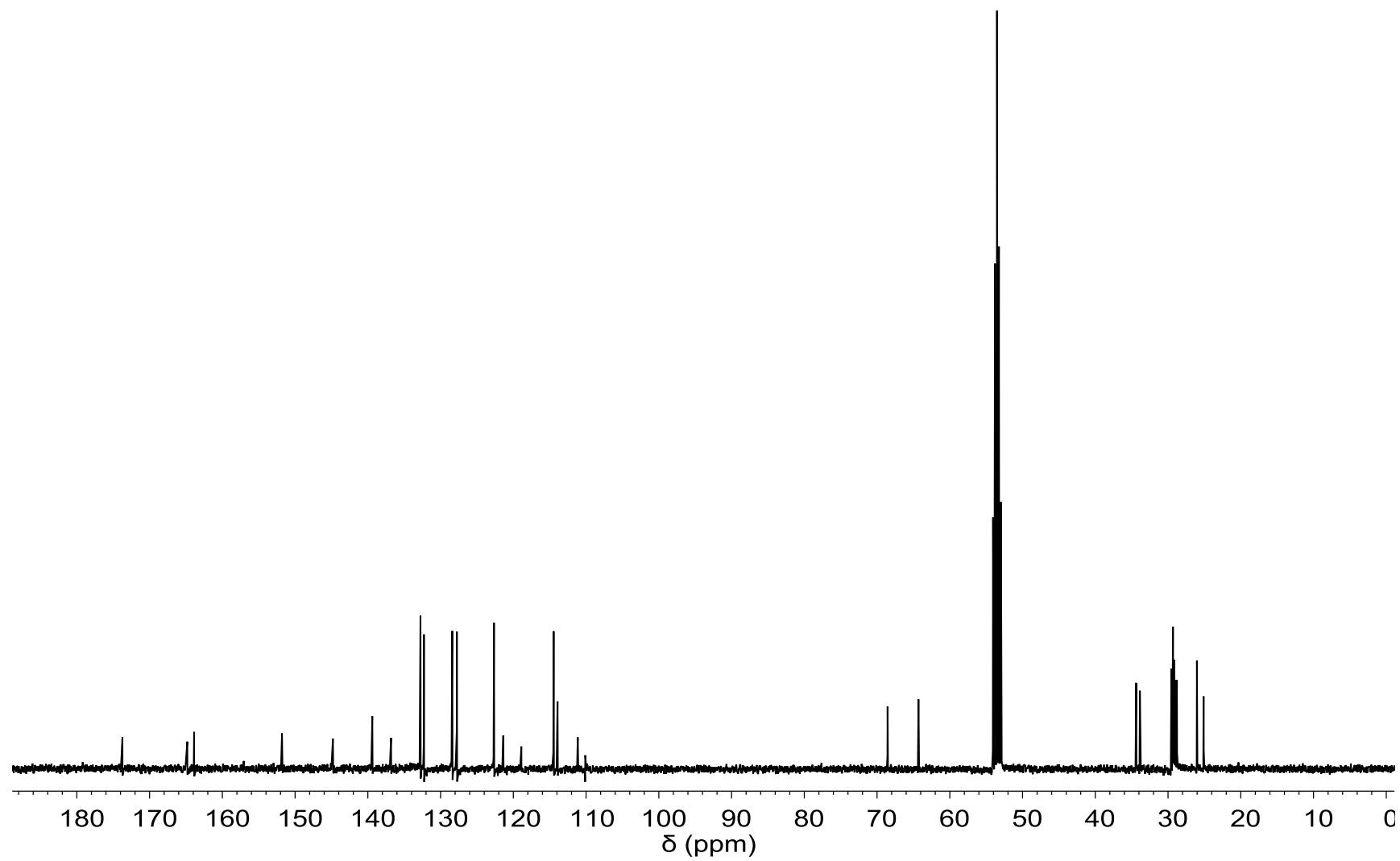
**Figure S7.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (insets show the olefinic regions).



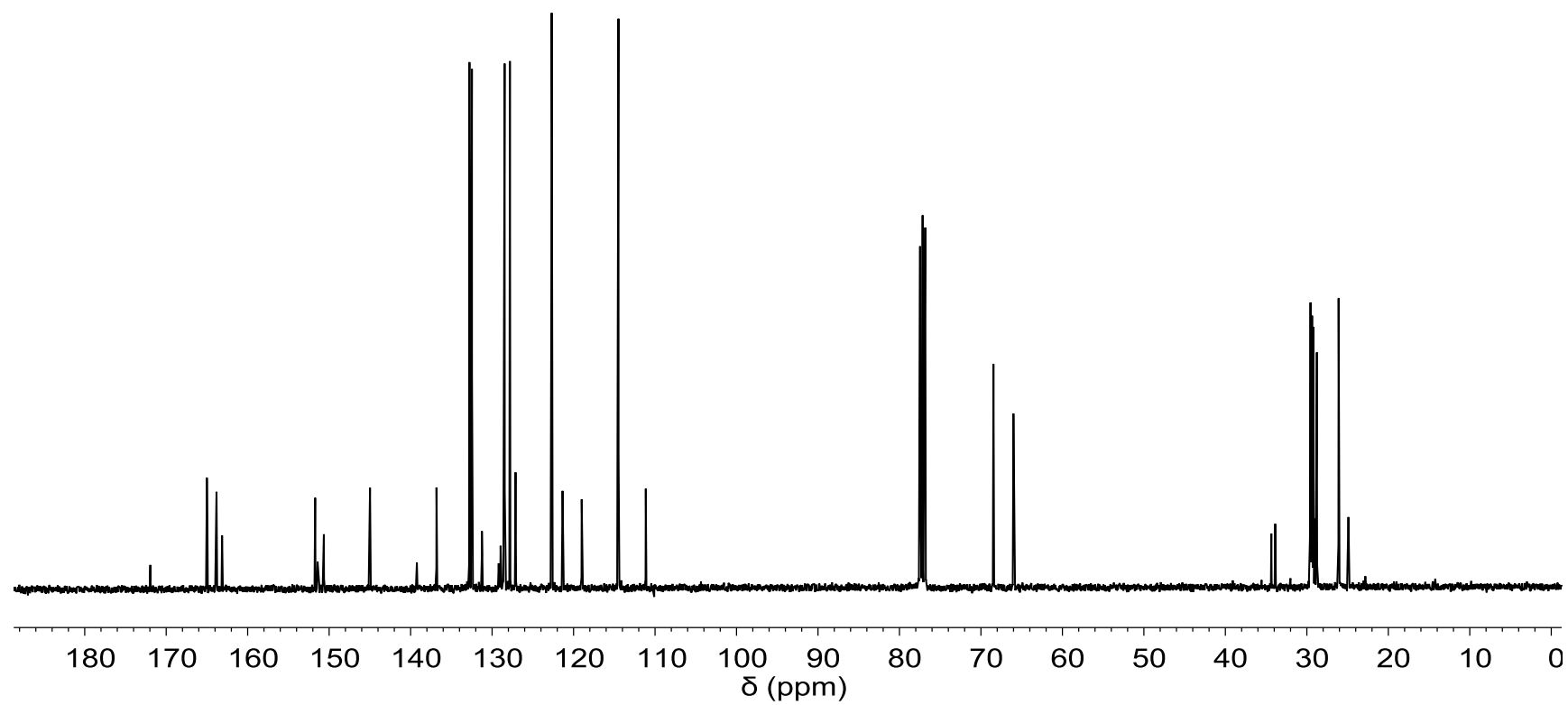
**Figure S8.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **3** in  $\text{CDCl}_3$  (insets show the olefinic region).



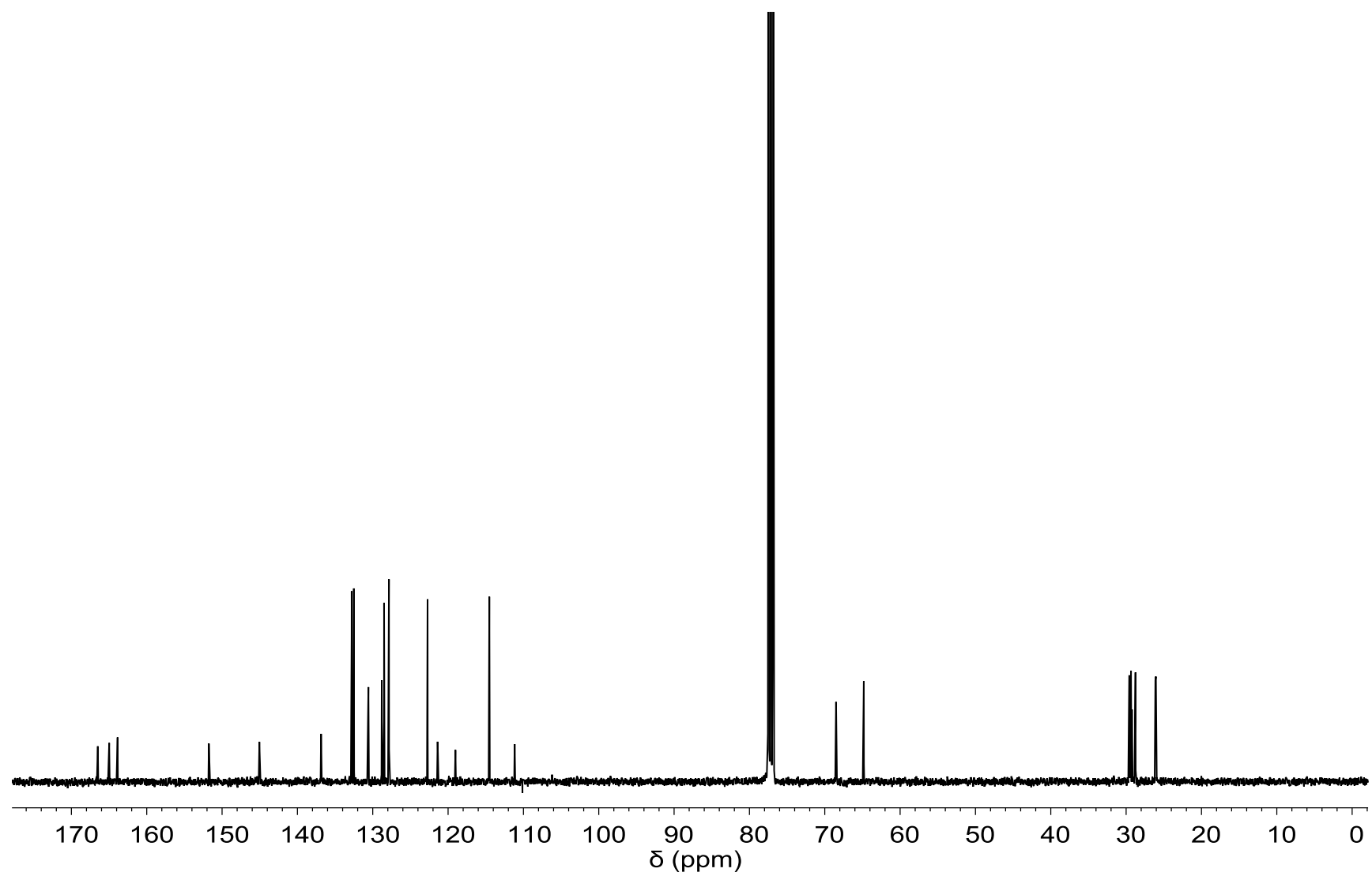
**Figure S9.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (insets show the olefinic regions).



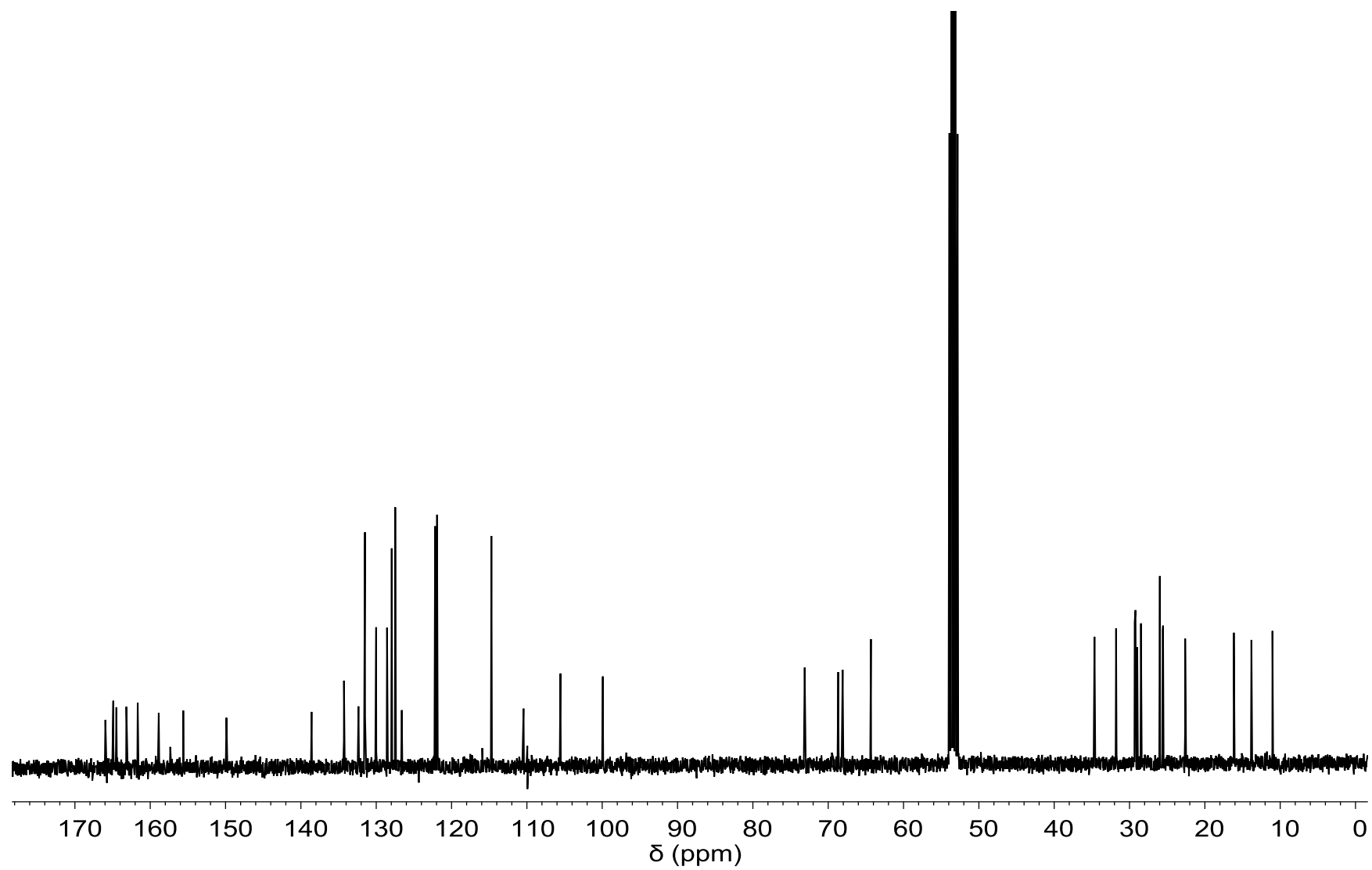
**Figure S10.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



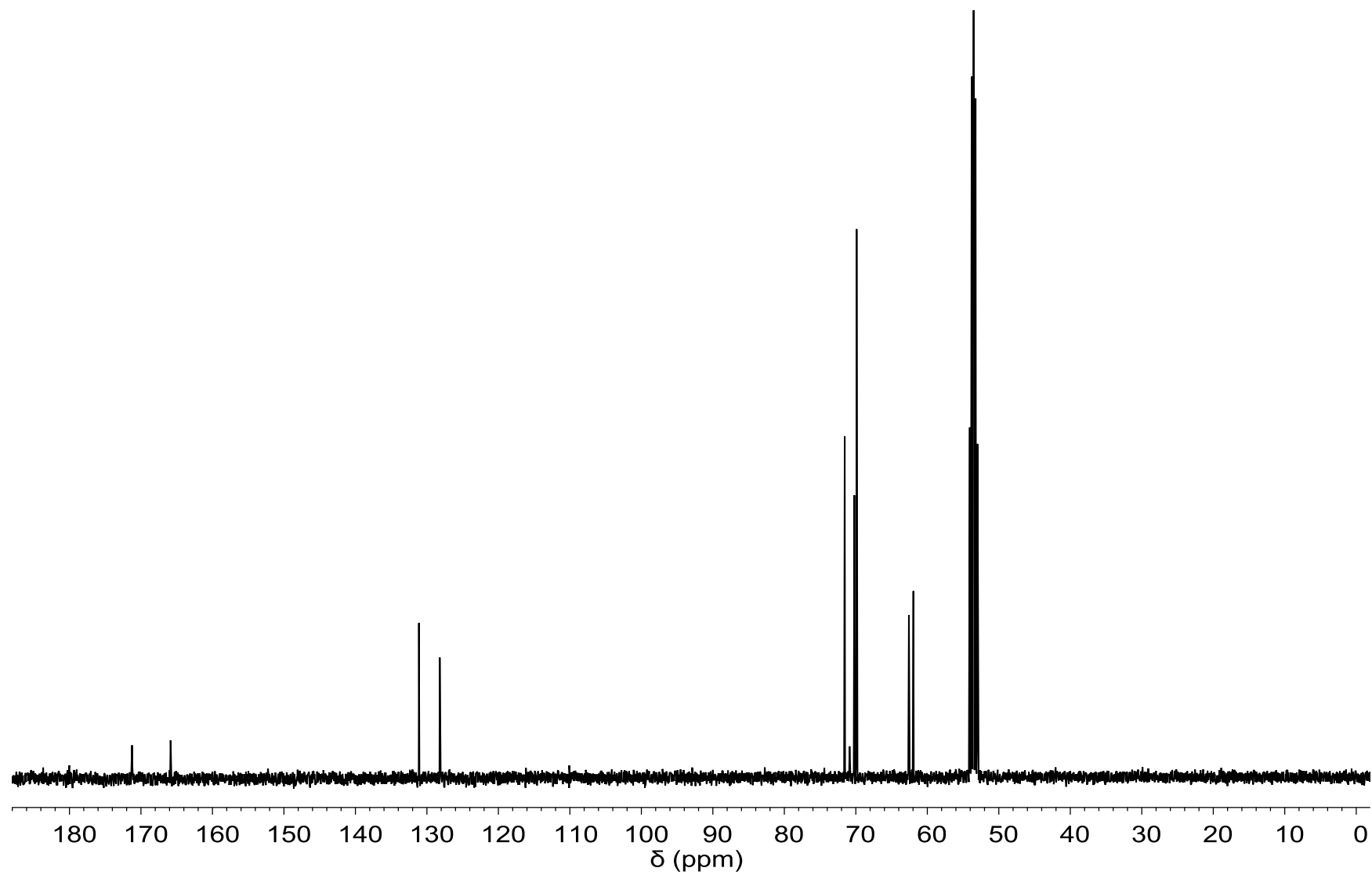
**Figure S11.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **6** in  $\text{CDCl}_3$ .



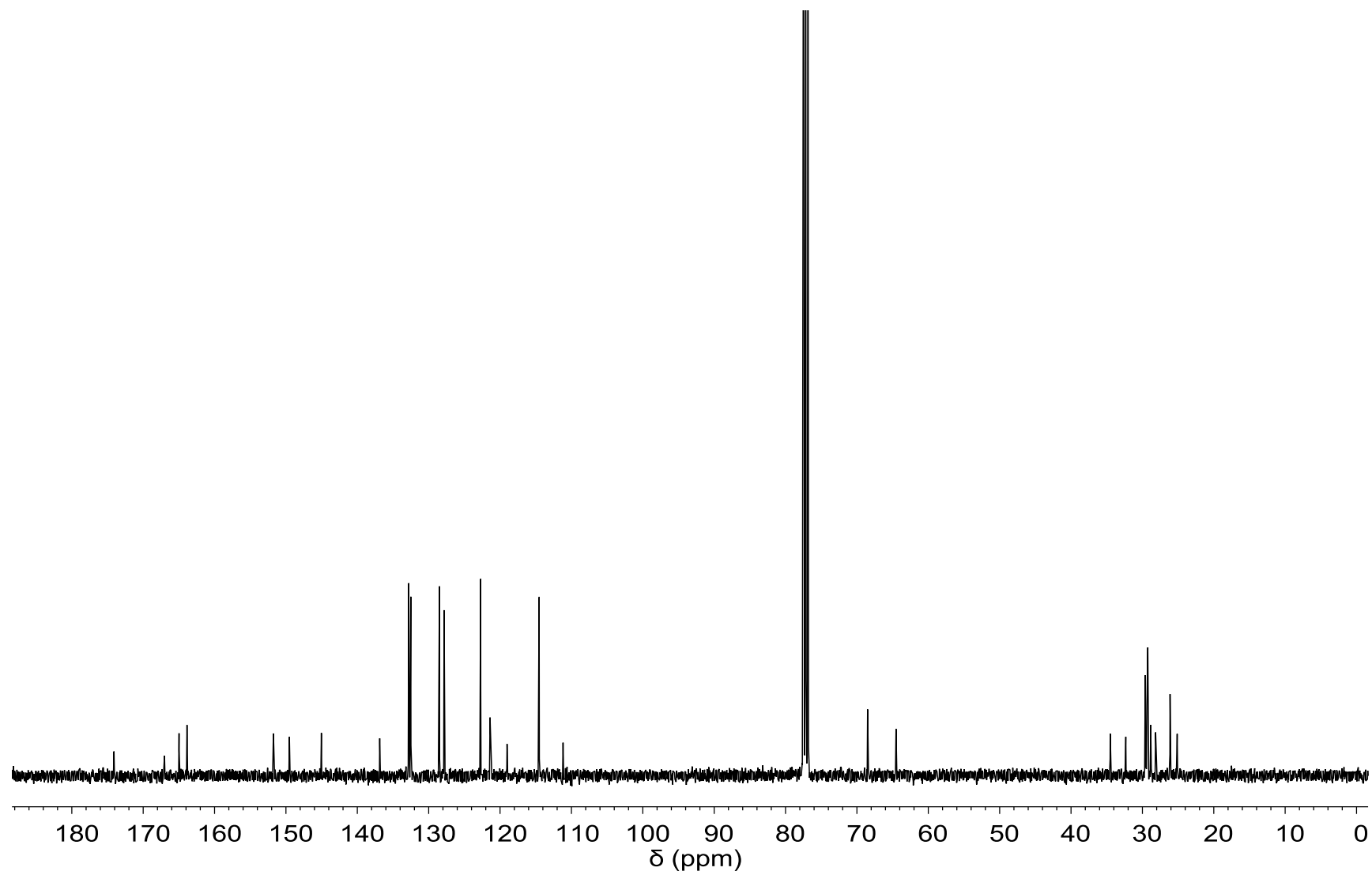
**Figure S12.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **7** in  $\text{CDCl}_3$ .



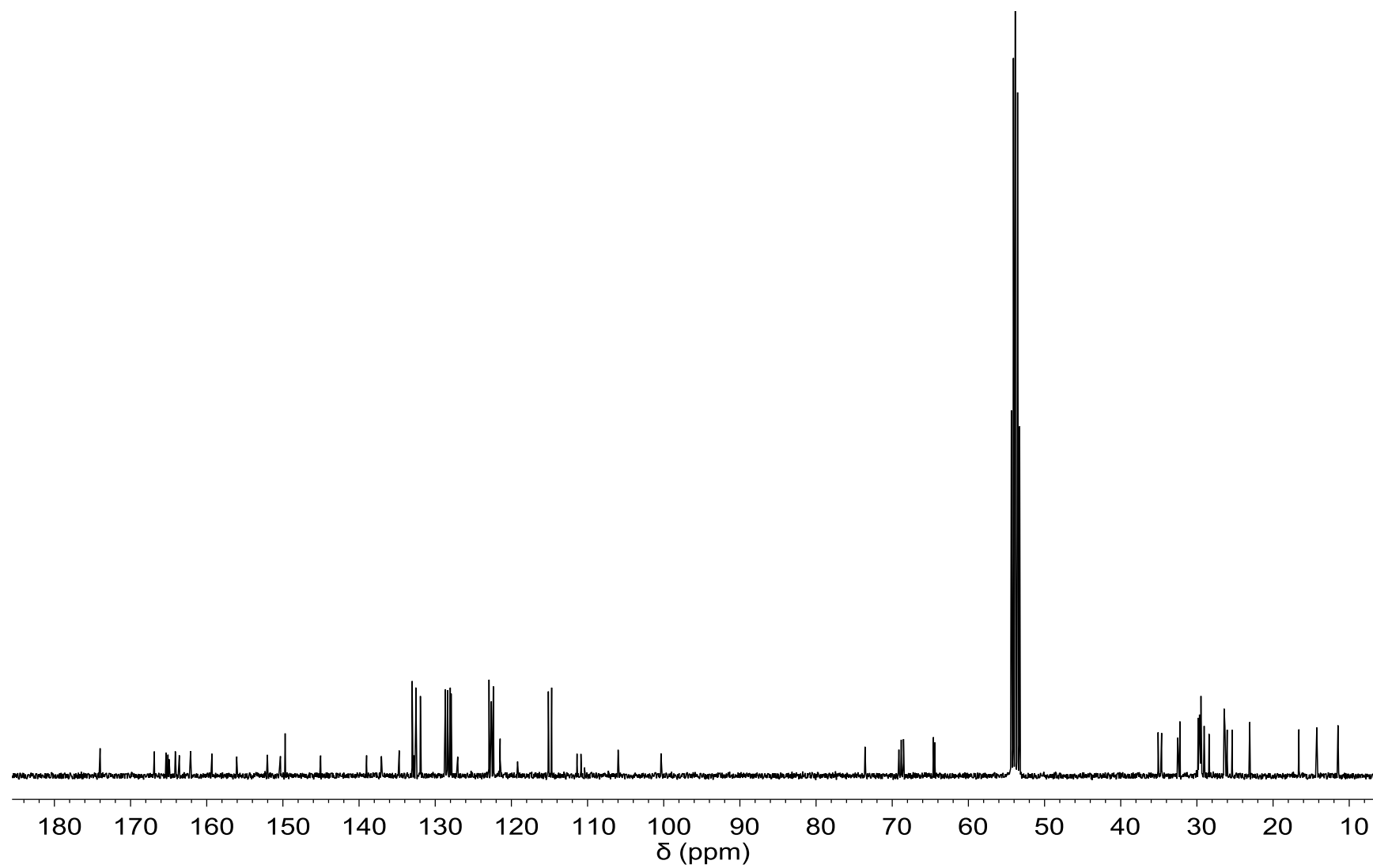
**Figure S13.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



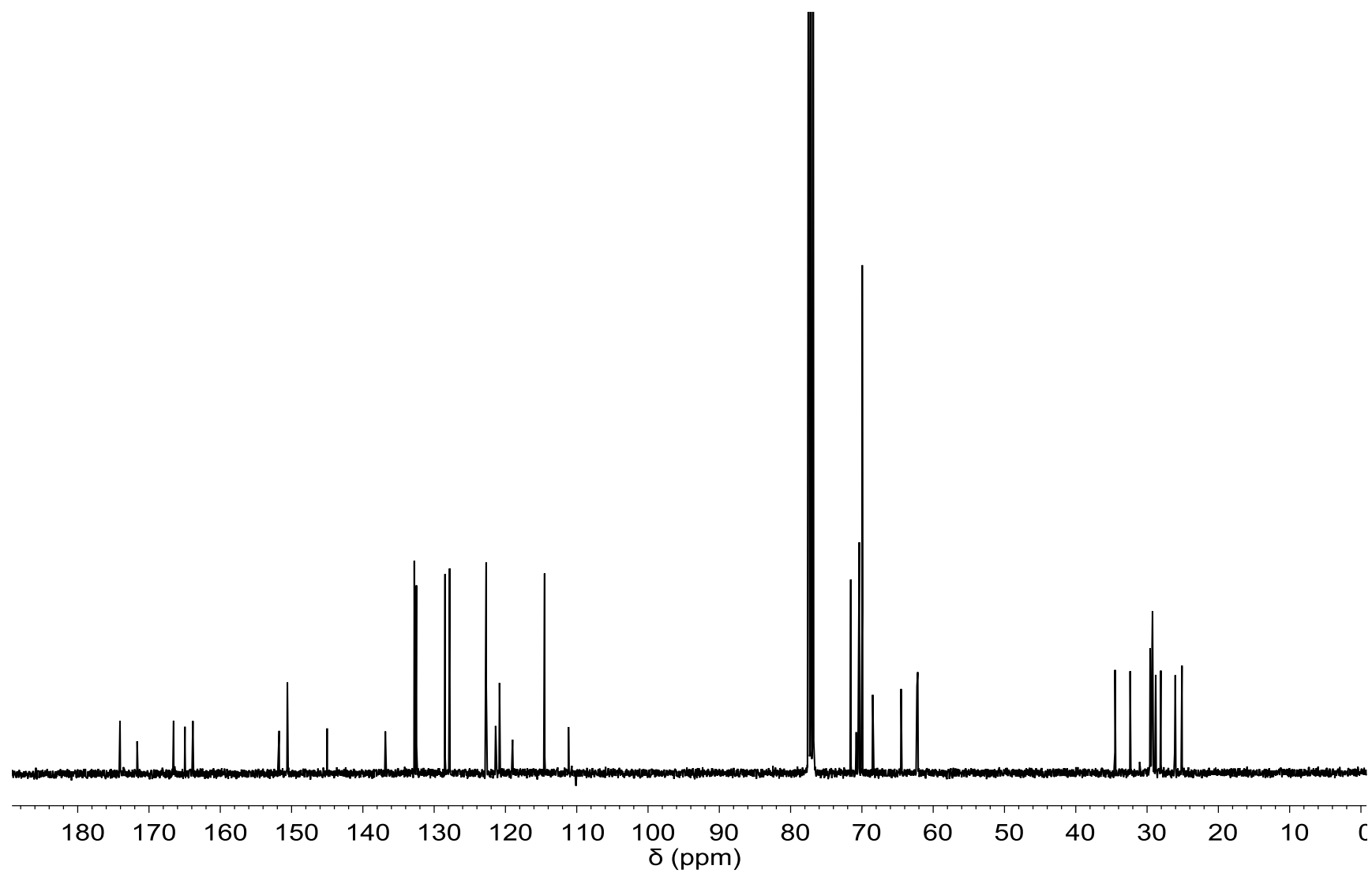
**Figure S14.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **9** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



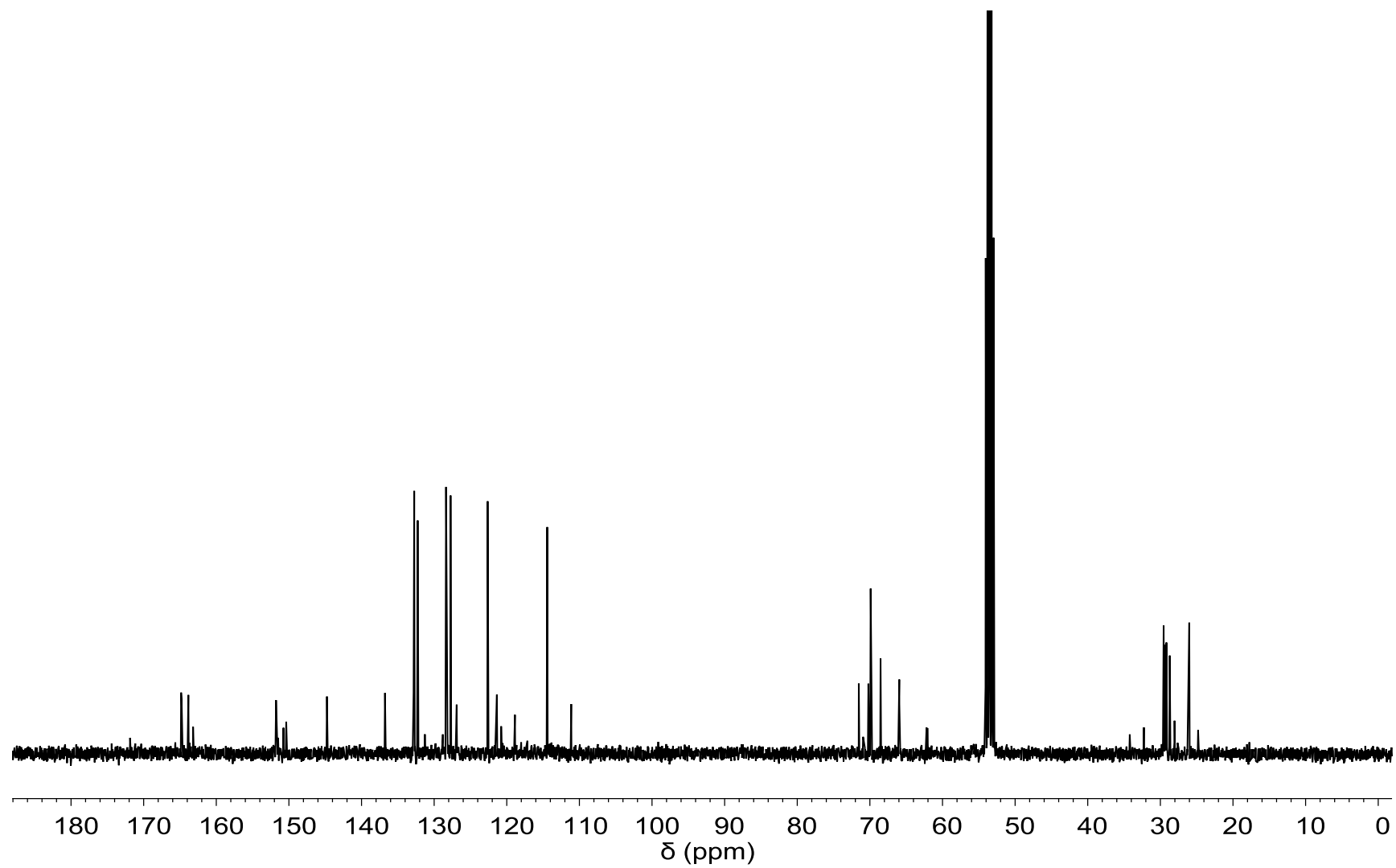
**Figure S15.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **1** in  $\text{CDCl}_3$ .



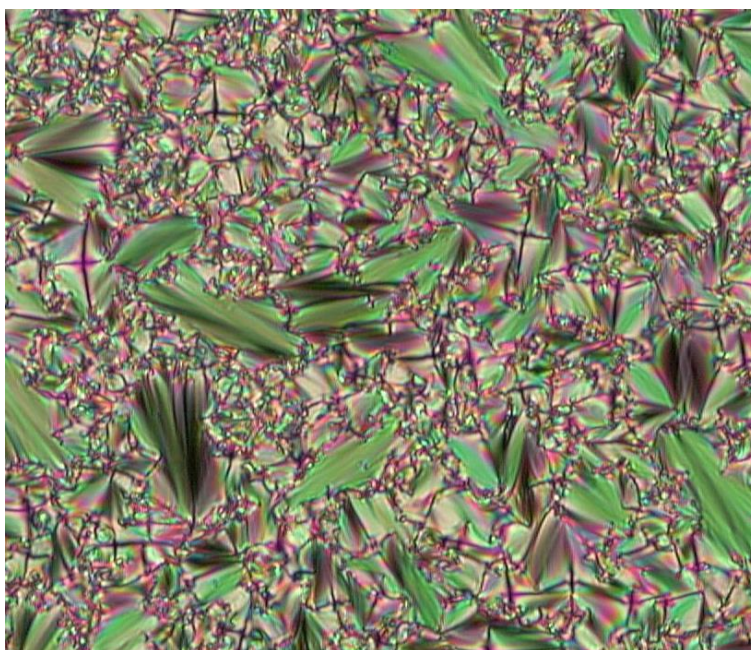
**Figure S16.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



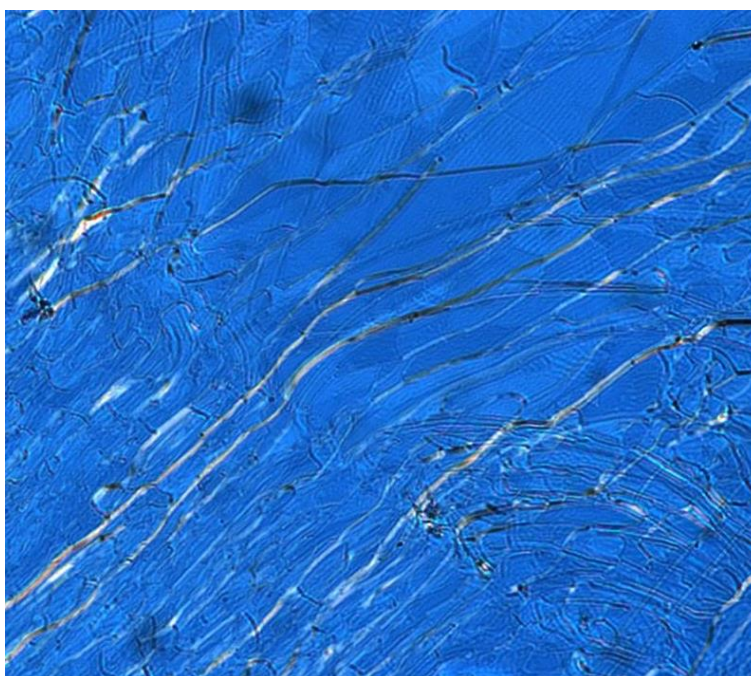
**Figure S17.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **3** in  $\text{CDCl}_3$ .



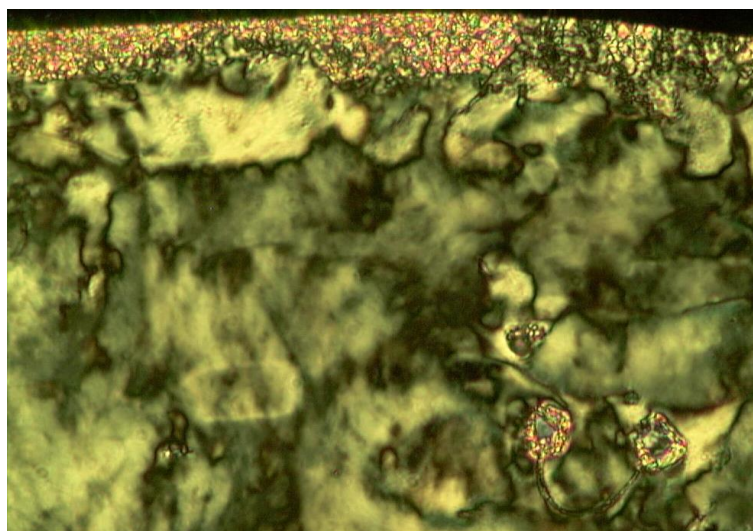
**Figure S18.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



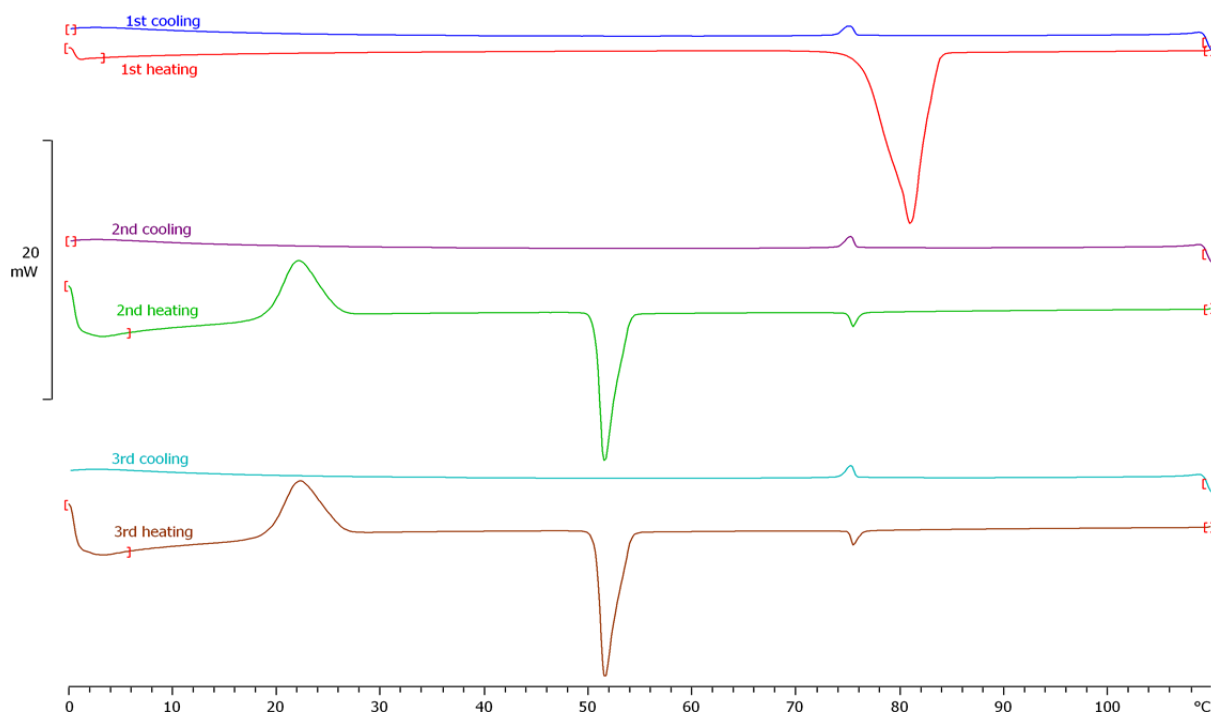
**Figure S19.** Thermal-polarized optical micrograph of the focal-conic fan texture displayed by compound **6** in the smectic A phase at 190 °C.



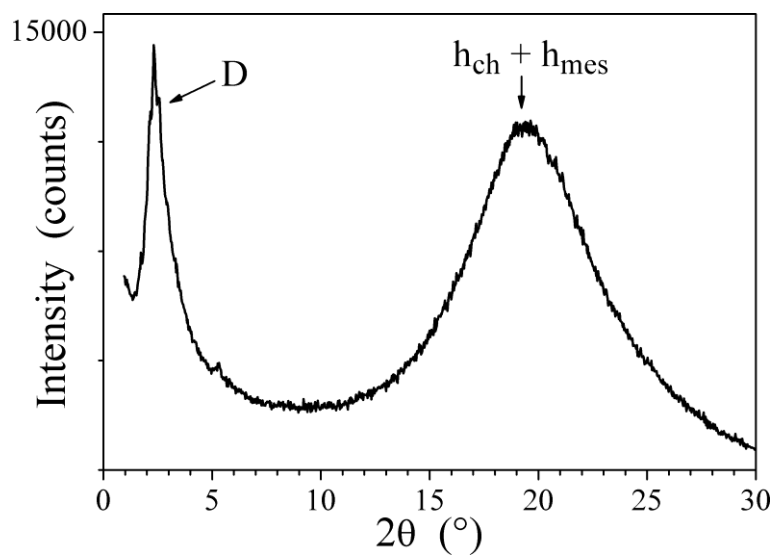
**Figure S20.** Thermal-polarized optical micrograph of the Grandjean-plane texture displayed by compound **8** in the chiral nematic phase at 100 °C.



**Figure S21.** Thermal-polarized optical micrograph of the *schlieren* texture displayed by compound **3** in the smectic C phase at 33 °C.



**Figure S22.** Differential scanning thermograms of compound **3**.



**Figure S23.** X-ray diffractogram of compound **2** recorded at 120 °C in the chiral nematic phase.

#### References.

- [1] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814-2831.
- [2] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241-245.