

unine

UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

Faculté des Sciences, Institut de Chimie
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire

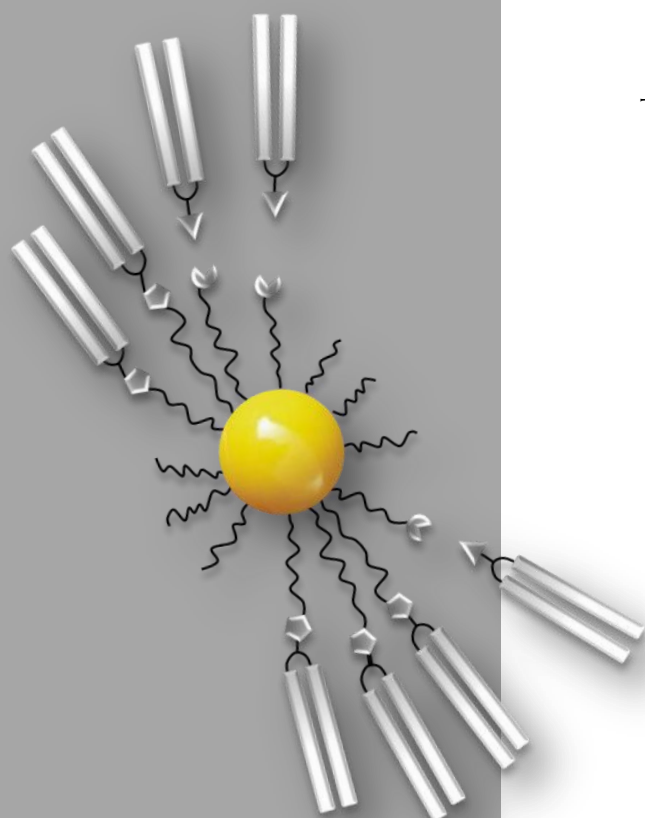
La chimie click pour la conception de nanoparticules d'or liquides-cristallines

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
Pour l'obtention du titre de *Docteur ès Sciences*

Par

Sylvain MISCHLER

Titulaire d'un Master of Science in Micro- and Nanotechnology
De l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel



Soutenue le 20 avril 2012

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**La chimie click pour la conception de na-
noparticules d'or liquides-cristallines**

Sylvain MISCHLER

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse),
R. Neier et
D. Guillon (Université de Strasbourg, F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 25 avril 2012

Le doyen :
P. Kropf

Remerciements

En préambule, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.

Je remercie tout d'abord mon Directeur de thèse, le Professeur Robert Deschenaux, de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer son groupe de recherche et permis d'explorer le domaine fascinant des nanoparticules d'or et des cristaux liquides. Vos nombreux conseils, votre disponibilité, votre légendaire sens de l'humour et la bonne ambiance régnant dans vos laboratoires ont été une véritable source de motivation afin de mener à bien ce projet.

J'adresse également mes remerciements aux Professeurs Reinhard Neier et Daniel Guillon pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Un grand merci pour les commentaires très encourageant sur la qualité de ce manuscrit.

Merci à l'Université de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour le soutien et le financement de ce projet.

Mes pensées vont ensuite à l'ensemble du « groupe Deschenaux » ainsi qu'à tous les collègues, apprentis, collaborateurs et membres du personnel de l'Institut. Je remercie spécialement Luyen et Cyril pour tous les « blind tests », le petit Kopp pour les nombreuses parties de « Tic-Tac Poker » et bien sûr le clan des « Kékés » avec Malandrin alias Guigs l'ancien, Bubûche le bûcheron, Nicky Larson le vieux Tzak, José les gros bras et Dam'dam pour le nombre incalculable de fous rires que nous avons eu ensemble.

Enfin, ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée particulière pour tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé (...et supporté) dans les bons comme dans les moments plus difficiles.

Merci à toutes et tous !

Liste des abréviations

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine	I	Liquide isotrope
ΔH	Différence d'enthalpie	IR	Infrarouge
δ	Déplacement chimique	j	Jour
AIBN	2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile)	M	Mésophase non identifiée
Aliph.	Aliphatique	MALDI	Ionisation-désorption assistée par matrice
Anal.	Analyse élémentaire	Me	Méthyle
Ar	Aryle	MeOH	Méthanol
Arom.	Aromatique	min	Minute
AuNPs	Nanoparticules d'or	MS	Spectroscopie de masse
Calc.	Calculé	MsCl	Chlorométhanesulfonyle
CC	Chromatographie sur colonne	N	Phase nématique
CCM	Chromatographie sur couche mince	N*	Phase nématique chirale
Col	Phase colonnaire	POM	Microscopie à lumière polarisée
conc.	Concentré	RMN	Résonance magnétique nucléaire
Cr	Solide ou solide cristallin	Sm	Phase smectique
Cub	Phase cubique	SmA	Phase smectique A
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	SmA*	Phase smectique A chirale
DMF	Diméthylformamide	SmC	Phase smectique C
DMSO	Diméthylsulfoxyde	SmC*	Phase smectique C chirale
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate	SmX*	Phase smectique chirale indéterminée
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel	SPR	Résonance plasmonique de surface
ESI	Ionisation par électro-spray	T	Température
Et ₃ N	Triéthylamine	t.a.	Température ambiante
EtOH	Ethanol	TEM	Microscopie à transmission électronique
G	Etat vitreux	TG	Thermogravimétrie
G0	Génération zéro	T_g	Transition vitreuse
G1	Première génération	THF	Tétrahydrofurane
G2	Deuxième génération	TOAB	Bromure de tétraoctylammonium
G3	Troisième génération	UV	Ultraviolet
GPC	Chromatographie sur gel perméable	ν	Fréquence de vibration
h	Heure	vis	Visible

Résumé

Ce travail de thèse présente une nouvelle voie de synthèse efficace à l'obtention de nanoparticules d'or liquides-cristallines. La stratégie adoptée est fondée sur l'utilisation de la chimie click et consiste au greffage par cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I) de dendrons liquides-cristallins à la surface de nanoparticules d'or. L'influence de différents paramètres (nombre, nature et génération des unités dendritiques greffées) sur l'efficacité de cette nouvelle méthodologie de synthèse et sur l'organisation supramoléculaire des matériaux hybrides formés a été étudiée. Plusieurs catégories de nanoparticules dendronisées ont été préparées et caractérisées avec succès. Des nanoparticules d'or présentant un comportement lamellaire ainsi qu'un mésomorphisme non identifié ont été obtenues. Nos résultats démontrent que la chimie click est un outil synthétique probant pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or par des macromolécules, tels que des dendrons liquides-cristallins. Les conditions douces de la réaction click permettent l'utilisation de nombreux types de promoteurs mésomorphes ouvrant une nouvelle porte dans la conception et le développement de métamatériaux.

Mots-clés : nanoparticules d'or, cristaux liquides, chimie click, organisation supramoléculaire, métamatériaux.

Keywords: gold nanoparticles, liquid crystals, click chemistry, supramolecular organisation, metamaterials.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Nanoparticules d'or (AuNPs)	1
1.1.1	<i>Intérêt et utilisation historique</i>	1
1.1.2	<i>Propriétés</i>	2
1.1.3	<i>Synthèses</i>	4
1.1.4	<i>Applications</i>	7
1.2	Cristaux liquides	9
1.2.1	<i>Description générale</i>	9
1.2.2	<i>Types de phases liquides-cristallines</i>	10
1.2.3	<i>Caractérisations</i>	12
1.2.4	<i>Découverte historique</i>	13
1.2.5	<i>Applications</i>	13
1.3	Nanoparticules d'or et cristaux liquides : une combinaison intéressante	16
1.3.1	<i>Insertion de AuNPs dans des matrices liquides-cristallines</i>	17
1.3.2	<i>Fonctionnalisation de AuNPs par des dendrons liquides-cristallins</i>	18
1.4	Chimie click	19
1.4.1	<i>Généralités</i>	19
1.4.2	<i>Cycloaddition 1,3-dipolaire</i>	19
1.4.3	<i>Mécanisme catalytique</i>	21
1.4.4	<i>Applications</i>	22
1.5	Conclusions	23
2	But du travail	25
3	Nanoparticules de base	27
3.1	Synthèse	27
3.1.1	<i>Considérations préliminaires</i>	27
3.1.2	<i>Méthode de Brust-Schiffrin</i>	29
3.1.3	<i>Mécanisme réactionnel</i>	30
3.1.4	<i>Contrôle de la taille</i>	30
3.1.5	<i>Méthode de purification</i>	31
3.2	Caractérisations	31
3.2.1	<i>Analyse RMN-¹H</i>	32
3.2.2	<i>Analyse TEM</i>	33
3.2.3	<i>Analyse UV-vis</i>	34
3.2.4	<i>Analyse TG</i>	36
3.3	Conclusions	37
4	Nanoparticules azido-fonctionnalisées	39
4.1	Synthèse de AuNPs bromo-fonctionnalisées	39
4.1.1	<i>Principe général</i>	39
4.1.2	<i>Préparation du ligand bromé</i>	39
4.1.3	<i>Réaction d'échange de ligands</i>	40

4.1.4	<i>Mécanisme réactionnel</i>	40
4.1.5	<i>Contrôle de l'échange</i>	41
4.2	Synthèse de AuNPs azido-fonctionnalisées.....	45
4.3	Méthode de purification.....	46
4.4	Caractérisations.....	46
4.4.1	<i>Analyse RMN-¹H</i>	46
4.4.2	<i>Analyse IR</i>	48
4.4.3	<i>Analyse UV-vis</i>	48
4.5	Résultats infructueux.....	49
4.5.1	<i>Préparation de AuNPs azido-fonctionnalisées par échange direct</i>	49
4.5.2	<i>Préparation de AuNPs bromo-fonctionnalisées par synthèse directe</i>	51
4.6	Conclusions.....	53
5	Greffages de dendrons par réaction click	55
5.1	Composé modèle	55
5.1.1	<i>Objectifs</i>	55
5.1.2	<i>Préparation des matériaux de base</i>	55
5.1.3	<i>Synthèse du composé modèle</i>	56
5.1.4	<i>Caractérisations</i>	57
5.1.5	<i>Conclusions</i>	58
5.2	Procédure générale de greffage	59
5.2.1	<i>Choix des conditions réactionnelles</i>	59
5.2.2	<i>Réactions de greffage</i>	60
5.2.3	<i>Méthode de purification</i>	60
5.3	Influence du taux de recouvrement en dendrons sur les propriétés mésomorphes des nanoparticules dendronisées.....	62
5.3.1	<i>Objectifs</i>	62
5.3.2	<i>Préparation du dendron cyanobiphényle de première génération</i>	62
5.3.3	<i>Greffage de dendrons cyanobiphényles de première génération</i>	63
5.3.4	<i>Analyse RMN-¹H</i>	63
5.3.5	<i>Analyse IR</i>	65
5.3.6	<i>Analyse TEM et UV-vis</i>	66
5.3.7	<i>Analyse TG</i>	67
5.3.8	<i>Propriétés mésomorphes</i>	67
5.3.9	<i>Nombre de dendrons greffés</i>	72
5.3.10	<i>Conclusions</i>	72
5.4	Greffage de dendrons poly(arylester) cyanobiphényles de différentes générations ...	74
5.4.1	<i>Objectifs</i>	74
5.4.2	<i>Préparation des dendrons cyanobiphényles</i>	75
5.4.3	<i>Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées</i>	75
5.4.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	77
5.4.5	<i>Analyse TG</i>	80
5.4.6	<i>Conclusions</i>	80
5.5	Greffage de dendrons poly(arylester) chiraux.....	82
5.5.1	<i>Objectifs</i>	82

5.5.2	<i>Préparation des dendrons chiraux</i>	82
5.5.3	<i>Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées</i>	83
5.5.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	84
5.5.5	<i>Conclusions</i>	86
5.6	Greffage de dendrons poly(arylester) nématiques	88
5.6.1	<i>Objectifs</i>	88
5.6.2	<i>Préparation du dendron poly(arylester) nématique</i>	88
5.6.3	<i>Synthèse et caractérisation des AuNPs dendronisées</i>	88
5.6.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	89
5.6.5	<i>Conclusions</i>	91
5.7	Greffage de dendrons poly(benzyléther)	92
5.7.1	<i>Objectifs</i>	92
5.7.2	<i>Préparation du dendron poly(benzyléther)</i>	92
5.7.3	<i>Synthèse et caractérisation des AuNPs dendronisées</i>	92
5.7.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	93
5.7.5	<i>Conclusions</i>	94
5.8	Greffage de méthanofullérodendrons	96
5.8.1	<i>Objectifs</i>	96
5.8.2	<i>Préparation des méthanofullérodendrons et du malonate</i>	97
5.8.3	<i>Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées</i>	97
5.8.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	99
5.8.5	<i>Conclusions</i>	100
6	Conclusions générales et perspectives	103
6.1	<i>Conclusions</i>	103
6.2	<i>Perspectives</i>	104
7	Partie expérimentale	107
7.1	Réactifs, gaz et solvants	107
7.1.1	<i>Réactifs</i>	107
7.1.2	<i>Gaz</i>	108
7.1.3	<i>Solvants</i>	108
7.2	Techniques	109
7.2.1	<i>Chromatographie sur couche mince (CCM)</i>	109
7.2.2	<i>Chromatographie sur colonne (CC)</i>	109
7.2.3	<i>Chromatographie à perméation de gel (GPC)</i>	109
7.2.4	<i>Ultrafiltration</i>	109
7.2.5	<i>Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	110
7.2.6	<i>Spectroscopie UV-visible (UV-vis)</i>	110
7.2.7	<i>Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	110
7.2.8	<i>Spectroscopie de masse (MS)</i>	110
7.2.9	<i>Analyse élémentaire (Anal.)</i>	110
7.2.10	<i>Microscopie à transmission électronique (TEM)</i>	110
7.2.11	<i>Microscopie à lumière polarisée (POM)</i>	111
7.2.12	<i>Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)</i>	111
7.2.13	<i>Thermogravimétrie (TG)</i>	111

7.3	Synthèses.....	112
7.3.1	<i>Ligands</i>	112
7.3.2	<i>Nanoparticules d'or</i>	115
7.3.3	<i>Composés modèles</i>	118
7.3.4	<i>Dendrons</i>	120
7.3.5	<i>Nanoparticules d'or dendronisées</i>	127
8	Références	135
9	Annexes	141
9.1	Nombre de ligands par nanoparticule.....	141
9.2	Modélisations 3D.....	142
9.3	Structures des composés.....	144

1

Introduction

1.1 Nanoparticules d'or (AuNPs)

1.1.1 Intérêt et utilisation historique

Depuis quelques années, le terme « *nano* » est devenu un mot très en vogue et porteur de beaucoup d'enthousiasme auprès de la communauté scientifique. Cet engouement peut s'expliquer par les propriétés uniques et les domaines d'applications très variés des nanomatériaux. Parmi ces composés, les nanoparticules – et plus particulièrement les AuNPs – sont sujettes à une attention considérable. Historiquement, l'intérêt porté aux AuNPs remonte déjà à l'Antiquité où on leur attribua un fabuleux pouvoir curatif pour diverses maladies. De nombreuses cultures anciennes, comme en Chine, en Egypte ou en Inde, utilisèrent en effet des préparations à base « d'or soluble » à des fins thérapeutiques.¹⁻³ Les AuNPs furent également employées comme pigments pour la décoration de verres dès l'époque romaine. L'inclusion de nanoparticules métalliques est donc responsable de la couleur d'innombrables objets fabriqués au cours des siècles. Les plus fascinants exemples sont probablement la célèbre coupe de Lycurgus [Figure 1.1] datant du IV^{ème} siècle, actuellement exposée au British Museum de Londres, ainsi que les vitraux construits au Moyen Âge, encore visible dans de nombreux monuments historiques. A l'époque, la

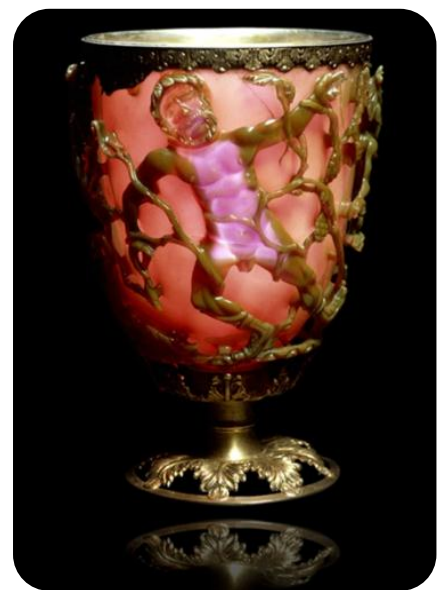


Figure 1.1 Coupe de Lycurgus.

confection de ces œuvres suivait toutefois des méthodes empiriques (incorporation d'or et d'autres métaux dans la pâte de verre).⁴⁻⁹

1.1.2 Propriétés

Les AuNPs sont les plus stables des nanoparticules métalliques. Elles sont constituées d'atomes d'or enveloppés d'une couche protectrice (ligands) qui stabilise et empêche l'agrégation des nanoparticules. Structurellement, le cœur métallique présente une géométrie régulière de forme polyédrique composée d'un nombre caractéristique d'atomes (« nombre magique »).¹⁰⁻¹⁴ L'état d'oxydation des atomes d'or dans le noyau est (0). Les dimensions d'une nanoparticule sont de l'ordre du nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), mais plus précisément comprises entre 1 et 100 nm. Cette taille nanométrique leur confère des propriétés particulières. L'or sous forme de nanoparticules constitue ainsi une nouvelle classe de matériaux possédant des propriétés optiques, électroniques et chimiques distinctement différentes de l'or à l'état atomique ou de l'or à l'échelle macroscopique. D'un point de vue électronique, un atome se caractérise par des niveaux d'énergie discrets, tandis qu'un métal massif par des niveaux continus, appelés bandes de valence et de conduction. Une particule nanométrique dispose par contre d'une structure électronique intermédiaire se situant entre l'état atomique et l'état massif ; ses niveaux énergétiques sont discrets, mais dégénérés par rapport à ceux de l'atome [Figure 1.2].¹⁵⁻¹⁷

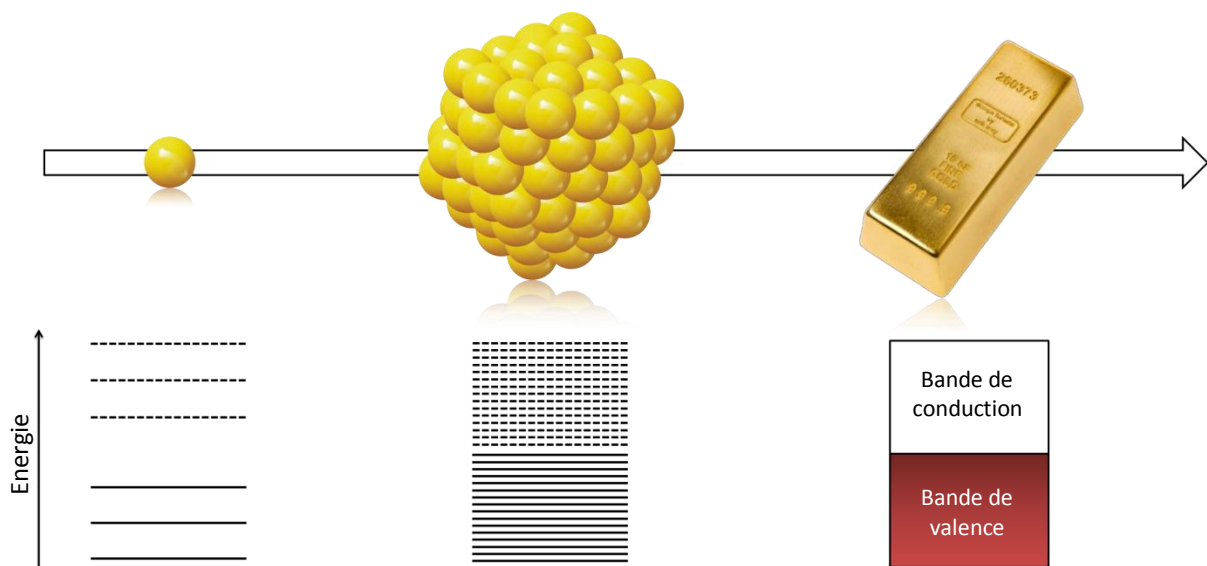


Figure 1.2 Schéma des structures électroniques de l'atome, d'une nanoparticule et de l'or à l'état macroscopique.

Un autre aspect essentiel des nanomatériaux est l'inversion des phénomènes dominants. A l'échelle du nanomètre, le comportement de la matière est considérablement influencé par la taille, la forme et l'environnement dans lequel se trouvent les particules. L'incidence de la surface sur les propriétés globales d'un composé, négligeable à l'échelle macroscopique, devient prépondérante à des dimensions nanométriques. Ce phénomène résulte de l'augmentation significative du nombre d'atomes en surface par rapport aux atomes internes, à mesure que la taille des particules diminue [Figure 1.3]. Néanmoins, la propriété intrinsèque la plus

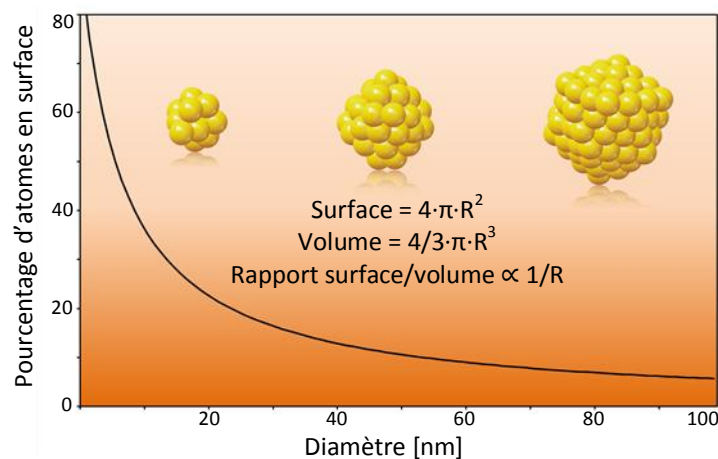


Figure 1.3 Représentation graphique montrant l'évolution du pourcentage d'atomes à la surface d'une nanoparticule en fonction de son diamètre.

remarquable des AuNPs reste indubitablement la résonance plasmonique de surface (SPR). La SPR, qui sera développée plus en détail dans le paragraphe 3.2.3, représente classiquement l'oscillation collective des électrons d'une nanoparticule d'un métal noble face à une onde électromagnétique (lumière). L'interaction de la lumière avec les AuNPs engendre une bande d'absorption caractéristique dans le domaine UV-vis, appelée bande plasmonique. L'émergence de cette absorption confère d'intenses couleurs aux AuNPs, ce qui intrigua grandement les scientifiques du XVII^{ème} siècle. En ce temps-là, ces pionniers suspectaient déjà qu'il s'agissait d'or à un très fin degré de subdivision, invisible à l'œil nu.¹⁸ En 1857, Faraday enrichit cette hypothèse en décrivant empiriquement les interactions entre la lumière et ces particules infiniment petites.¹⁹ Malgré cela, le manque d'outils de caractérisations ne permit pas à ces chercheurs de prouver leurs théories et limita de ce fait le développement dans ce domaine. Il faut attendre le début du XX^{ème} siècle et les importants travaux de Zsigmondy et Svedberg pour parvenir à quantifier la taille des AuNPs. Ces études leur

valurent d'ailleurs les prix Nobel de chimie en 1925 et 1926, respectivement.²⁰⁻²² Mie, quant à lui, confirma mathématiquement les spéculations de Faraday en 1908 à l'aide des équations de Maxwell.²³

1.1.3 Synthèses

Fondamentalement, il existe deux stratégies possibles afin de générer des matériaux nanométriques. D'une part, la procédure physique de dissociation dite « top-down » consiste à fragmenter un métal massif jusqu'à l'obtention des nanostructures souhaitées. La lithographie à faisceau d'électrons et la photolithographie sont les techniques typiques de l'approche « top-down ». D'autre part, la méthode d'association appelée « bottom-up » repose sur l'assemblage par voie chimique des atomes constituant le composé recherché.²⁴ Les technologies « top-down » ont en général un coût élevé et en dépit de leurs progrès incroyables commencent à atteindre leurs limites. Cette première approche ne sera donc pas plus approfondie lors de cette thèse, seuls les procédés chimiques seront développés. Un large éventail de procédures existe actuellement pour la préparation de AuNPs. Les méthodes les plus utilisées sont en général basées sur la réduction de l'or(III) – classiquement sous forme de chloroaurate (AuCl_4^-) – en or(0). La nature du réducteur et des agents stabilisants ainsi que les paramètres expérimentaux (concentrations, température, ordre et vitesse d'addition des réactifs) peuvent toutefois varier énormément d'une synthèse à l'autre conduisant à des particules de tailles, de dispersités et de morphologies très diverses. La mise en service du microscope électronique dans les années 1940 fut une première étape clé qui permit de visualiser précisément les AuNPs. Grâce à cette technique, des méthodes de synthèses générant des particules de taille et de forme contrôlées ont été établies. Une synthèse contrôlée est essentielle puisque, comme indiqué précédemment, les propriétés physico-chimiques des AuNPs sont étroitement dépendantes de leurs caractéristiques physiques (taille, morphologie, composition). Bien qu'un certain nombre de nanoparticules aux formes particulières – tétraèdre, cube ou bâtonnet – ait été synthétisé, l'élaboration de AuNPs sphériques est la technique la plus répandue.²⁴ Parmi les procédures traditionnelles de préparation de AuNPs, la méthode introduite par Turkevich²⁵ en 1951, puis améliorée par Frens²⁶ en 1973, fut pendant longtemps l'une des plus populaires. Cette méthode, utilisant le citrate à la fois en tant qu'agent réducteur et ligand stabilisant, permet d'obtenir des

AuNPs d'un diamètre prédéfini (15 à 150 nm) en variant simplement le rapport citrate/or. La méthode par réduction biphasique de Brust-Schiffrin, décrite en 1994, marque une véritable révolution dans la synthèse des AuNPs avec l'obtention de particules très stables par un protocole simple de mise en œuvre [Figure 1.4].³² Cette technique est inspirée d'études relatives à l'adsorption d'alcanethiols sur des surfaces d'or.²⁷⁻³¹ La stabilisation du cœur métallique par des thiols garantit une grande

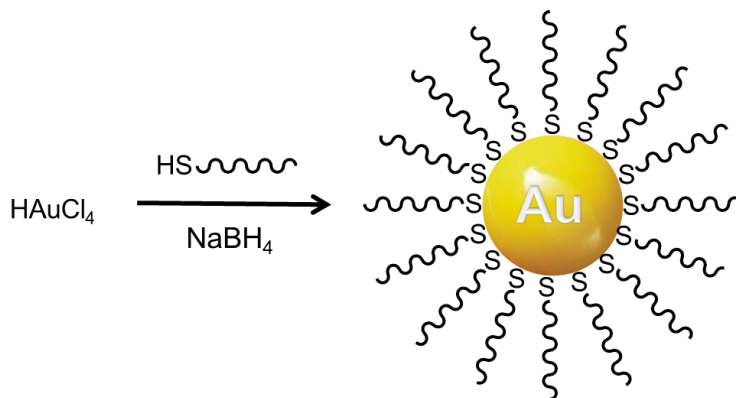


Figure 1.4 Synthèse de nanoparticules d'or selon Brust-Schiffrin.

stabilité en raison de la forte affinité entre les atomes d'or et de soufre. Cette synthèse permet de plus de produire des AuNPs de tailles contrôlées jamais atteintes jusque-là : de 1,5 à 5,2 nm selon le rapport thiols/or.³³ Les AuNPs élaborées par la méthode de Brust-Schiffrin sont isolables sous forme de poudre, stockables pour une longue période et redissolvables dans les différents solvants organiques communs de manière répétitive, sans agrégation irréversible ou décomposition. Cette stabilité leur permet d'être manipulées, analysées et transformées ultérieurement avec facilité. Une autre caractéristique, rendant cette méthode d'autant plus intéressante, est qu'en principe n'importe quelle molécule contenant une fonction thiol et résistante au réducteur peut être employée comme agent stabilisant ; non seulement des alcanethiols de longueurs de chaînes variées – typiquement de C_6 à C_{16} – mais également une large variété de thiols plus complexes comme des dérivés aromatiques, des disulfides et des thioéthers.¹⁸ Par ailleurs, la version monophasique de la méthode de Brust-Schiffrin, publiée en 1995, permet d'utiliser des thiols porteurs d'un groupement hydrophile générant ainsi des AuNPs solubles en milieu aqueux.³⁴ Bien que des phosphines, des amines et plusieurs autres ligands aient été employés en tant qu'agents stabilisants, la protection du noyau métallique est toutefois bien plus importante lorsque des thiols

sont utilisés.¹⁸ En outre, les ligands thiolés à la surface des AuNPs possèdent la particularité de pouvoir subir une réaction d'échange avec d'autres ligands thiolés.³⁵ Cet échange permet de modifier la composition de l'enveloppe d'une nanoparticule d'or et notamment de greffer des molécules contenant une variété de groupes fonctionnels. Désormais, de nombreux composés – y compris des biomolécules tels que des oligonucléotides ou le couple biotine-streptavidine – sont développés commercialement sous forme de produits thiolés offrant donc un nombre infiniment élevé de possibilités de synthèses directes et de réactions d'échanges. L'obtention de nanoparticules extrêmement stables, conjuguée avec les multitudes de fonctionnalisations envisageables ont conduit à une renaissance dans l'étude des AuNPs. Ces vingt dernières années, le nombre d'articles publiés relatifs aux AuNPs a connu une croissance exponentielle [Figure 1.5].

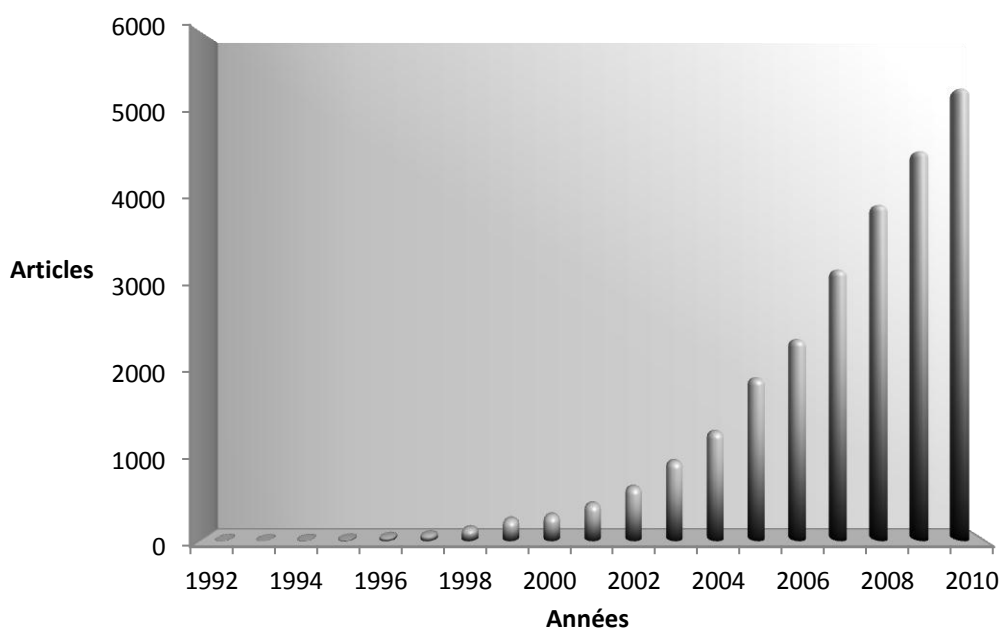


Figure 1.5 Étude statistique des articles publiés annuellement relatifs aux nanoparticules d'or (recherche effectuée dans la base de données *ISI Web of Knowledge*, avec les mots clés : « gold nanoparticles », le 15 décembre 2011).

1.1.4 Applications

Les domaines d'applications des AuNPs sont très variés. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leurs cœurs métalliques – propriétés optiques et électroniques ainsi que la variation de ces dernières en fonction de leurs tailles, leurs formes et leurs environnements – mais également à leurs incroyables capacités de fonctionnalisations [Figure 1.6]. Grâce à

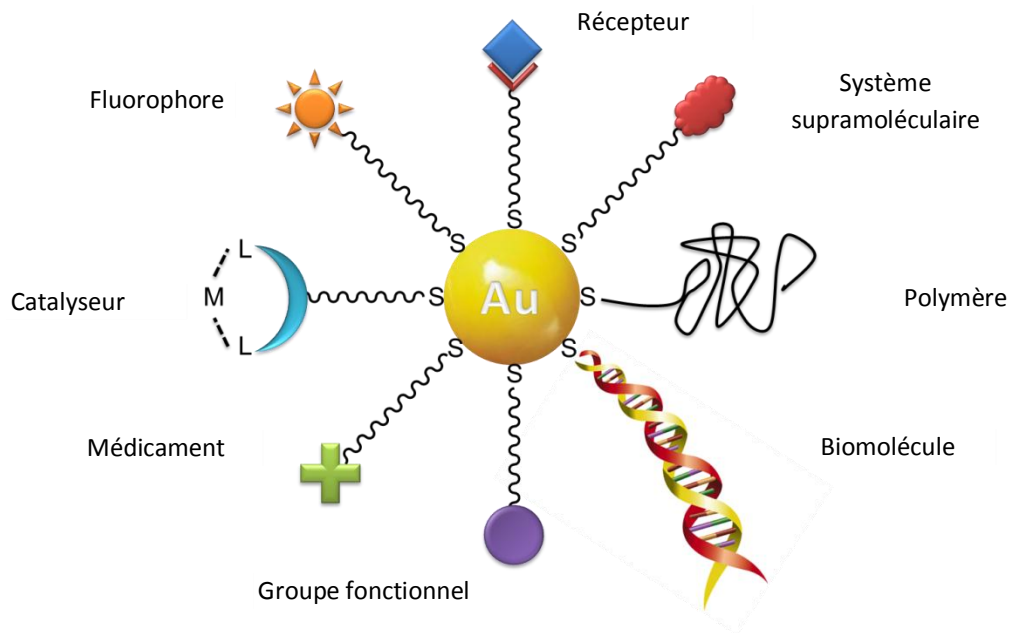


Figure 1.6 Schématisation d'une nanoparticule d'or aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses.

leurs propriétés optiques, les AuNPs sont, par exemple, des candidats très intéressants pour des applications de détection.³⁶ La grande sensibilité de l'absorption plasmonique face à des changements de l'environnement local des AuNPs permet de les utiliser comme senseurs colorimétriques. Un changement de couleur – ou du moins du signal UV-vis – peut s'observer en modifiant la distance inter-particules (liaisons avec certaines molécules, modification de la constante diélectrique du milieu) qui affecte directement la position spectrale de la résonance plasmonique. En décorant la surface de AuNPs avec un ligand constitué d'un récepteur judicieusement choisi, certaines molécules cibles pourront être détectées [Figure 1.7]. Pratiquement, un tel concept peut permettre de déceler la présence de métaux lourds toxiques dans l'eau. Une modification du nombre de récepteurs, de la longueur de l'espaceur (distance récepteur-particule), ainsi que de la taille des AuNPs influencera la sensibilité

analytique du système, alors qu'une variation dans le type de ligands utilisés modifiera sa sélectivité. Des AuNPs fonctionnalisées par des éthers couronnes ou d'autres entités coordinantes pourront détecter la présence de différents ions,³⁷⁻⁴⁰ tandis que des AuNPs porteuses d'oligonucléotides seront capables de reconnaître des séquences spécifiques d'ADN.⁴¹⁻⁴⁸

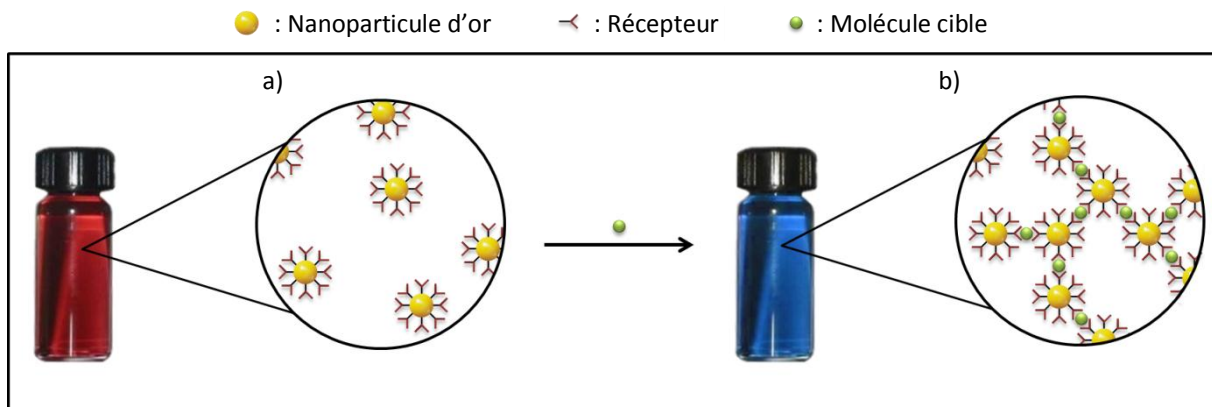


Figure 1.7 Schématisation du principe général d'un capteur colorimétrique à base de nanoparticules d'or : a) nanoparticules décorées de récepteurs ; b) agglomération des nanoparticules en présence de la molécule cible (changement de couleur).

Les propriétés électroluminescentes des AuNPs peuvent elles aussi présenter un certain intérêt. Il a été démontré récemment que des AuNPs d'un diamètre inférieur à 2 nm peuvent se comporter comme des « quantum dots » (nanocristaux semi-conducteurs) avec une fluorescence analogue.⁴⁹⁻⁵² En outre, une deuxième approche dans le domaine de la fluorescence est basée sur l'emploi de AuNPs comme plates-formes pour le greffage d'unités fluorescentes. Les AuNPs présentent la particularité d'influencer drastiquement les propriétés lumineuses des fluorophores fixés à leurs surfaces. La fluorescence des molécules à proximité (moins de 5 nm) de la surface d'une nanoparticule d'or est terriblement atténuée voire désactivée, alors qu'elle peut atteindre des valeurs 100 fois plus élevées à environ 5 à 20 nm de distance.⁵³⁻⁵⁵ De plus, les nombreux sites d'ancrages à la surface des AuNPs permettent la fonctionnalisation d'un grand nombre d'unités fluorescentes multipliant significativement l'intensité de luminescence globale. L'utilisation de AuNPs décorées par des fluorophores et des entités biologiques a soulevé une attention grandissante dans l'imagerie biomédicale (marquage cellulaire, agent de contraste). Des travaux récents tentent également d'exploiter les innombrables fonctionnalisations possibles autour de l'or pour le transport de médicaments ou des gènes. Les petites dimensions

des AuNPs permettent la pénétration à l'intérieur des pores des membranes cellulaires ouvrant la porte à une vaste gamme de thérapies et de diagnostics intracellulaires, notamment dans la recherche contre la maladie d'Alzheimer, du HIV et de l'hépatite. Une autre caractéristique très prometteuse des AuNPs en termes d'applications biomédicales est leur capacité élevée d'absorption de la lumière. Cette dernière engendre des champs électromagnétiques locaux intenses qui se reflètent par une élévation de la température du cœur métallique. Il existe de nombreuses recherches où cet effet photothermique est utilisé pour la destruction localisée de cellules cancéreuses.⁵⁶⁻⁶² D'après certaines études, il semblerait que ces applications ne soient pas limitées par l'éventuelle cytotoxicité des AuNPs.⁶¹⁻⁶⁴ Les interactions potentiellement néfastes des AuNPs avec les organismes biologiques sont toutefois un sujet préoccupant qui demande à être approfondi. Dans le domaine de la catalyse, bien que l'or massif soit connu pour être chimiquement inerte, les AuNPs démontrent un caractère catalytique actif pour plusieurs réactions. L'oxydation du monoxyde de carbone, la réduction du monoxyde d'azote, l'hydrogénation du gaz carbonique et l'oxydation sélective d'hydrocarbures en sont quelques exemples.⁶⁵ Une multitude d'autres applications se rapportant aux AuNPs sont résumées dans l'excellente revue de Daniel et Astruc publiée en 2004.¹⁸

1.2 Cristaux liquides

1.2.1 Description générale

Dans la nature, une même substance peut exister sous différentes formes, appelées états. Les trois états usuels de la matière, que sont le solide, le liquide et le gaz, ne reflètent cependant pas exactement la réalité. Le terme *cristal liquide* décrit un quatrième état de la matière se situant entre les états solide cristallin et liquide isotrope. Pour cette raison, l'état cristal liquide est également appelé *état mésomorphe* (du grec « de forme intermédiaire »). Ce dernier est toutefois un état thermodynamiquement stable de la matière comme les solides, les liquides et les gazes. Les molécules d'un état mésomorphe présentent un certain degré de mobilité comme dans un liquide conventionnel, mais possèdent des propriétés physiques anisotropiques similaires à un solide cristallin [Figure 1.8]. Cette combinaison de

fluidité et d'ordre à un niveau moléculaire et supramoléculaire est la base du succès des matériaux liquides-cristallins.

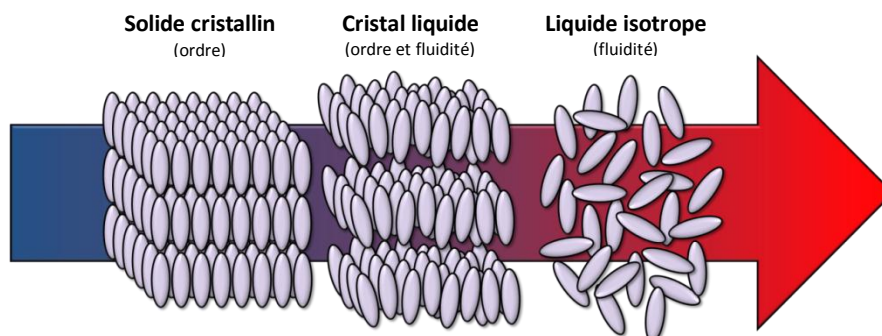


Figure 1.8 Représentation de l'agencement des molécules à l'état solide, cristal liquide et liquide.

1.2.2 Types de phases liquides-cristallines

Les cristaux liquides sont habituellement subdivisés en deux grandes catégories. On distingue les cristaux liquides *thermotropes*, pour lesquels les changements d'état sont induits par des variations de température et les cristaux liquides *lyotropes*, dont les transitions de phases sont générées par la dilution dans un solvant adéquat sur une plage de concentrations spécifiques. Afin de présenter un comportement mésomorphe, un composé doit posséder des caractéristiques moléculaires particulières. Un cristal

liquide thermotrope est typiquement constitué d'une unité rigide liée à une ou plusieurs parties flexibles. L'unité rigide, en général formée de cycles aromatiques, induit l'ordre structurel du cristal liquide, alors que les parties flexibles (chaînes aliphatiques) s'assurent de sa fluidité. Un équilibre judicieux entre ces deux constituants est fondamental pour la conception d'un matériau mésomorphe. Plusieurs types de phases liquides-cristallines peuvent être obtenus en fonction de la nature et de la forme des molécules employées ainsi que des interactions entre ces dernières (interactions π - π , dipôle-dipôle, van der

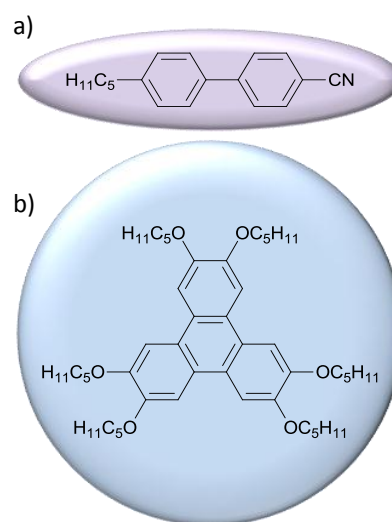


Figure 1.9 Exemples de molécules liquides-cristallines de forme : a) calamitique, b) discotique.

Waals, ponts hydrogènes, etc.). Une substance liquide-cristalline peut manifester un ou plusieurs de ces types de phases avant d'atteindre l'état liquide isotrope. Les unités constituant une mésophase sont conventionnellement de forme calamitique (bâtonnets) ou discotique (disques) [Figure 1.9]. Dans les cristaux liquides de type

calamitique, la mésophase la moins ordonnée est la phase nématique (N). Les molécules d'une phase nématique sont orientées dans une direction privilégiée, mais ne possèdent pas d'ordre de position. Les phases smectiques (Sm) – aussi nommées phases lamellaires – sont caractérisées par une organisation orientationnelle et positionnelle, où les molécules sont arrangées en couches et alignées selon un axe directeur. Une phase smectique est de type smectique A (SmA), quand le vecteur directeur est perpendiculaire au plan des couches. Si par contre ce vecteur est incliné d'un certain angle (différent de 90°), une phase smectique C (SmC) est obtenue. En outre, il existe d'autres types de phases smectiques un peu moins usuelles qui diffèrent par l'organisation moléculaire au sein des couches ; elles sont désignées par les lettres

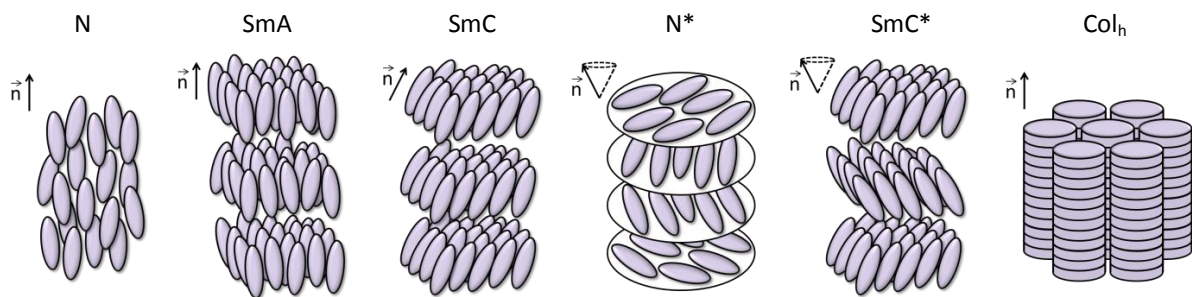


Figure 1.10 Arrangements moléculaires des phases : nématique (N), smectique A (SmA), smectique C (SmC), nématique chirale (N*), smectique C chirale (SmC*) et colonnaire hexagonale (Col_h).

B, D, E, F, etc. L'introduction de la chiralité au niveau moléculaire d'un système mésomorphe peut avoir un grand impact sur son comportement liquide-cristallin et induire une chiralité à l'échelle macroscopique. Les mésophases chirales les plus communes sont les phases nématique chirale (N*) et smectique C chirale (SmC*). La différence avec les phases nématiques et smectiques C classiques réside dans le vecteur directeur qui n'est plus constant mais suit une trajectoire en forme d'hélice. Dans de telles phases, ces structures hélicoïdales sont provoquées par l'assemblage asymétrique des unités chirales. Les cristaux liquides de type discotique s'ordonnent le plus fréquemment en phases colonnaires (Col). L'organisation de ces phases se caractérise par l'empilement des molécules discoïdes les unes sur les autres, aboutissant à la formation de colonnes. L'arrangement de ces dernières constitue un réseau bidimensionnel régulier pouvant présenter différentes symétries (hexagonale, rectangulaire, oblique, etc.) [Figure 1.10]. D'autres catégories d'organisations supramoléculaires plus complexes, comme les phases cubiques (Cub) sont également connues.

1.2.3 Caractérisations

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles afin de caractériser et d'identifier une mésophase. Dans certains cas, la classification est relativement simple et une seule de ces techniques suffit à l'identification des structures de phases. En dépit de cela, il n'est pas rare que les composés requièrent l'utilisation de plusieurs méthodes distinctes pour définir précisément le type d'organisation observé. Les techniques principalement utilisées dans l'investigation des propriétés liquides-cristallines d'une substance sont : la microscopie à lumière polarisée (POM), la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et les analyses par diffraction des rayons X. L'étude d'un cristal liquide par microscopie optique permet la détermination des températures de transitions et des types de phases. Une texture propre à chaque type de mésophase peut en effet se distinguer sous lumière polarisée. Les phases N présentent des textures caractéristiques appelées textures en *Schlieren* ; les textures des phases SmA sont constituées de coniques focales et de zones homéotropes ; les phases SmC sont similaires aux phases SmA, à l'exception des zones homéotropes qui sont remplacées par des zones de texture en *Schlieren* ; les textures en « empreintes digitales » ou les textures de *Grandjean* s'observent dans les phases N* ; les phases Col affichent des textures composées de pseudo-coniques focales avec la présence de zones homéotropes [Figure 1.11].

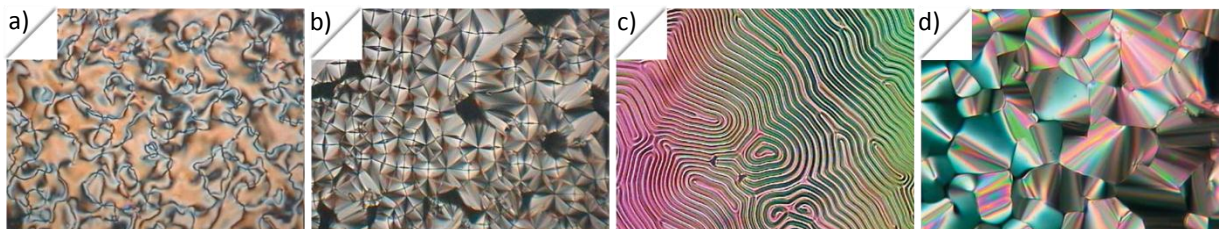


Figure 1.11 Exemples de textures typiques observées au microscope à lumière polarisée : a) Schlieren d'une phase nématique, b) coniques focales d'une phase smectique A, c) « empreintes digitales » d'une phase nématique chirale, d) pseudo-coniques focales d'une phase colonnaire.

L'analyse DSC est un outil complémentaire à l'observation par POM. Bien que cette analyse ne permette pas d'identifier le ou les types de mésophases des composés étudiés, elle fournit toutefois de précieuses informations comme les enthalpies et les températures exactes des différentes transitions de phases. L'examen aux rayons X est une méthode efficace pour l'identification des types de phases. La diffraction des rayons X fournit des données sur l'ordre positionnel dans les cristaux liquides et livre par conséquent des informations structurelles de l'organisation des molécules.⁶⁶⁻⁶⁸

1.2.4 Découverte historique

Comme bien souvent dans l'histoire des sciences, la découverte de cet état insolite tient pour partie du hasard. L'idée que la matière condensée peut exister dans une forme différente du solide cristallin ou du liquide isotrope apparut vers la fin du XIX^{ème} siècle.⁶⁹⁻⁷¹ A cette période, les biologistes commencèrent à utiliser le microscope optique à lumière polarisée pour étudier des tissus végétaux et animaux, ainsi que des substances extraites de ces derniers. Virchow (1854), Mettenheimer (1857), Planer (1861), Valentin (1861), Loebish (1872) et Rayman (1887) furent selon toute vraisemblance les premiers scientifiques à observer des phases liquides-cristallines.⁷²⁻⁷⁷ Ils ne réalisèrent cependant pas exactement ce qui se passait dans leurs expériences, c'est pourquoi ils ne sont pas considérés comme les véritables découvreurs de cet état de la matière. Le crédit de la découverte des cristaux liquides est traditionnellement attribué au botaniste autrichien Reinitzer (1888) et au physicien allemand Lehmann (1889).⁷⁸⁻⁸⁰ Reinitzer examina plusieurs dérivés du cholestérol extraits à partir de carottes afin de déterminer leurs formules chimiques, qui étaient inconnues à l'époque. Il détecta que certains de ses échantillons possédaient deux points de fusion distincts avant d'atteindre l'état liquide isotrope. Entre ces deux transitions, les systèmes présentaient des textures colorées étranges. Lehmann vérifia les observations de Reinitzer ; il baptisa ces composés, qui possédaient à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides, « cristaux liquides ». Depuis ces observations, il y a plus de 120 ans, des milliers de composés liquides-cristallins furent synthétisés et identifiés.

1.2.5 Applications

De nos jours, les cristaux liquides et leurs applications dans nos vies quotidiennes sont quasi essentiels. Ecrans d'ordinateurs, montres, calculatrices, téléphones portables, caméras, appareils photos, téléviseurs ; la technologie LCD (de l'anglais « *Liquid Crystal Display* ») est très certainement l'application la plus connue des matériaux liquides-cristallins. Les propriétés de biréfringence ainsi que la grande sensibilité face à un stimulus externe (champ électrique par exemple) sont les caractéristiques exceptionnelles faisant des cristaux liquides des composés qui conviennent particulièrement bien pour l'élaboration de tels dispositifs d'affichage.⁸¹ Heilmeyer, ingénieur américain, fut un pionnier dans le domaine [Figure 1.12]. Ces travaux dans les années 1960 menèrent au tout premier écran à cristaux liquides.⁸²⁻⁸⁴ Ce concept

révolutionnaire est le point de départ d'un incroyable développement technologique allant de l'invention de la première montre digitale jusqu'aux téléviseurs LCD haute définition que nous connaissons aujourd'hui. La fabrication et la vente d'écrans LCD sont devenues en quelques années une énorme industrie. Selon le cabinet d'études *DisplaySearch*, le nombre global de ventes de TV LCD a atteint 190 millions d'unités en 2010, ceci correspond à environ 6 téléviseurs LCD vendus chaque seconde dans le monde.⁸⁵ Les performances et les tailles des écrans ont été drastiquement améliorées, à tel point que le téléviseur à écran plat a quasiment remplacé le traditionnel écran cathodique. Si les cristaux liquides doivent aujourd'hui leur célébrité à la technologie d'affichage, ce gigantesque marché de plus de 100 milliards de dollars de chiffre d'affaires est pourtant loin d'être leur seule application. En effet, ces composés ont un grand potentiel dans une multitude d'autres disciplines. De la chimie à la physique en passant par la biologie, les cristaux liquides sont le centre de recherche d'un nombre étonnant de sujets divers et possèdent énormément d'applications pratiques, dont quelques exemples sont exposés ci-dessous. Les polymères liquides-cristallins sont utilisés pour la conception de matériaux à haute résistance, comme le Kevlar[®] (composante essentielle des gilets pare-balles).⁸⁶ Ces polymères sont employés pour la confection de casques, gants de protection, véhicules blindés, câbles, coques de bateaux, équipements sportifs, etc.⁸⁷ La possibilité d'effectuer des changements macroscopiques (couleur, opacité) sous l'effet d'un paramètre extérieur, tel que la température ou un champ électrique, rendent les cristaux liquides également très intéressants pour l'agencement de senseurs, de cosmétiques et de matériaux nouvelle génération : lunettes, miroirs et vitrages à teinte ou opacité variable électriquement [Figure 1.13], « bague d'humeur » changeant de couleur en fonction de la température corporelle.⁸⁸⁻⁹³ Capables de réfléchir la lumière de manière différente suivant l'angle d'observation, il est aussi possible de retrouver les cristaux liquides sur des logos, des billets de banque et des motifs décoratifs. Les détergents et les savons, bien que souvent considérés comme des liquides, sont également des cristaux liquides ; ces molécules amphiphiles



Figure 1.12 Heilmeyer et le premier dispositif à écran à cristaux liquides.

s'organisent selon leurs concentrations dans l'eau.⁹⁴ Plusieurs autres applications sont en développement : des études sur la réalisation de modulateurs de lumière, d'interrupteurs optiques ou encore de muscles artificiels ont été décrites.⁹⁵⁻⁹⁹

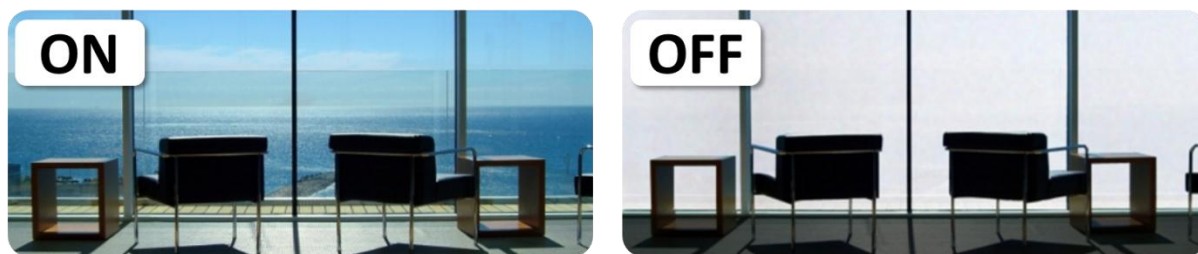


Figure 1.13 Exemple de vitrage «intelligent» dont l'opacification peut être commandée électriquement. A gauche : vitrage sous tension, à droite : vitrage en l'absence de tension.

De plus, il est intéressant de noter que les cristaux liquides sont omniprésents dans la nature. Plusieurs composés biologiques présentent effectivement des mésophases, notamment sur certaines ailes d'insectes, écailles de poissons, boues minérales, bave d'escargots, carapaces d'arthropodes [Figure 1.14]. Rappelons par ailleurs, que la découverte de l'état cristal liquide tient à l'analyse de substances naturelles. Les filaments musculaires et les membranes cellulaires possèdent eux aussi des caractéristiques analogues. Il en est de même pour la molécule d'ADN, qui est capable de s'auto-assembler et former des phases mésomorphes lyotropes.⁹¹ Les structures liquides-cristallines de ces systèmes biologiques sont susceptibles d'avoir un rôle fonctionnel important.¹⁰⁰ Comprendre ces processus complexes pourra sans doute fournir des informations intéressantes en biologie et en médecine.



Figure 1.14 Exemple de cristaux liquides présents dans la nature : les couleurs particulières de ce scarabée proviennent de l'auto-assemblage des molécules de chitine de la partie supérieure de sa carapace.

1.3 Nanoparticules d'or et cristaux liquides : une combinaison intéressante

Bien que d'innombrables méthodes de synthèses et de fonctionnalisations de AuNPs soient décrites actuellement, un défi majeur persiste dans la capacité à les organiser selon un arrangement tridimensionnel (3D) contrôlé. L'intérêt croissant pour ces réseaux est alimenté par les nouvelles propriétés escomptées émergeant de l'interaction collective des AuNPs.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ Ces propriétés particulières seraient la clé de la confection d'une variété de dispositifs novateurs, tels que des appareils de stockage de données à haute densité, des diodes électroluminescentes, des guides d'ondes plasmoniques ainsi que des systèmes de transport de charge.¹⁰⁸⁻¹¹⁹ De plus, il a été démontré théoriquement qu'un réseau 3D de AuNPs peut conduire à des composés à indice de réfraction négatif, appelés *métamatériaux*.¹²⁰⁻¹³¹ Les métamatériaux sont des unités essentielles pour le développement de « superlentilles » (lentilles capables de franchir la limite de diffraction) ou encore d'équipements de camouflage.¹³²⁻¹³⁷ Si un jour des scientifiques parviennent à créer un véritable manteau d'invisibilité, comme on peut souvent le voir dans les films de science-fiction, il est très probable que ce sera au moyen de métamatériaux. Ainsi, l'arrangement 3D de AuNPs constitue assurément une classe de nanomatériaux attrayante possédant de nombreuses applications possibles. Malgré ce grand potentiel, les études relatives à la fabrication d'assemblages de AuNPs et l'analyse des phénomènes singuliers résultant de ces derniers sont encore au point de départ.¹³⁸⁻¹⁴⁸

Une approche élégante à l'obtention de AuNPs arrangées en structures ordonnées consiste à utiliser la capacité intrinsèque d'organisation des cristaux liquides. Les cristaux liquides sont en effet l'archétype de l'auto-assemblage. L'incorporation de AuNPs dans des systèmes liquides-cristallins est donc conceptuellement intéressante et judicieuse afin de former des matériaux hybrides, qui combinent à la fois les caractéristiques uniques des cristaux liquides (anisotropie, organisation) avec les propriétés spécifiques des nanoparticules métalliques (applications électroniques, optiques et photoniques). De plus, l'extraordinaire variété de mésophases existantes ainsi que la possibilité d'influencer l'arrangement supramoléculaire en présence d'un stimulus externe sont des points non négligeables, que les autres méthodes d'assemblages ne possèdent pas. Un milieu liquide-cristallin semble par conséquent

être un véhicule idéal pour explorer et contrôler l'organisation de particules nanométriques. Dans cette optique combinatoire, il existe fondamentalement deux stratégies distinctes à l'obtention de AuNPs auto-organisées.

1.3.1 Insertion de AuNPs dans des matrices liquides-cristallines

Le principe général de cette première démarche réside en l'utilisation de AuNPs en tant que dopant dans des matrices liquides-cristallines. Dans de tels procédés, les AuNPs sont simplement dispersées à l'intérieur de mésophases et la persistance des propriétés liquides-cristallines de ces dernières est examinée en fonction de la teneur en particules, typiquement de 0,1 à 15 %m (pourcentage massique). Cette méthode, que ce soit dans des systèmes lyotropes ou thermotropes, est étudiée activement par de nombreux groupes, c'est pourquoi elle ne sera plus approfondie dans cette thèse.¹⁴⁹⁻¹⁶⁴ Il est toutefois important de souligner qu'il a été démontré que l'insertion de nanoparticules dans une matrice liquide-cristalline peut améliorer de manière significative les propriétés diélectriques du système en question (réponses diélectriques plus grandes, temps de réponses plus rapides, alignement moléculaire favorisé) [Figure 1.15].¹⁶⁴⁻¹⁷⁰ Ces matériaux hybrides pourraient substantiellement améliorer les performances des dispositifs LCD actuels.¹⁷¹⁻¹⁷³ Il est donc certain que la recherche dans le domaine des AuNPs liquides-cristallines a un grand intérêt technologique pour les applications LCD présentes et futures.

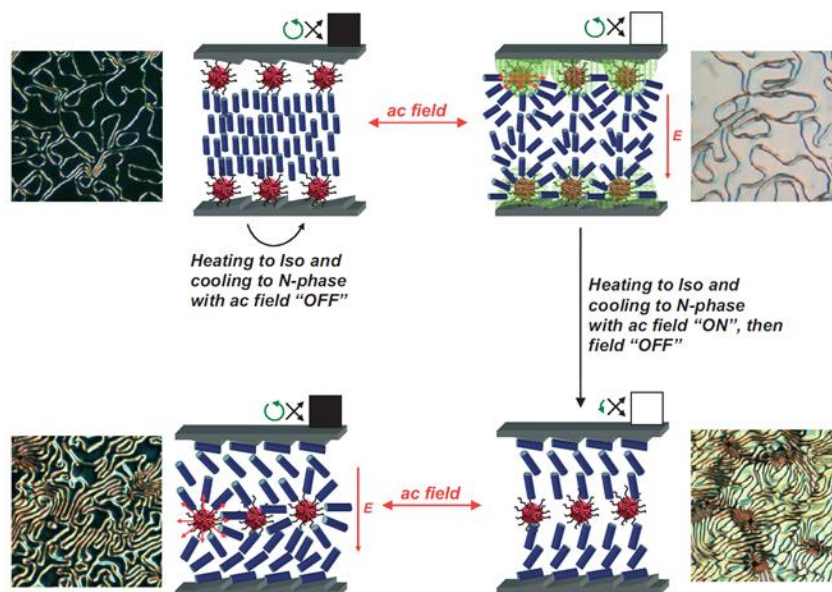


Figure 1.15 Schéma illustrant que l'incorporation de nanoparticules d'or dans un système liquide-cristallin peut influencer favorablement l'alignement des molécules en présence d'un champ électrique.¹⁶⁴

1.3.2 Fonctionnalisation de AuNPs par des dendrons liquides-cristallins

Cette deuxième approche consiste à greffer des dendrons mésomorphes à la surface de AuNPs dans le but de leur conférer des propriétés d'auto-assemblage. Contrairement à la méthode précédente, les AuNPs obtenues par ce procédé présentent des propriétés organisationnelles propres et sont donc des systèmes liquides-cristallins indépendants. Beaucoup d'efforts ont porté sur la dispersion de AuNPs dans des cristaux liquides. En revanche, le nombre de AuNPs qui présentent un comportement mésomorphe inhérent est très faible. L'obtention de AuNPs liquides-cristallines est en effet difficile.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Le défi principal dans la conception de telles particules est de concilier la forme approximativement sphérique des AuNPs avec la

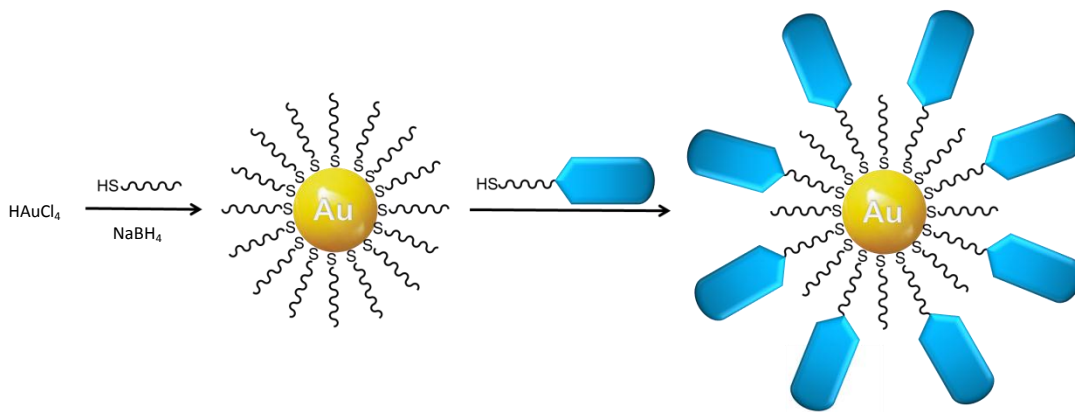


Figure 1.16 Synthèse de nanoparticules d'or décorées d'une monocouche mixte d'alkanethiolates et de dendrons liquides-cristallins.

structure de la mésophase. Les AuNPs devront ainsi être fonctionnalisées avec des promoteurs liquides-cristallins adéquats pour parvenir à les organiser de manière tridimensionnelle. Récemment, trois groupes ont réussi à générer des AuNPs présentant un comportement mésomorphe bien défini : Mehl *et al.* ont décrit des AuNPs exhibant une phase nématique ainsi que des phases plus complexes, Donnio *et al.* ont synthétisé des AuNPs à phase cubique et Wojcik *et al.* des AuNPs smectiques et colonnaires.¹⁷⁷⁻¹⁸² Les AuNPs mentionnées ci-dessus ont été préparées par un procédé classique de fonctionnalisation en deux étapes : les AuNPs sont tout d'abord stabilisées et recouvertes d'une monocouche d'alkanethiolates selon la synthèse de Brust-Schiffrin puis, fonctionnalisées partiellement de dendrons porteurs d'un groupement thiol en utilisant la réaction d'échange de ligands [Figure 1.16]. Cette substitution partielle, mais contrôlée, conduit à des AuNPs composées ainsi d'une surface mixte

d'alcanethiolates et d'unités dendritiques. Ces résultats prouvent que les AuNPs, bien que sphériques, peuvent présenter des propriétés mésomorphes intrinsèques.

1.4 Chimie click

1.4.1 Généralités

Le concept de la chimie click est relativement nouveau. Il a été introduit par Sharpless *et al.* en 2001 et définit un groupe de réactions d'une grande efficacité. Ces réactions, que l'on pourrait qualifier de « quasi parfaites », répondent à une série de caractéristiques précises. Une réaction click doit :

- être modulable,
- aboutir à des rendements élevés,
- générer uniquement des sous-produits inoffensifs,
- être stéréospécifique,
- s'effectuer selon un protocole simple,
- utiliser des matériaux de base et des réactifs qui sont facilement disponibles.

Les transformations chimiques présentant ces critères nécessitent généralement une forte enthalpie réactionnelle (> 20 kcal/mol), afin de conduire rapidement à un produit unique. Parmi les différentes réactions click, la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I) entre un azoture et un alcyne est la réaction représentant au mieux le concept de la chimie click. En raison de sa simplicité et de son efficacité, cette cycloaddition est la réaction click par excellence.¹⁸³

1.4.2 Cycloaddition 1,3-dipolaire

La cycloaddition 1,3-dipolaire est aussi appelée cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen ou simplement réaction de Huisgen. Cette transformation chimique désigne la cyclisation entre un composé 1,3-dipolaire (azoture, diazoalcane, oxyde de nitrile) et un dipolarophile (alcyne, alcène). La cycloaddition entre un azoture et un alcyne conduit à la formation d'une unité 1,2,3-triazole. Les triazoles font partie de la famille des azoles qui sont des composés hétérocycliques à cinq atomes, contenant au moins un atome d'azote. Les triazoles présentent une structure aromatique qui se traduit notamment par la possibilité de former des interactions π - π . Ce sont des composés très

stables, généralement inertes face à des conditions réductives ou oxydantes et cela même à température élevée. Les triazoles possèdent également un grand moment dipolaire (4,4-5,6 D) et une capacité à générer des ponts hydrogènes.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ Bien que la cycloaddition 1,3-dipolaire ait subi récemment une renaissance phénoménale, cette réaction est en réalité connue depuis plus d'un siècle. Elle a été découverte initialement par Michael en 1893,¹⁸⁸ puis étudiée plus en détail par Huisgen à partir de 1963.¹⁸⁹ Le protocole de l'époque nécessitait des températures élevées et conduisait, après plusieurs jours de réaction, à un mélange de régioisomères : le triazole substitué en 1,4 et celui substitué en 1,5 [Figure 1.17, haut].

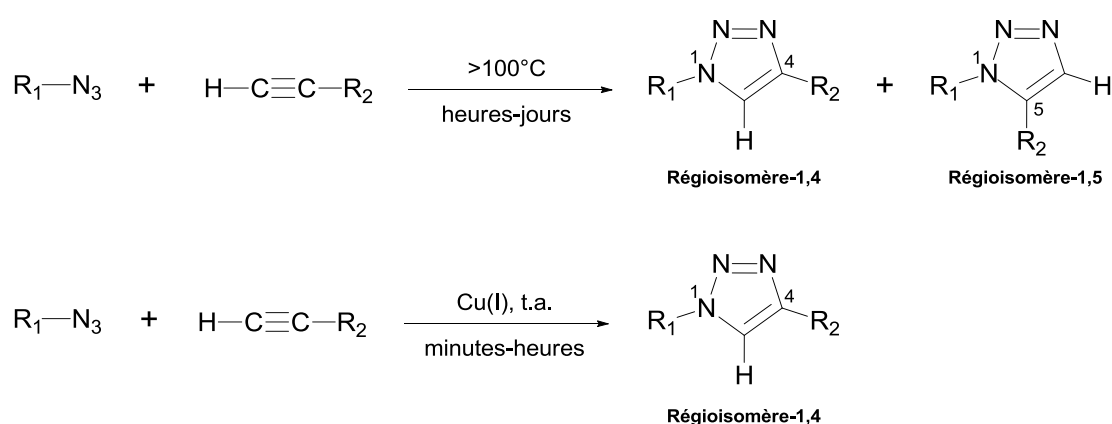


Figure 1.17 Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne par processus thermique (en haut) et la version catalysée par du cuivre(I) (en bas).

La communauté scientifique n'a toutefois pas montré beaucoup d'intérêt pour cette réaction jusque dans les années 2000, où son véritable potentiel a commencé d'être exploité. Les groupes de Sharpless¹⁹⁰ et Meldal¹⁹¹ ont développé en 2002 une nouvelle version de la réaction de Huisgen qui a révolutionné le monde de la chimie click. Leurs travaux, effectués de manière indépendante, ont démontré que l'utilisation de cuivre(I) en tant que catalyseur permet une synthèse à température réduite, rapide et régiosélective, où seul le régioisomère-1,4 du triazole est formé [Figure 1.17, bas]. Cette technique de couplage, qui s'effectue dans des conditions douces, tolère un grand nombre de groupes fonctionnels et aboutit généralement à de hauts rendements. La cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I) peut également s'effectuer à différents pH (4 à 12) ainsi que dans une grande variété de solvants, sans en altérer pour autant son efficacité. Différentes sources de cuivre(I) peuvent être employées. Ce dernier peut être introduit directement sous forme de sel ou de

complexe de cuivre(I) ou généré in-situ. Le cuivre(I) étant facilement oxydable et assez cher, la troisième voie est souvent préférée. Cette méthode pratique et économique consiste en la formation du cuivre(I) par réduction d'un sel de cuivre(II) en présence d'un réducteur (habituellement du sulfate de cuivre en présence d'ascorbate de sodium). Récemment, il a été montré que d'autres composés métalliques (NiCl_2 , PtCl_2 , PdCl_2 , complexes de Ru) présentent également une activité catalytique pour cette réaction. Il est intéressant de noter que l'utilisation de certains complexes de ruthénium peut favoriser la formation du régioisomère-1,5 du triazole ; isomère que l'on ne peut pas obtenir par la voie classique qui utilise le cuivre(I) comme catalyseur.¹⁹²

1.4.3 Mécanisme catalytique

Le cycle catalytique de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I) a été décrit pour la première fois par Sharpless *et al.* [Figure 1.18].¹⁹⁰ Cette interprétation

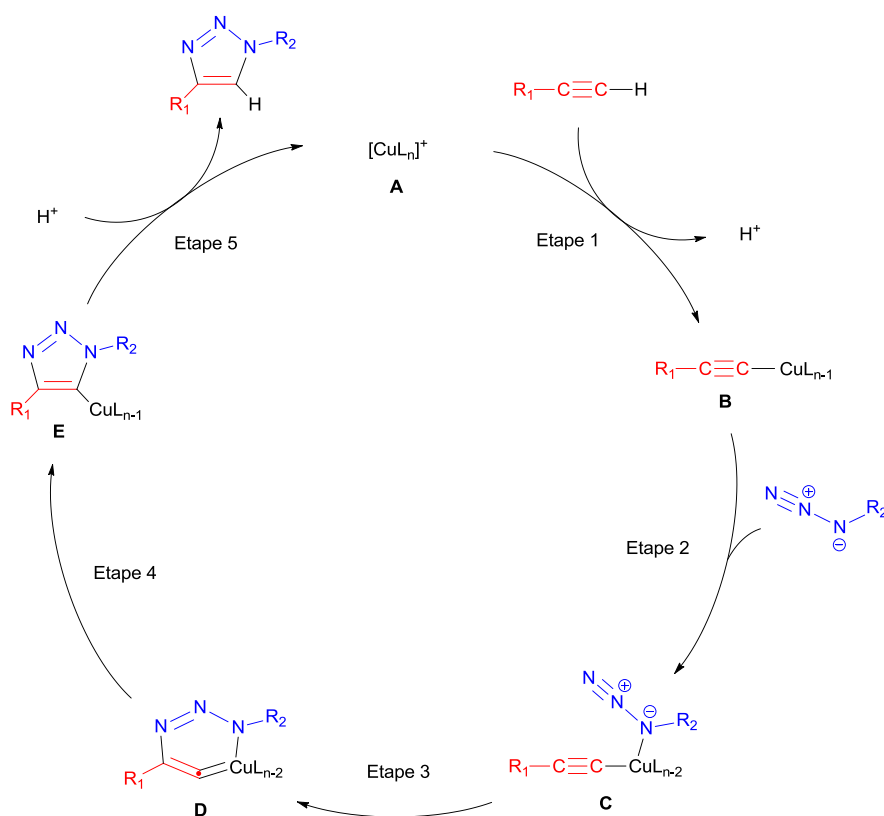


Figure 1.18 Cycle catalytique selon Sharpless *et al.* de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I).

mécanistique, publiée en 2002, est confirmée quelques années plus tard au moyen de calculs théoriques et de méthodes informatiques.¹⁹³ Le cycle catalytique proposé débute par la génération d'un acétylure de cuivre(I) (**B**). Cette étape serait vraisemblablement initiée par l'intermédiaire du complexe **A'** [Figure 1.19]. Selon cette hypothèse, la formation de **A'** diminue le pK_a du proton acétylénique et facilite par conséquent la déprotonation de ce dernier. L'étape suivante consiste en l'activation de l'azoture par coordination avec le cuivre. L'intermédiaire **C** résultant se cyclise en un métallacycle de cuivre(III) inhabituel (**D**), qui se réorganise ensuite en un complexe de triazolure de cuivre(I) (**E**). La scission de la liaison carbone-cuivre et la protonation du triazolure entraînent finalement la libération du cuivre (régénération du catalyseur) et la formation du cycle triazole attendu. Ce mécanisme non concerté est en parfait accord avec la régiosélectivité de la réaction. En effet, la coordination de l'alcyne et de l'azoture au cuivre force la formation unique du régioisomère-1,4 du triazole.

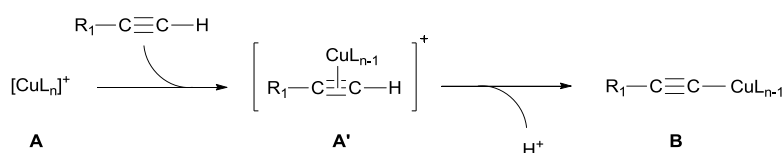


Figure 1.19 Hypothèse de formation de l'acétylure de cuivre(I) (Sharpless *et al.*).

1.4.4 Applications

Aujourd'hui, la majeure partie des recherches en chimie click se consacre à la cycloaddition 1,3-dipolaire. Cette réaction est désormais devenue un outil incontournable aussi bien pour les organiciens que pour les chimistes des matériaux ou les biochimistes. De nombreux exemples de son utilisation dans la chimie supramoléculaire sont présentés dans la revue de Binder et Sachsenhofen publiée en 2007,¹⁹⁴ puis mise à jour en 2008.¹⁹⁵ La cycloaddition 1,3-dipolaire s'avère être une méthode attractive pour la fonctionnalisation de cœurs rigides comme les fullerènes et les AuNPs. Récemment, Nierengarten *et al.* ont démontré que la chimie click peut être employée dans l'élaboration de [60]fullerènes (C₆₀) hautement fonctionnalisés : douze réactions click ont été menées efficacement autour de la sphère de C₆₀.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ Des AuNPs fonctionnalisées par de petites molécules organiques ou organométalliques ainsi que par des polymères et des brins d'ADN ont également été synthétisées avec succès.¹⁹⁹⁻²⁰⁶

1.5 Conclusions

Les propriétés intrinsèques exceptionnelles des AuNPs conjuguées avec leurs énormes capacités de fonctionnalisations en font un domaine particulièrement attrayant à étudier. L'établissement de techniques efficaces à l'obtention de AuNPs avec des unités ou des fonctionnalités spécifiques est un aspect déterminant et essentiel au développement d'applications précises. D'autre part, l'incroyable potentiel des cristaux liquides n'est plus à prouver avec l'importance considérable qu'ils disposent dans nos vies de tous les jours. Leurs propriétés singulières d'anisotropie et d'auto-organisation incarnent le fondement même de leur succès. Combiner ces deux mondes en fonctionnalisant des AuNPs par des dendrons liquides-cristallins s'avère être intéressant afin de concevoir des matériaux hybrides aux propriétés synergiques prometteuses pour de nombreuses applications [Figure 1.20]. Ce domaine au potentiel énorme n'est toutefois qu'au début de son développement et ne demande qu'à être approfondi. Dans cette optique, la conception de AuNPs mésomorphes nécessite la préparation de nouveaux composés avec une architecture bien particulière. Cet objectif peut être atteint seulement si des outils synthétiques efficaces sont utilisés. La chimie

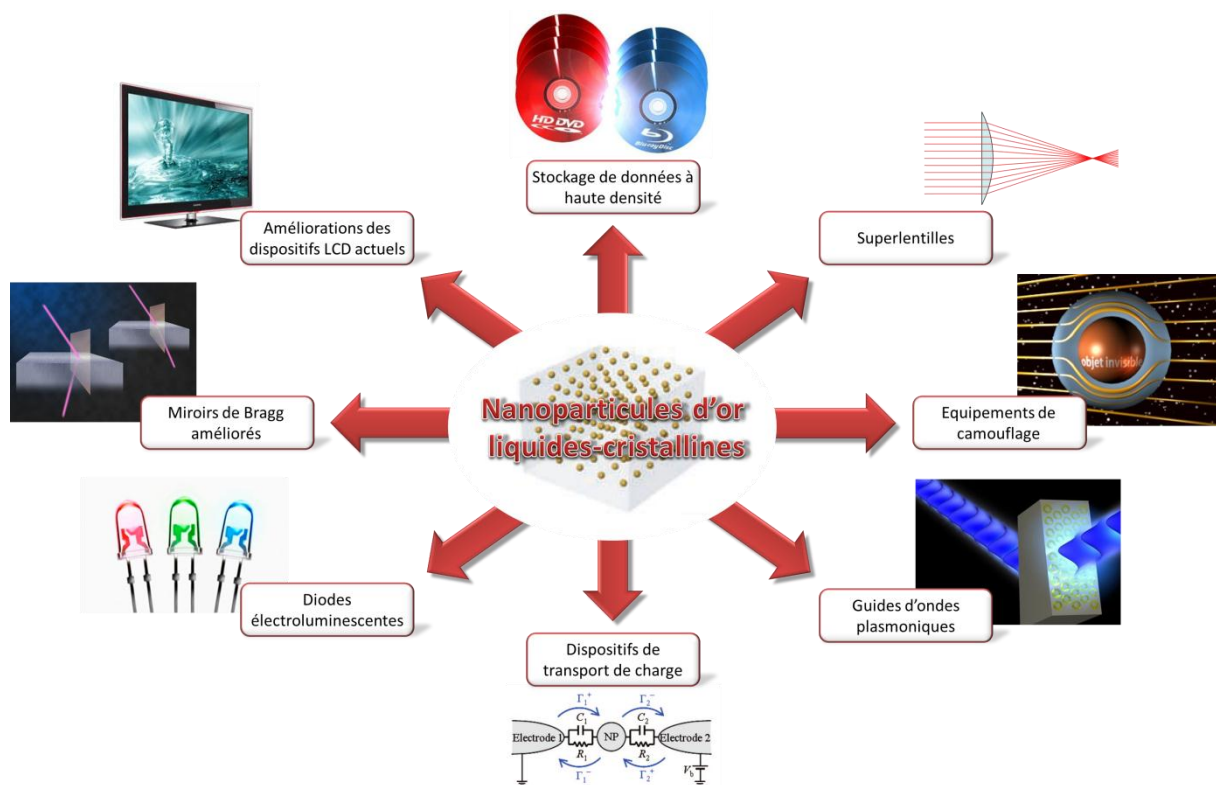


Figure 1.20 Récapitulatif de quelques applications potentielles que les nanoparticules d'or liquides-cristallines permettraient de développer.

click – et spécialement la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I) - est une méthode attractive pour la fonctionnalisation de AuNPs. Cette technique de couplage présente plusieurs avantages majeurs : la réaction s'effectue dans des conditions douces, aucun produit secondaire n'est formé et aboutit généralement à de hauts rendements. Par ailleurs, les réactions click sont très sélectives et tolèrent un grand nombre de groupes fonctionnels. Les transformations chimiques représentent une alternative intéressante à la réaction d'échange de ligands, qui est habituellement utilisée pour la fonctionnalisation de AuNPs.

2

But du travail

Le but principal de cette thèse est la conception de AuNPs liquides-cristallines par une nouvelle voie de synthèse efficace. La stratégie que nous avons décidé d'adopter est fondée sur l'utilisation de la chimie click et consiste au greffage par cycloaddition 1,3-dipolaire de dendrons liquides-cristallins (porteurs de fonctions alcynes) à la surface de AuNPs (contenant des groupements azotures) [Figure 2.1].

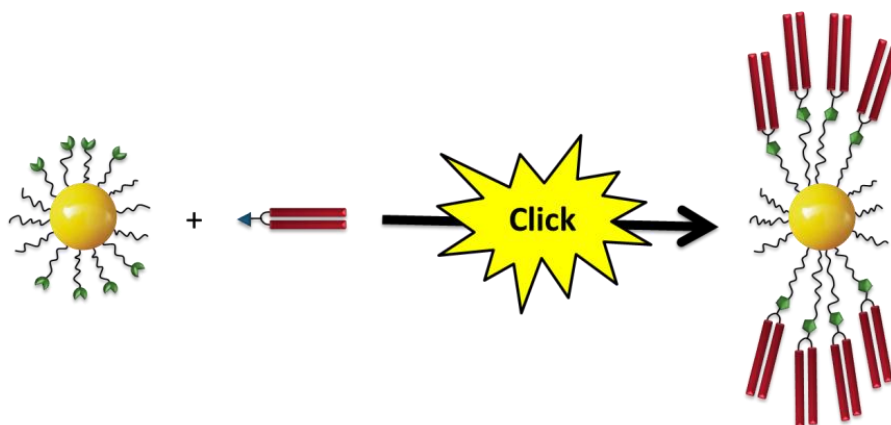


Figure 2.1 Stratégie générale de greffage par chimie click de dendrons liquides-cristallins (porteurs de fonctions alcynes) à la surface de nanoparticules d'or (porteuses de fonctions azotures).

Le premier objectif de ce travail sera la préparation et la caractérisation de AuNPs azido-fonctionnalisées. Bien qu'une grande variété de thiols puisse être employée dans la méthode de Brust-Schiffrin, l'obtention de telles particules requiert de passer par une approche synthétique différente. En effet, la méthode classique de synthèse directe ne peut pas être utilisée dans ce cas précis : l'étape de réduction de l'or engendrerait par la même occasion la réduction des groupements azotures en amines. Afin d'éviter ce problème, une stratégie inspirée de plusieurs travaux récents²⁰⁰⁻²⁰³ sera utilisée. Cette dernière s'effectuera en trois étapes [Figure 2.2]. Les AuNPs seront tout d'abord

stabilisées par une monocouche d'alcane-thiols (chapitre 3). Des fonctions bromures seront ensuite introduites autour de ces nanoparticules, puis converties partiellement en groupements azotures (chapitre 4). Des AuNPs présentant différents taux de recouvrement en azotures seront synthétisées dans le but d'analyser, après greffage, l'influence du pourcentage d'unités dendritiques sur le comportement organisationnel des composés finaux. Dans le but de promouvoir différentes phases liquides-cristallines et prouver l'efficacité de notre procédure de décoration, des alcynes

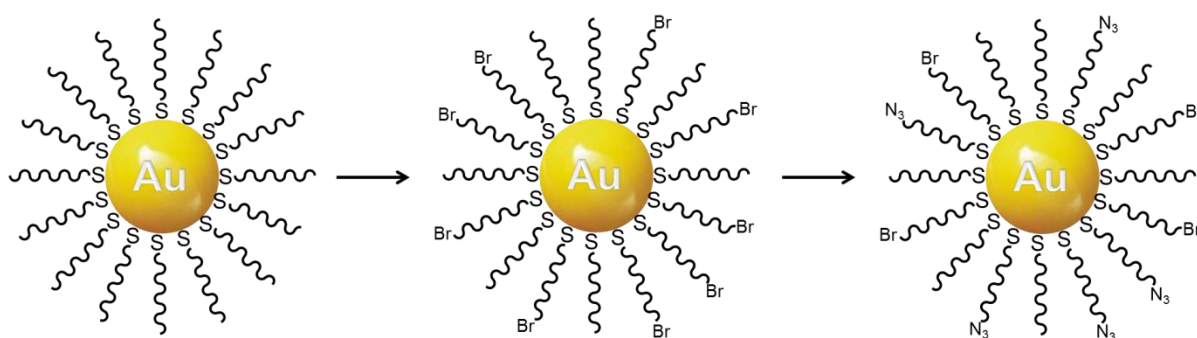


Figure 2.2 Stratégie générale de synthèse de nanoparticules d'or azido-fonctionnalisées.

dendritiques de natures et de générations distinctes seront greffées à la surface des AuNPs. Cinq familles de dendrons ont été sélectionnées. La première famille regroupe des dendrons poly(arylester) contenant des unités cyanobiphényles terminales qui développent des phases lamellaires et nématiques. La seconde rassemble des dendrons poly(arylester) chiraux, promoteurs de phases lamellaires et nématiques chirales. Un dendron poly(benzyléther) a été ensuite choisi pour l'obtention de phases colonnaires, tandis qu'un dendron poly(arylester) possédant des bras latéraux flexibles fonctionnalisés par des mésogènes cyanobiphényles pour la formation de phases nématiques. La dernière classe de composés réunit des méthano-fullérodendrons dans l'optique d'obtenir des matériaux liquides-cristallins AuNPs/C₆₀. Le greffage de ces alcynes dendritiques autour des AuNPs azido-fonctionnalisées, ainsi que l'étude de leurs éventuelles propriétés liquides-cristallines seront examinées (chapitre 5). En conclusion, ce travail permettra de déterminer si la chimie click peut être une alternative intéressante à la réaction d'échange de ligands pour la fonctionnalisation de AuNPs par des entités macromoléculaires, tels que les dendrons. S'il s'avère que c'est le cas, nous pourrions examiner et tenter de comprendre l'influence des dendrons (nature, génération, nombre d'unités greffées) sur l'organisation des matériaux hybrides ainsi obtenus.

3

Nanoparticules de base

3.1 Synthèse

3.1.1 Considérations préliminaires

La formation de AuNPs liquides-cristallines requiert la conception de matériaux de forme anisotropique. Dans le cas de nanoparticules approximativement sphériques, l'anisotropie devra être introduite par les dendrons greffés à leurs surfaces. Un choix judicieux dans le type d'unités mésomorphes employées est donc essentiel. La taille du cœur métallique montre également une grande importance. Les AuNPs nécessiteront d'être suffisamment petites pour ne pas estomper l'effet des promoteurs liquides-cristallins. Dans cette optique, nous avons décidé de préparer des AuNPs d'environ 1 à 2 nm de diamètre. Il a été choisi de synthétiser ces particules selon le principe de la méthode de Brust-Schiffrin qui permet de générer des AuNPs d'une grande stabilité et de contrôler aisément leurs tailles. La maîtrise de la croissance des particules s'effectue durant l'étape de stabilisation. Cette dernière est déterminante afin de préserver les cœurs métalliques de toute oxydation et d'éviter leur agglomération. En l'absence d'une enveloppe protectrice, les nanoparticules ont inévitablement tendance à se regrouper et former des agrégats sous l'effet des forces de van der Waals agissant entre elles. Il est par conséquent nécessaire de créer artificiellement une répulsion entre les AuNPs. Deux stratégies sont principalement utilisées : on distingue la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique [Figure 3.1]. La stabilisation électrostatique réside en la formation d'une barrière ionique autour des particules par l'adsorption d'ions à leurs surfaces. Ces ions engendrent des répulsions coulombiennes entre les AuNPs. Il est évident que ces répulsions doivent

être supérieures aux forces attractives pour inhiber l'agrégation des particules. La stabilisation stérique utilise quant à elle de longues molécules comme barrière « physique » empêchant les AuNPs de s'approcher les unes des autres. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de ligands (c'est-à-dire la longueur des molécules adsorbées) doit être supérieure à la portée des interactions de van der Waals pour stabiliser efficacement les nanoparticules. La méthode de Brust-Schiffrin s'appuie sur une

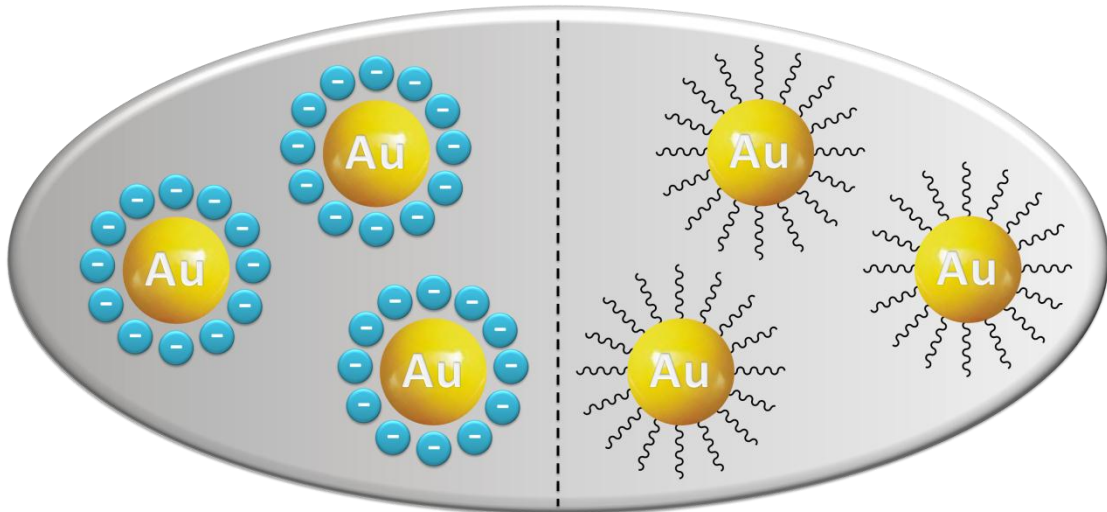


Figure 3.1 Nanoparticules d'or stabilisées par répulsion électrostatique (à gauche) et par gêne stérique (à droite).

stabilisation stérique et utilise des alcanethiolates comme enveloppe protectrice. Une étude préliminaire a permis de sélectionner le décanethiol comme ligand de base pour la protection des AuNPs dans nos expériences. Le décanethiol présente des avantages multiples : non seulement il compte parmi les thiols les moins chers du marché, mais il offre également un bon compromis de longueurs de chaînes. En effet, les synthèses employant des alcanethiols « longs » en tant que ligands protecteurs forment en général des AuNPs plus stables que leurs homologues « courts » (barrière physique plus grande).²⁰⁷ La vitesse des réactions d'échange de ligands diminue par contre avec l'augmentation de la longueur des chaînes de l'enveloppe protectrice (accès à la surface d'or plus difficile).³⁵ Par ailleurs, l'utilisation d'alcanethiols « courts » pourrait, après introduction de chaînes plus longues porteuses de fonctions azotures, diminuer l'encombrement stérique autour de ces dernières et favoriser par la suite la réaction de greffage.

3.1.2 Méthode de Brust-Schiffrin

Les AuNPs 1, stabilisées par le décanethiol, sont synthétisées selon un protocole adapté de la méthode biphasique de Brust-Schiffrin [Figure 3.2]. La synthèse de AuNPs est spécialement intéressante à suivre visuellement puisque chaque étape de la réaction est accompagnée d'un changement de couleur [Figure 3.3]. Cette technique de préparation emploie typiquement de l'or sous forme d'acide tétrachloroaurique trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Les ions chloroaurates d'une solution aqueuse sont transférés dans un solvant organique (dans notre cas du toluène) au moyen d'un agent de transfert de phase : le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Le mélange hétérogène est agité vigoureusement jusqu'à ce que l'or soit complètement transféré dans la phase organique. La couleur de la solution aqueuse - d'un jaune intense au départ - devient alors incolore, tandis que celle du toluène passe de l'incolore à

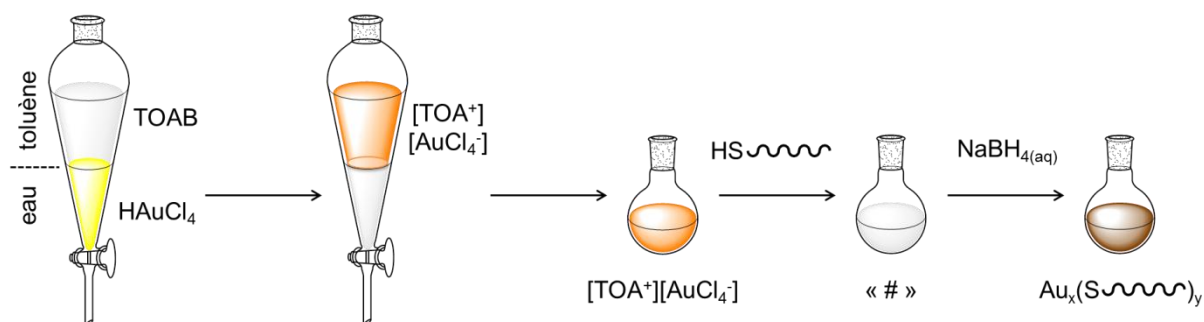
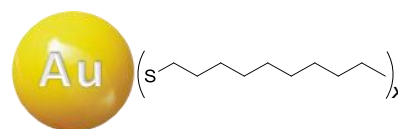


Figure 3.3 Protocole de formation de nanoparticules d'or selon la méthode biphasique de Brust-Schiffrin. Note : « # » représente une espèce intermédiaire dont la nature sera discutée dans le paragraphe 3.1.3 Mécanisme réactionnel.

l'orange vif une fois le transfert opéré. Après élimination de la solution aqueuse, l'addition de décanethiol transforme la phase organique en un mélange blanc et opaque. Une solution aqueuse de borohydrure de sodium est ensuite utilisée pour initier la formation des particules (réduction de l'or en présence de ligands thiolés). Le mélange réactionnel devient brunâtre quelques secondes après l'ajout du réducteur. Cette couleur caractéristique implique l'obtention de AuNPs de quelques nanomètres de diamètre. La forte liaison or-soufre permet de les isoler sous forme de poudre.

3.1.3 Mécanisme réactionnel

Bien que la synthèse de Brust-Schiffrin et la caractérisation des différentes AuNPs engendrées aient été intensément étudiées, plusieurs questions mécanistiques importantes persistent. La constitution des précurseurs avant l'introduction du borohydrure de sodium [espèce intermédiaire blanchâtre « # », **Figure 3.3**] est particulièrement sujette à discussion. Jusqu'à présent, les chercheurs présumaient la présence de polymères d'or(I)-thiolates dans les techniques mono- et biphasique [**Figure 3.4**].²⁰⁸⁻²¹¹ Or, contrairement à ces suppositions, une étude récente démontre que la formation de tels précurseurs est négligeable (non mesurable par RMN-¹H) dans la préparation de AuNPs par la procédure biphasique. La présence de complexes d'or(I) et d'or(III) avec l'agent de transfert a en revanche été détectée.²¹² L'étape intermédiaire de la méthode biphasique de Brust-Schiffrin suivrait ainsi plutôt l'équation (1) que l'équation (2), qui est pourtant admise depuis longtemps :

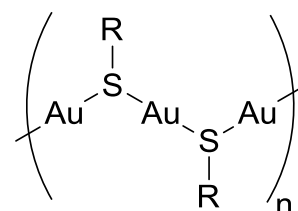
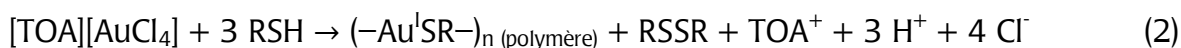


Figure 3.4 Espèce intermédiaire supposée.



Le mécanisme de synthèse de AuNPs est un processus complexe. La nature exacte de la liaison or-soufre ainsi que de l'arrangement spatial des thiols adsorbés à la surface des AuNPs sont encore en discussion. Par ailleurs, la formation de la liaison or-soufre exige la rupture de la liaison soufre-hydrogène du thiol ; le sort de cet hydrogène n'a toutefois pas encore été définitivement démontré. L'élimination sous forme de dihydrogène est une possibilité.²¹³

3.1.4 Contrôle de la taille

Les AuNPs stabilisées par des alcanethiols adoptent une forme approximativement sphérique. Les thiols ne sont donc pas adaptés pour synthétiser des particules de différentes morphologies, puisqu'ils ont des affinités similaires pour toutes les faces cristallines du cœur métallique.²¹³ Un excellent contrôle de leurs tailles est cependant possible par variation de certains paramètres expérimentaux, tels que le rapport thiols/or, la vitesse d'addition du réducteur et la température réactionnelle. Ainsi,

l'accroissement du rapport thiols/or impliquera une diminution de la taille des AuNPs générées, tandis que l'introduction lente de l'agent réducteur et l'augmentation de la température favoriseront la formation de particules de taille et de distribution de tailles plus élevées.³³ Dans le but d'obtenir de petites nanoparticules (1 à 2 nm de diamètre) présentant une distribution de tailles pas trop importante, la synthèse des AuNPs 1 est effectuée à 0°C avec un rapport thiols/or de 4:1.

3.1.5 Méthode de purification

Les AuNPs obtenues par la méthode biphasique de Brust-Schiffrin nécessitent d'être purifiées et séparées de l'agent de transfert de phase, des réactifs n'ayant pas réagi - le borohydrure de sodium introduit pour la réduction et l'excès de décanethiol requis pour une synthèse de nanoparticules de petites tailles - ainsi que des sous-produits éventuellement formés. Il existe différentes techniques de purification de AuNPs (centrifugation, électrophorèse, diafiltration). La procédure employée dépend de la composition de l'enveloppe protectrice des nanoparticules. Dans notre cas, les AuNPs sont purifiées par précipitation dans l'éthanol et par lavages successifs à travers une membrane de filtration. Plusieurs lavages à l'éthanol puis à l'acétone permettent d'éliminer les produits indésirables de manière simple et efficace. Les AuNPs sont finalement récupérées grâce à l'addition d'heptane qui redissout les particules à travers la membrane filtrante.

3.2 Caractérisations

Les excellentes propriétés de stabilité des AuNPs recouvertes d'une monocouche alcanethiolates permettent de les analyser aisément afin d'obtenir des informations précieuses sur la constitution du noyau métallique central et de la couche protectrice environnante. Il est non seulement possible de les caractériser en solution, mais également en phase solide puisqu'elles sont isolables sous forme de poudre (solide brun foncé), puis redissolvables dans les solvants organiques usuels de manière répétitive, sans agrégation ou décomposition. La combinaison des investigations effectuées par spectroscopie RMN, microscopie électronique à transmission (TEM), spectroscopie UV-vis et thermogravimétrie (TG) fournit de nombreuses données complémentaires qui permettent de définir la composition, la structure et la taille des AuNPs synthétisées.

3.2.1 Analyse RMN-¹H

La spectroscopie RMN est l'un des outils les plus puissants dans la caractérisation structurale des composés organiques. Dans le domaine des AuNPs, elle sera très utile pour identifier la nature des entités qui stabilisent les particules. L'étude par RMN est en outre un moyen efficace pour confirmer le greffage de molécules aux cœurs métalliques des AuNPs. En effet, il est bien connu que les signaux d'un ligand adsorbé

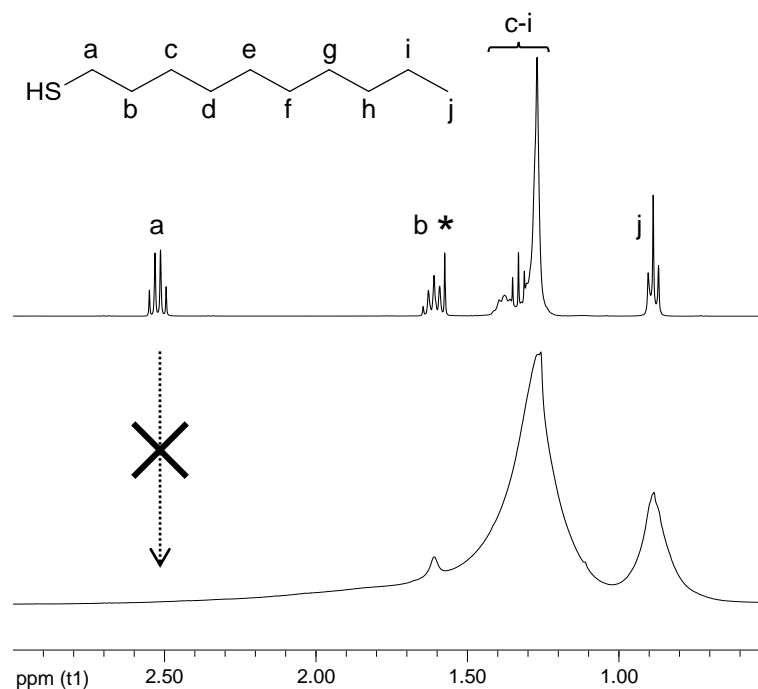


Figure 3.5 Agrandissements des spectres RMN-¹H (CDCl₃) du décanethiol (en haut) et des nanoparticules d'or **1** décorées par ce dernier (en bas). Note : l'astérisque correspond au signal de l'eau résiduelle.

à la surface d'une nanoparticule d'or sont significativement élargis par rapport aux signaux du ligand libre.²¹⁴ La comparaison des spectres RMN-¹H du décanethiol et des nanoparticules correspondantes illustre clairement ce phénomène et certifie par conséquent l'adsorption effective des ligands autour des AuNPs **1** [Figure 3.5]. La disparition des résonances des protons liés au carbone le plus proche du cœur des AuNPs révèle une grande interaction avec le noyau métallique.²¹⁵ L'analyse RMN permet également d'obtenir des informations sur la pureté des AuNPs en observant simplement la présence ou non de pics fins dans le spectre de l'échantillon analysé. Dans ce cas précis, l'absence de signaux très résolus témoigne de l'efficacité de notre méthode de purification. Le phénomène typique d'élargissement des résonances

résulte de plusieurs facteurs. Premièrement, les alcanethiolates qui constituent les monocouches des AuNPs ne sont pas rigides en solution mais présentent un haut degré de conformations possibles.²⁰⁷ Ils subissent un processus dynamique de rotation caractérisé par des mouvements de larges amplitudes. Ces rotations sont cependant très lentes et prennent des heures, même à température élevée (90°C).²¹⁵ Des mouvements lents impliquent des temps de relaxation courts qui entraînent un élargissement des signaux de résonance. Deuxièmement, le cœur métallique des AuNPs possède des sites d'ancrages distincts (faces, arêtes, sommets) émanant de sa structure polyédrique. Les déplacements chimiques étant très sensibles à l'environnement local des atomes, les différents sites d'adsorptions peuvent, en toute logique, engendrer des déplacements chimiques légèrement différents. Ces différences génèrent une distribution des déplacements chimiques (signaux plus larges).²¹⁶ Une autre caractéristique, qui apporte également sa contribution à l'élargissement des résonances, est la variation de densité des ligands entre la surface d'or et la périphérie de la couche protectrice.²¹⁷ La forte densité aux abords du noyau métallique restreint fortement le mouvement libre des molécules organiques greffées à sa surface. Cette mobilité augmente progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la particule. L'élargissement des résonances des atomes à proximité de la surface d'or est tel qu'il est souvent difficile de les détecter.²¹⁵

3.2.2 Analyse TEM

Maîtriser et connaître les dimensions des AuNPs que l'on synthétise s'avère être indispensable pour toutes études les concernant, puisque leurs propriétés en sont dépendantes. L'investigation par TEM permet d'observer et d'obtenir des indications directes sur la taille et la morphologie des AuNPs analysées. La microscopie électronique est une technique très utilisée dans le domaine. Cette méthode de caractérisation fournit des images à résolution nanométrique, où les cœurs métalliques des échantillons peuvent être distingués et étudiés (généralement au moyen d'un programme informatique spécifique). Les images obtenues par TEM ont été examinées à l'aide du logiciel de traitement et d'analyse *Image J*. Ce programme permet de dénombrer les particules - idéalement le plus possible afin de bénéficier de données représentatives de l'échantillon complet - contenues dans les clichés et de mesurer les diamètres des noyaux métalliques. La distribution de tailles des AuNPs peut ensuite

être évaluée sous la forme d'un histogramme. Ce dernier apporte des informations cruciales sur la dispersité des particules. L'analyse par TEM des AuNPs 1 indique qu'elles présentent une taille de $1,5 \pm 0,5$ nm de diamètre. Ceci est en accord avec les dimensions attendues selon le rapport thiols/or utilisé lors de la synthèse [Figure 3.6].

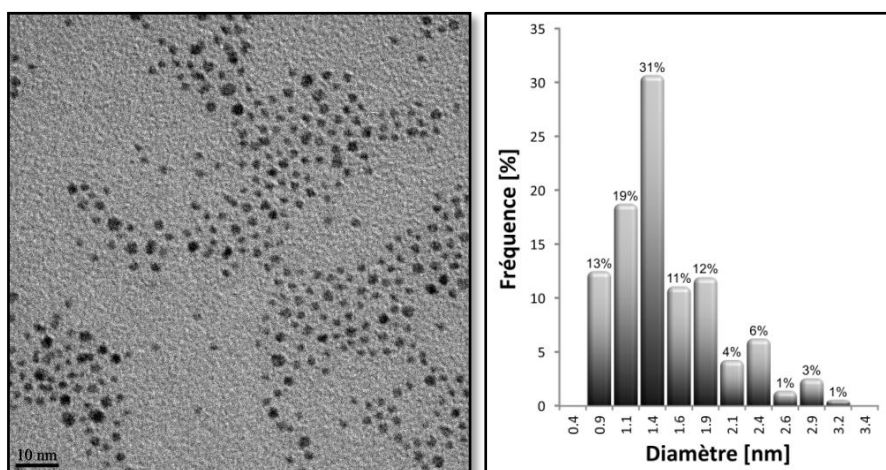


Figure 3.6 A gauche : image TEM des nanoparticules d'or 1 (barre d'échelle = 10 nm). A droite : histogramme illustrant la distribution de tailles de ces particules. Diamètre des nanoparticules obtenues : $1,5 \pm 0,5$ nm (données estimées à partir d'une image contenant 355 particules).

3.2.3 Analyse UV-vis

La réponse particulière des AuNPs soumises à l'effet de la lumière est l'une de leurs propriétés les plus connues. Selon la théorie de Mie, les ondes électromagnétiques induisent une polarisation de la surface des AuNPs en générant des oscillations collectives (résonances) à leurs électrons de conduction [Figure 3.7].²³

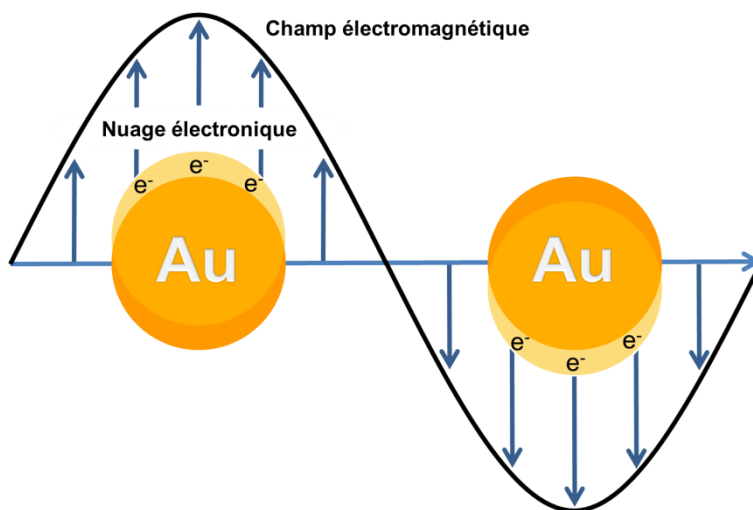


Figure 3.7 Représentation schématique du déplacement du nuage électronique d'une nanoparticule d'or sous l'effet d'une onde électromagnétique.

A une certaine fréquence, les modes de résonance des nuages électroniques vont moduler l'absorption de l'onde lumineuse incidente et engendrer une bande d'absorption typique (bande plasmonique) dans le domaine UV-vis. La forme, l'intensité et la position spectrale de cette dernière dépendent de la constante diélectrique du milieu, des interactions électroniques entre les ligands stabilisants et le noyau métallique, mais surtout des caractéristiques morphologiques des particules (forme, taille, dispersité).²¹⁸⁻²²⁴ Une modification de l'un de ces paramètres impliquera un changement de la densité du champ électrique à la surface des AuNPs. Les



Figure 3.8 Exemples de différentes couleurs que peuvent présenter les nanoparticules d'or en fonction de l'augmentation de leurs diamètres.

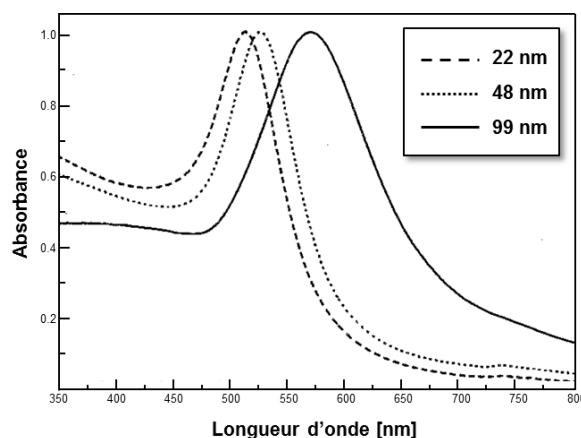


Figure 3.9 Spectres d'absorption de nanoparticules d'or de différents diamètres (spectres normalisés à leurs absorptions maximales respectives).²⁰⁷

électrons oscilleront de ce fait à une autre fréquence causant une variation de la bande plasmonique. Des particules de différentes formes produisent des modes d'oscillations propres qui se reflètent par la formation de bandes plasmoniques distinctes. Plus la géométrie des particules est complexe, plus le nombre de fréquences constituant la résonance plasmonique de surface est grand. On distingue par exemple les particules sphériques qui se caractérisent par une bande plasmonique unique, des particules en forme de bâtonnet qui en présentent deux, l'une correspondant aux oscillations transversales et l'autre aux résonances longitudinales. Des AuNPs de même forme mais de tailles différentes arboreront également des spectres d'absorption distincts, ce qui peut mener d'ailleurs à des variations dans la couleur des particules [Figure 3.8]. Les AuNPs sphériques de plus de 2 nm de diamètre présentent un signal plasmonique intense se situant entre 520 et 570 nm. Une augmentation du diamètre entraîne un déplacement de ce pic vers le rouge [Figure 3.9] ainsi qu'un accroissement de son intensité. Une diminution du diamètre engendre une translation

vers le bleu et une atténuation du signal jusqu'à devenir pratiquement imperceptible dans le cas des particules de très petites tailles (< 2 nm). La largeur de la bande plasmonique est, quant à elle, fonction de la dispersité des nanoparticules. Des AuNPs présentant une certaine distribution de tailles génèreront autant de résonances qu'il existe de tailles. La mesure du spectre d'absorption étant le signal moyen de l'échantillon, plus la dispersité au sein de ce dernier est grande, plus la bande est large puisqu'à chaque résonance correspond une longueur d'onde spécifique. Tout comme la microscopie électronique, la spectroscopie UV-vis est utile dans la recherche d'informations relatives à la morphologie des AuNPs. Toutefois, cette méthode permet uniquement d'en obtenir une idée approximative. Beaucoup plus rapide et moins coûteuse que l'analyse par TEM, elle sera utilisée comme un outil de vérification. Après l'analyse des AuNPs 1 en spectroscopie UV-vis, le spectre d'absorption obtenu n'affiche qu'une très faible bande plasmonique aux alentours de 520 nm démontrant la présence de particules d'une taille inférieure à 2 nm de diamètre [Figure 3.10]. Ce résultat est en accord avec les données obtenues par TEM.

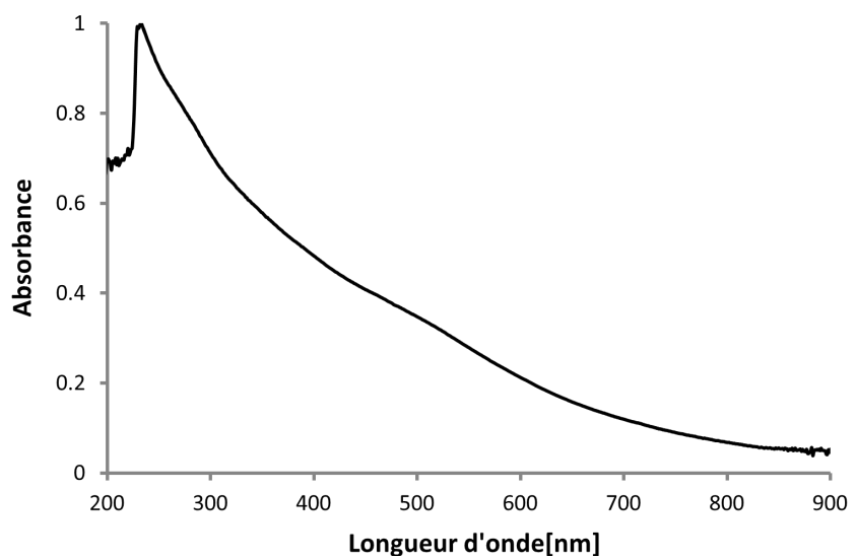


Figure 3.10 Spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or 1 (CH_2Cl_2).

3.2.4 Analyse TG

La thermogravimétrie (TG) est une méthode d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet d'examiner la stabilité thermique d'un composé (détermination de la température de dégradation). En supposant que les chauffages génèrent uniquement

une perte de matière organique, la différence de masse mesurée durant l'analyse thermogravimétrique peut être utilisée afin de calculer le rapport massique ligands/or.²²⁵ Les AuNPs 1 ont été chauffées jusqu'à 700°C et se révèlent être stables jusqu'à plus de 200°C [Figure 3.11]. L'étude thermique indique que ces particules sont constituées d'environ 23% de ligands et 77% d'or. Ces données seront utiles par la suite pour la détermination du nombre de ligands à la surface des AuNPs.

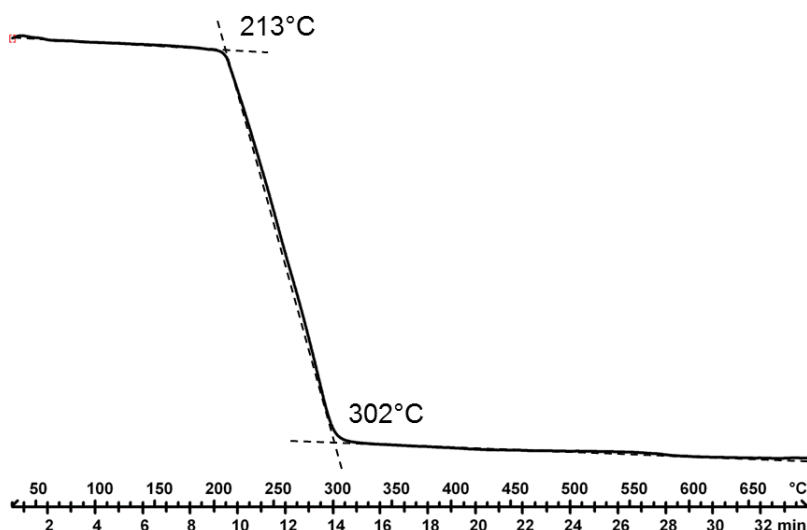


Figure 3.11 Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or 1.

3.3 Conclusions

L'étude des AuNPs étant un domaine nouveau dans notre groupe, un grand travail bibliographique préalable a été nécessaire. Cette investigation a permis, dans un premier temps, de nous familiariser avec les procédures d'élaborations et de caractérisations des AuNPs. Ces connaissances ont ensuite été appliquées afin de préparer des particules stables d'un diamètre contrôlé. Des AuNPs stabilisées au moyen de décanethiolates ont été synthétisées et caractérisées avec succès. Elles affichent un diamètre de $1,5 \pm 0,5$ nm et présentent une bonne stabilité thermique. Ces particules seront employées comme matériau de base pour la confection de AuNPs azido-fonctionnalisées.

4

Nanoparticules azido-fonctionnalisées

4.1 Synthèse de AuNPs bromo-fonctionnalisées

4.1.1 Principe général

La stratégie adoptée pour l'introduction de fonctions bromures à la surface des AuNPs **1** repose sur le principe de la réaction d'échange de ligands. La réaction d'échange est une méthode très utilisée pour la fonctionnalisation de AuNPs. Elle permet de modifier de manière contrôlée la composition de la couche protectrice des particules sans variation notable de leurs tailles.³⁵ En se basant sur ce procédé, une partie des décanethiolates entourant les AuNPs **1** sera remplacée par des ligands thiolates - synthétisés préalablement - porteurs de groupements bromures.

4.1.2 Préparation du ligand bromé

Afin de favoriser la réaction click qui sera effectuée ultérieurement, un bromo-alcanethiol légèrement plus long que le décanethiol a été synthétisé pour la réaction d'échange (fonctions plus accessibles). Selon des modes opératoires déjà décrits,²²⁶ la préparation de ce thiol s'effectue en deux étapes [Schéma 4.1]. La réaction du 11-bromo-1-undécène avec l'acide thioacétique en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans le toluène mène au composé **2**. Le thioacétate **2** est converti en thiol **3** par réaction avec l'acide chlorhydrique dans le méthanol.

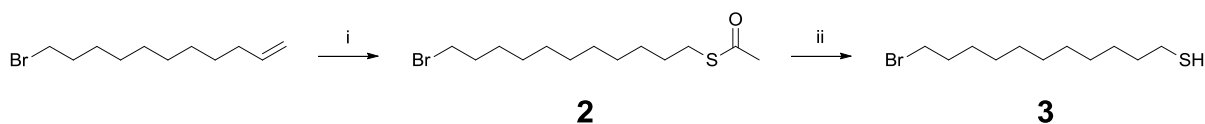


Schéma 4.1 Réactifs et conditions : (i) CH_3COSH , AIBN, toluène, reflux, 4 h, 79%. (ii) HCl, MeOH, t.a., 24 h, 93%.

4.1.3 Réaction d'échange de ligands

D'un point de vue pratique, le principe de la réaction d'échange de ligands est très simple. Il suffit de mélanger une solution de AuNPs avec un thiol libre pour qu'une partie des ligands stabilisant ces particules (ligand sortant) soit remplacée par le ligand libre (ligand entrant). Selon cette procédure, les AuNPs bromo-fonctionnalisées **4** sont préparées à partir des AuNPs **1** et du bromoalcanethiol **3** [Schéma 4.2].

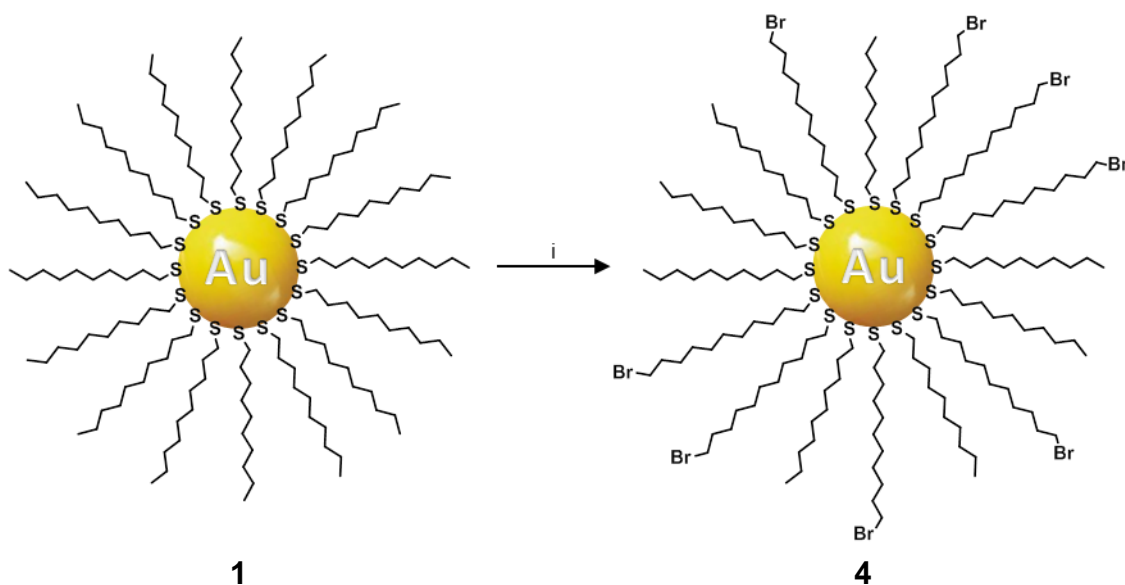


Schéma 4.2 Réactifs et conditions : (i) **3**, toluène, t.a., durée de l'échange variable en fonction du taux de recouvrement souhaité (plus de détails sont décrits dans le paragraphe 4.1.5).

4.1.4 Mécanisme réactionnel

L'importance de la réaction d'échange de ligands dans le domaine des AuNPs a incité plusieurs groupes de recherche à examiner son mécanisme réactionnel. La réaction d'échange s'est avérée être un sujet difficile à étudier d'un point de vue mécanistique. Quelques articles récents proposent différents mécanismes possibles, cependant de nombreux aspects de ces procédés restent toujours incertains.²²⁷⁻²³³ Des mécanismes de type associatif, dissociatif ou concerté ont été suggérés [Figure 4.1]. Les deux premiers processus se caractérisent par la formation d'un intermédiaire avec les

ligands sortants et entrants attachés à la particule ou dissociés de cette dernière (type S_N1). Le mécanisme concerté consiste en la formation et la rupture des liaisons or-ligands simultanément (type S_N2). Dans la réalité, une combinaison complexe de ces trois procédés semble être l'explication la plus adaptée.

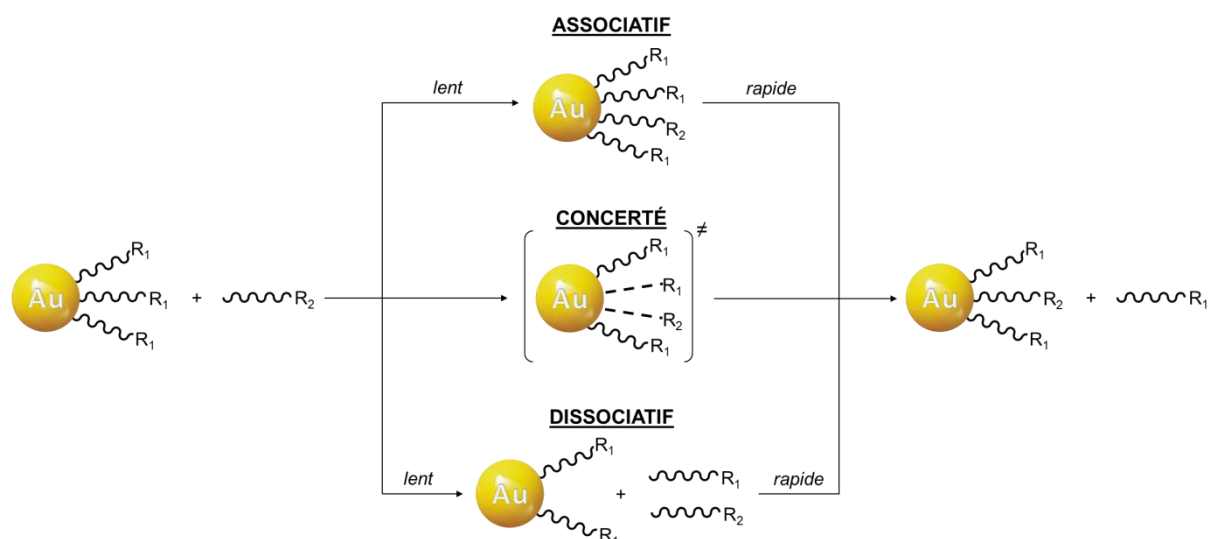


Figure 4.1 Mécanismes possibles de la réaction d'échange de ligands. Note : ≠ représente un état de transition hypothétique.

Une autre question intrigante concerne le mécanisme de transfert de l'hydrogène du ligand entrant (thiol) au ligand sortant (thiolate). On peut imaginer que ce transfert s'opère à la surface des AuNPs [Figure 4.2] ou que le ligand sortant se détache sous forme d'un anion thiolate ou d'un radical et serait protoné ultérieurement.²²⁷ Jusqu'à présent, aucune étude n'a pu prouver l'une ou l'autre de ces hypothèses.

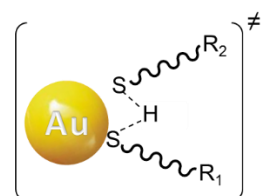


Figure 4.2 Intermédiaire possible lors d'une réaction d'échange de ligands.

4.1.5 Contrôle de l'échange

La dynamique de ce type de réaction est assez complexe à décrire, mais très importante afin de comprendre comment contrôler la quantité de ligands échangés. Les réactions d'échanges démontrent un comportement cinétique en deux phases

[Figure 4.3].²³⁴ Dans un premier temps, le remplacement des ligands s'effectue de manière rapide. Cette étape est suivie d'un processus beaucoup plus lent qui atteint finalement une position d'équilibre (nombre maximal d'échanges). D'après quelques études, il semblerait que ce phénomène provienne des différents sites d'ancrages – les

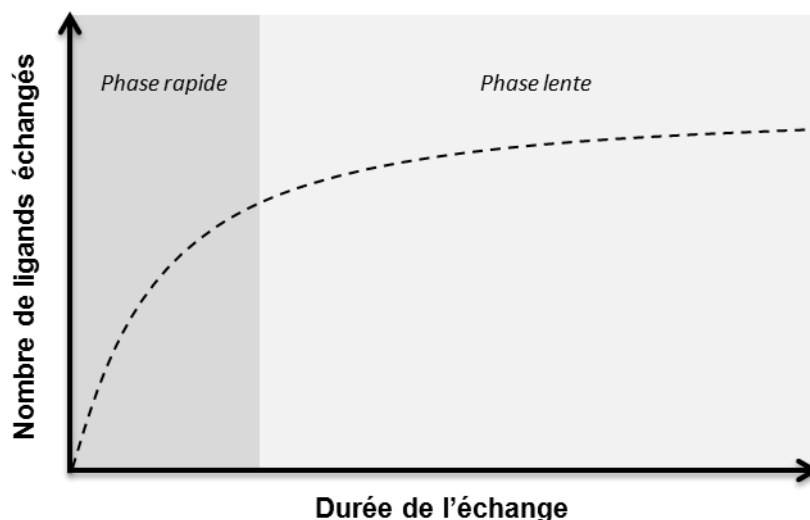


Figure 4.3 Représentation schématique de l'évolution de la quantité de ligands échangés en fonction de la durée de la réaction.

arêtes, les faces et les sommets induits par la forme polyédrique du cœur métallique - qui généreraient des dissimilitudes assez importantes au niveau de la réactivité des ligands [Figure 4.4].³⁵ En fonction de leur position autour des particules, les ligands seront donc plus ou moins facilement échangeables. Les échanges ayant lieu sur les sommets et les arêtes (plus réactifs) s'associent en principe à la phase rapide, tandis que ceux sur les faces s'apparentent plutôt au processus lent de la réaction. La présence de sites non échangeables explique qu'un remplacement

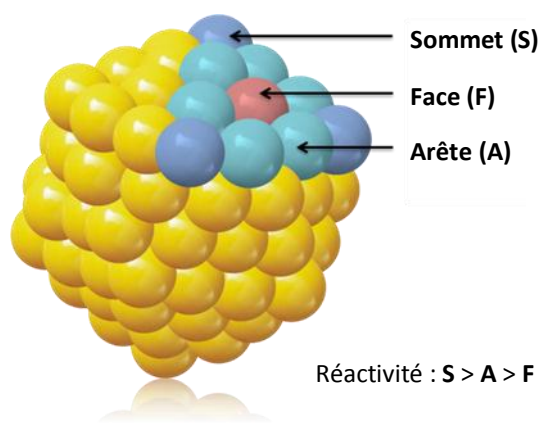


Figure 4.4 Schéma illustrant les différents sites d'ancrages du cœur métallique d'une nanoparticule d'or ainsi que les réactivités relatives.

complet des ligands d'origine n'est pas possible. Un autre aspect important concerne l'effet de la variation du nombre de moles de ligand entrant par rapport à celui du ligand sortant. Une augmentation des quantités de ligand entrant n'influence pas la cinétique de la réaction, mais permet d'hausser le nombre maximal d'échanges. Une nouvelle position d'équilibre, à un niveau plus élevé, pourra par conséquent être atteinte. La réaction d'échange dépend également de la nature des ligands (encombrement stérique, longueurs respectives) ainsi que du type de AuNPs utilisées. Chacune de ces réactions présente de ce fait une dynamique propre.

Dans notre cas, étant donné qu'aucune étude complète ne décrit la dynamique de la synthèse des AuNPs **4**, plusieurs essais préalables ont été nécessaires à l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Ces données de référence sont essentielles afin de pouvoir contrôler précisément le nombre d'échanges effectués et obtenir ainsi des AuNPs recouvertes par des pourcentages différents en bromo-ligands. Lors des expériences préliminaires, différentes conditions réactionnelles ont été testées (variation de la durée de l'échange et de la quantité de ligand entrant ajoutée) [Figure 4.5]. La première information que nous en avons obtenue est que le nombre de ligands remplacés atteint quasiment son maximum après sept jours de réaction. Deuxièmement, il apparaît que cette synthèse requiert l'utilisation d'une grande

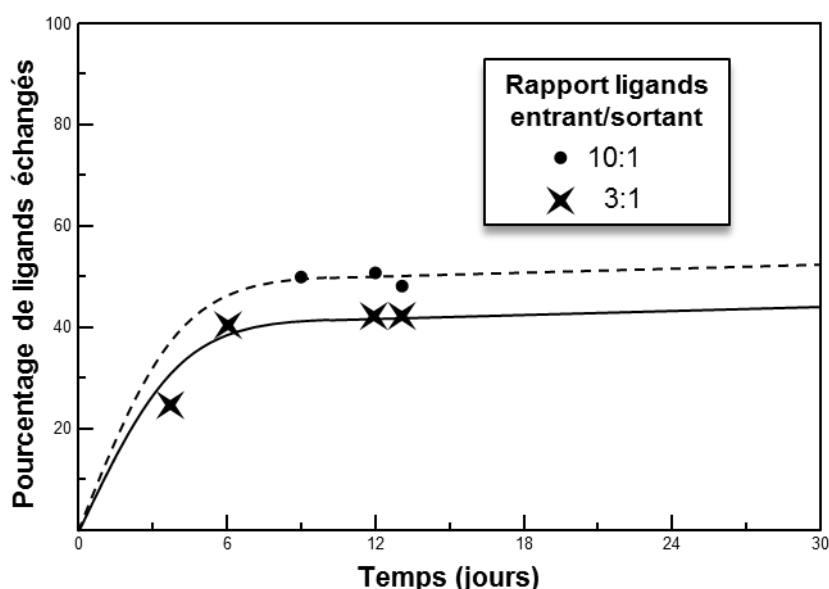


Figure 4.5 Evolution de la réaction d'échange de ligands entre les nanoparticules d'or **1** et le bromoalcanethiol **3** en fonction de la quantité de ligand entrant par rapport à celle du ligand sortant.

quantité de ligand entrant. En effet, pour préparer des AuNPs recouvertes par 50% de bromo-ligands, dix équivalents de ce dernier sont utilisés (pourcentages calculés à partir des RMN- ^1H ; plus de détails sont décrits dans le paragraphe 4.4.1). Dans le but de synthétiser des AuNPs décorées par un pourcentage élevé en fonctions bromures, tout en minimisant la quantité de **3** employée, une autre tactique est élaborée. Cette dernière, inspirée des travaux de Kassam *et al.*,²³⁴ consiste en l'ajout successif de petites quantités supplémentaires de ligand entrant une fois que la position d'équilibre est atteinte. Les portions additionnelles permettent d'augmenter progressivement le pourcentage de recouvrement en ligands entrants autour des particules (nouvelle position d'équilibre). Nous avons ainsi débuté une réaction d'échange entre les AuNPs **1** et trois équivalents de bromoalcanethiol **3**. Tous les sept jours et pendant quatre semaines, trois équivalents supplémentaires ont été ajoutés. Les AuNPs générées présentent un taux de recouvrement en ligands porteurs de groupements bromures de 80% [Figure 4.6].

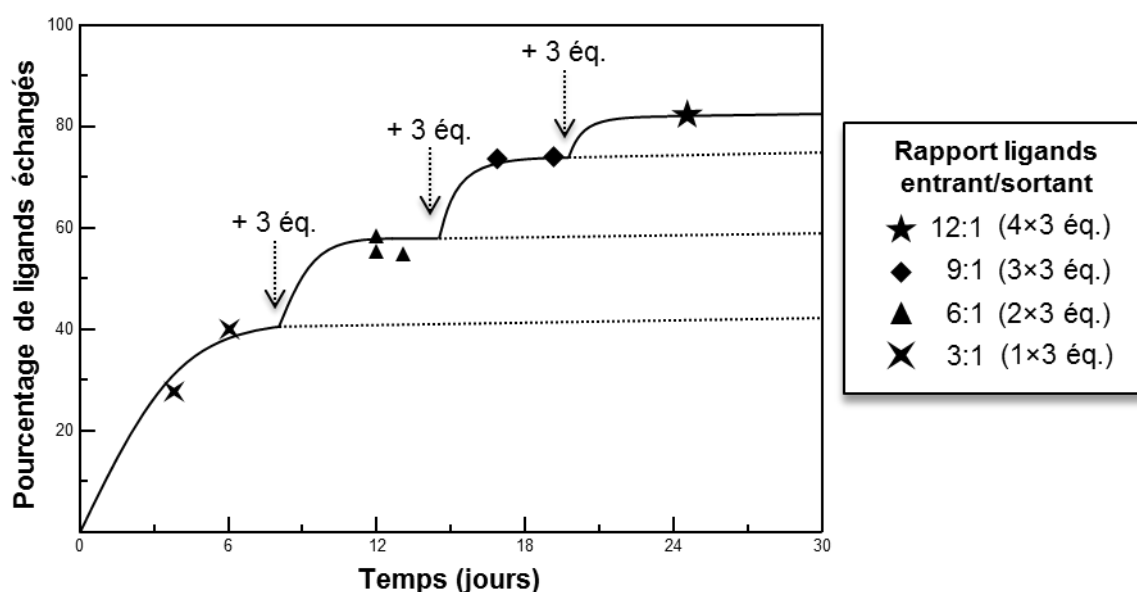


Figure 4.6 Influence de l'ajout de trois équivalents supplémentaires de ligand entrant sur le pourcentage d'échanges effectués durant la réaction entre les nanoparticules d'or **1** et le thiol **3**.

Il est intéressant de remarquer qu'en suivant cette procédure, l'utilisation de six équivalents (2×3) du composé **3** conduit à des AuNPs recouvertes par environ 60% de bromo-ligands. Par comparaison avec la méthode classique où dix équivalents de ligand entrant ont été ajoutés (en une seule fois) et des AuNPs recouvertes par 50% de bromo-ligands ont été formées, il est clair que notre technique de synthèse par paliers

successifs est bien plus efficace. Des AuNPs composées d'une couche protectrice présentant un pourcentage élevé en bromures ne pourraient très certainement pas être obtenues en suivant le procédé classique en une étape, ou du moins nécessiteraient d'employer des quantités considérables de thiol bromé. Les AuNPs bromo-fonctionnalisées **4**, **4'** et **4''** ont été sélectionnées pour la suite de nos travaux. Elles présentent des taux de recouvrement en ligands bromés allant de 25% à 80% [Tableau 4.1].

Tableau 4.1 Pourcentages de recouvrement en ligands bromés des AuNPs **4**, **4'** et **4''**.^a

AuNPs	Recouvrement en ligands bromés
4	50%
4'	25%
4''	80%

^a Pourcentages calculés à partir des RMN-¹H.

4.2 Synthèse de AuNPs azido-fonctionnalisées

Les AuNPs azido-fonctionnalisées **5**, **5'** et **5''** sont synthétisées par conversion partielle des groupements bromures des AuNPs **4**, **4'** et **4''**, respectivement, au moyen d'azoture de sodium dans un mélange CH₂Cl₂/DMSO (1:1) [Schéma 4.3].

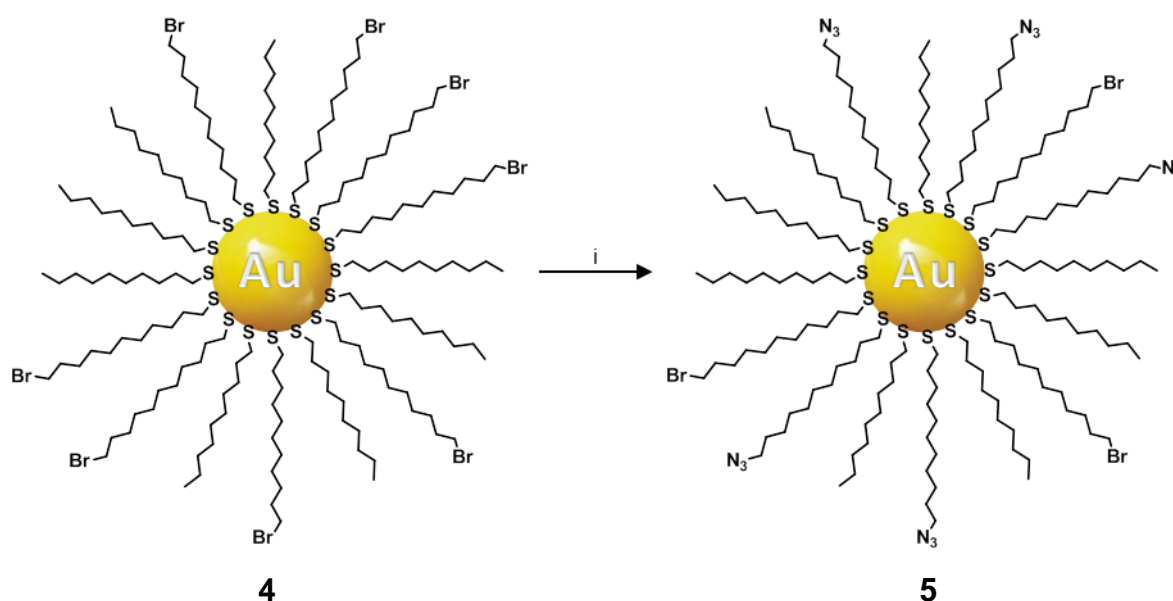


Schéma 4.3 Réactifs et conditions : (i) NaN₃, CH₂Cl₂/DMSO (1:1), t.a., 2 j.

Cette substitution nucléophile a permis d'obtenir des AuNPs protégées d'une couche mixte d'azido-, de bromo- et d'alcane-thiolates. Les AuNPs **5**, **5'** et **5''** présentent des taux de recouvrement en ligands azotures de 30%, 15% et 70%, respectivement [Tableau 4.2].

Tableau 4.2 Composition de l'enveloppe protectrice des AuNPs **5**, **5'** et **5''**.^a

AuNPs	Recouvrement en azidothiolates	Recouvrement en bromothiolates	Recouvrement en alcanethiolates
5	30%	20%	50%
5'	15%	10%	75%
5''	70%	10%	20%

^a Pourcentages calculés à partir des RMN-¹H.

4.3 Méthode de purification

Les AuNPs bromo- et azido-fonctionnalisées ont été purifiées par un procédé similaire à celui utilisé pour les AuNPs **1** (précipitation dans l'éthanol et lavages successifs sur membrane filtrante). La modification de l'enveloppe protectrice affectant grandement les propriétés de solubilité des nanoparticules, il a été nécessaire d'adapter légèrement les conditions de filtration afin d'optimiser les purifications (voir partie expérimentale).

4.4 Caractérisations

4.4.1 Analyse RMN-¹H

La pureté des AuNPs bromo- et azido-fonctionnalisées a été vérifiée par spectroscopie RMN-¹H. Ces analyses ont également permis de prouver le greffage des ligands bromures et azotures à la surface des nanoparticules (élargissement des signaux de résonance, disparition des résonances des protons qui sont liés au carbone le plus proche du cœur des AuNPs, absence de pic fin). Les différents taux de recouvrement en azido-, bromo- et alcane-thiolates ont été calculés en comparant les intégrations relatives des protons terminaux de chaque ligand. A titre d'exemple, nous allons décrire ci-dessous l'interprétation des spectres RMN-¹H des AuNPs **4** et **5**. Le spectre des AuNPs **4**, par rapport à celui des AuNPs **1**, montre l'apparition d'un pic large à $\delta =$

3,41 ppm correspondant au signal des protons adjacents au groupement bromure du ligand **3** [Figure 4.7c]. Le rapport entre les intégrations du signal dérivé des CH_2Br et celui des CH_3 provenant des alcanethiolates à $\delta = 0,88$ ppm, nous informe que les AuNPs **4** sont décorées d'une couche constituée de 50% de bromo- et 50% d'alcanethiolates. L'examen du spectre RMN- 1H des AuNPs **5** confirme la présence des fonctions azotures, comme le démontre le nouveau pic à $\delta = 3,26$ ppm correspondant au signal des CH_2N_3 [Figure 4.7d]. La comparaison de l'intégration du signal de ces protons avec celles des CH_2Br et des CH_3 indique que les AuNPs **5** sont recouvertes par 30% d'azido-, 20% de bromo- et 50% d'alcanethiolates.

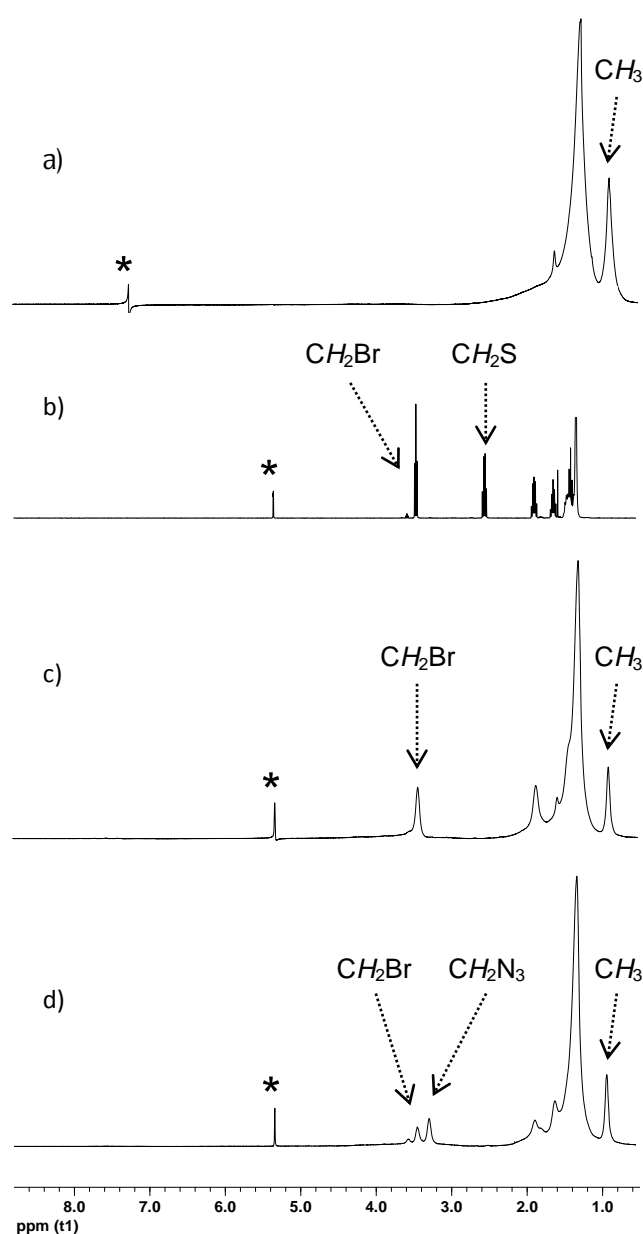


Figure 4.7 Spectres RMN- 1H : a) AuNPs **1**, b) bromo-ligand **3**, c) AuNPs **4**, d) AuNPs **5**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

4.4.2 Analyse IR

Grâce à la vibration que développent les groupements azotures, la spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace pour détecter leur présence à la surface des particules d'or. En effet, la comparaison des spectres IR des AuNPs avant et après l'étape de conversion (partielle) des bromures en azotures est très explicite avec l'apparition d'un signal typique : les spectres IR des AuNPs azido-fonctionnalisées présentent une bande d'absorption de forte intensité à environ 2100 cm^{-1} caractéristique des groupements azotures [Figure 4.8]. En comparant ces deux spectres, on peut également remarquer que le reste des absorptions est presque identique, ce qui suggère que la réaction effectuée ne perturbe pas la structure de la monocouche des particules.

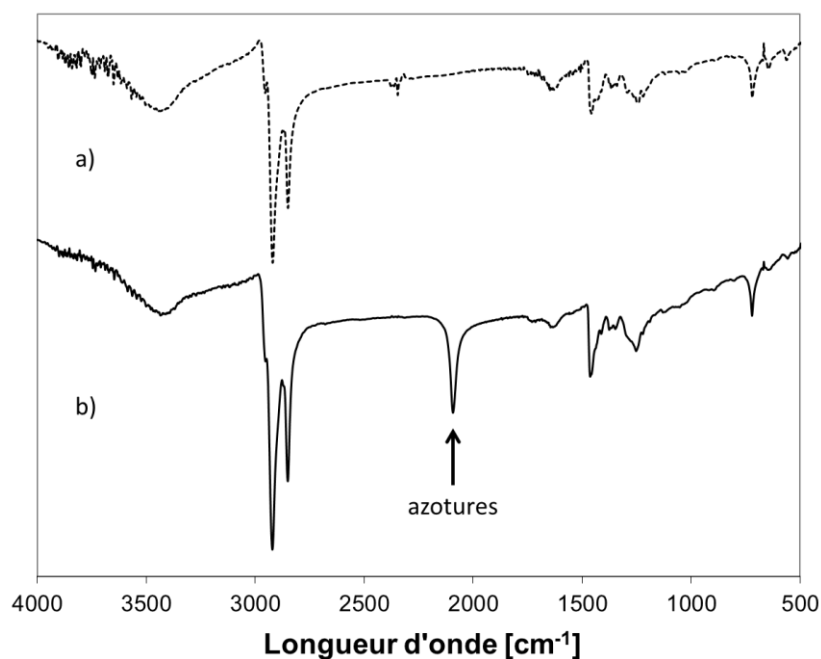


Figure 4.8 Spectres IR : a) AuNPs **4**, b) AuNPs **5** avec la bande d'absorption caractéristique des fonctions azotures à 2095 cm^{-1} .

4.4.3 Analyse UV-vis

L'analyse par spectroscopie UV-vis des AuNPs bromo- et azido-fonctionnalisées confirme que la taille des particules n'est pas affectée par la réaction d'échange de ligands et la procédure de substitution des bromures en azotures : la faible bande plasmonique à environ 520 nm reste inchangée après chaque réaction [Figure 4.9].

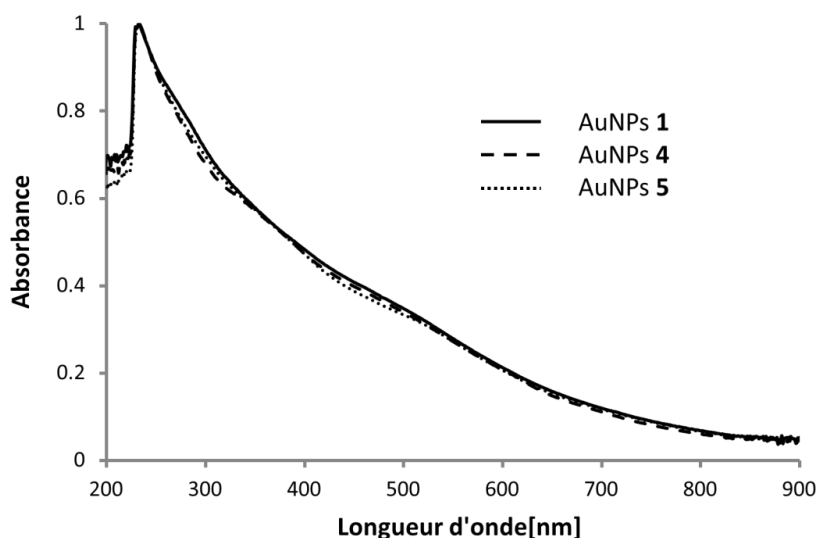


Figure 4.9 Spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or 1, 4 et 5 (CH₂Cl₂).

4.5 Résultats infructueux

4.5.1 Préparation de AuNPs azido-fonctionnalisées par échange direct

Ayant pour objectif d'effectuer une étape en moins à la surface des particules, nous avons tenté d'introduire un thiol porteur d'un groupement azoture autour des AuNPs 1. Cette approche éviterait de passer par les particules intermédiaires bromo-fonctionnalisées. Selon des procédures existantes,²³⁵ la synthèse d'un ligand azidoalcanethiol est réalisée en quatre étapes [Schéma 4.4]. Le composé **6** est obtenu par substitution nucléophile entre le 11-bromo-1-undécanol et l'azoture de sodium dans le DMF. La réaction entre **6** et le chlorométhanesulfonyle (MsCl) dans le THF donne le composé **7**. Le composé **8** est ensuite formé par réaction entre **7** et le thioacétate de potassium dans le méthanol. La réaction entre **8** et l'acide chlorhydrique concentré mène finalement au 11-azido-1-undécanethiol **9**.

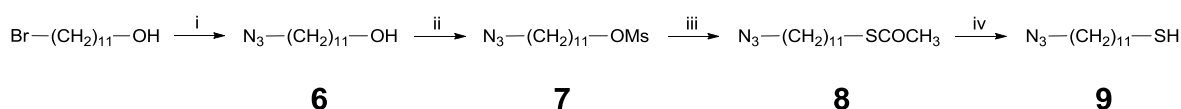


Schéma 4.4 Réactifs et conditions : (i) NaN₃, DMF, reflux, 24 h, 88%. (ii) MsCl, Et₃N, THF, t.a., 2 h, 87%. (iii) CH₃COSK, MeOH, reflux, 3 h, 71%. (iv) HCl conc., MeOH, reflux, 5 h, 72%.

Les AuNPs **10** sont ensuite préparées par réaction d'échange de ligands entre les AuNPs **1** et le thiol **9** dans le toluène [Schéma 4.5]. Par opposition aux AuNPs **5**, les AuNPs **10** sont constituées uniquement d'une couche d'azido- et d'alcane-thiolates.

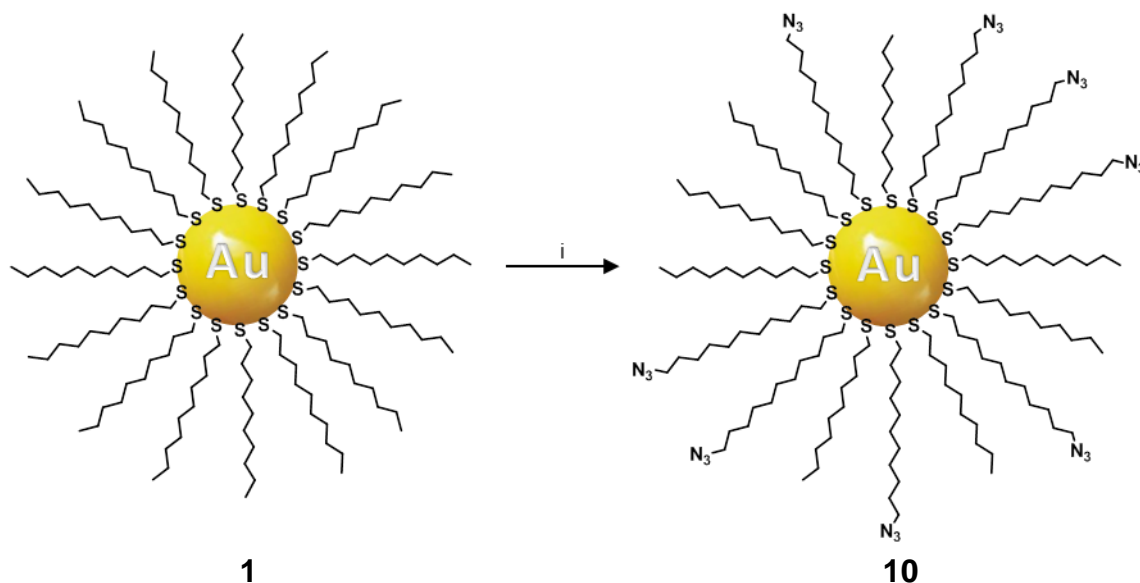


Schéma 4.5 Réactifs et conditions : (i) **9**, toluène, t.a., 3 j.

Cette réaction n'a pas apporté pas les résultats escomptés, puisque la totalité des AuNPs a précipité au fond des ballons. Même après avoir essayé différentes conditions réactionnelles (variation du solvant, nombre d'équivalents d'azido-ligand **9**, durée de l'échange) et plusieurs tentatives de purifications (filtrations sur plusieurs types de membranes, centrifugations), ces particules sont restées insolubles dans les solvants disponibles au laboratoire. Nous attribuons cette agrégation irréversible à la formation d'interactions entre les fonctions azotures et la surface d'or (en plus des soufres). Les AuNPs pouvant être stabilisées par des amines,¹⁸ il est plausible que des azotures puissent en faire de même. Selon cette hypothèse, les AuNPs **10** formeraient un réseau 3D complexe [Figure 4.10]. L'insolubilité de ces particules n'a toutefois pas permis de vérifier notre hypothèse au moyen des analyses classiques de caractérisations.

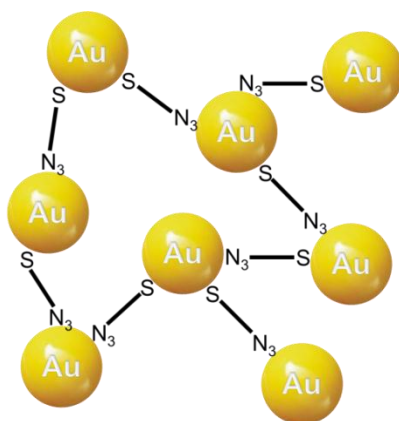


Figure 4.10 Réseau possible formé par les AuNPs **10**. Note : pour des questions de clarté, seules les liaisons inter-particules sont représentées.

4.5.2 Préparation de AuNPs bromo-fonctionnalisées par synthèse directe

Ce paragraphe présente une tentative de préparation de AuNPs recouvertes d'une monocouche composée uniquement de bromo-ligands. En utilisant la méthode de Brust-Schiffrin, les AuNPs 100% bromo-fonctionnalisées **11** seraient synthétisées par réduction de l'acide tétrachloroaurique en présence du bromo-ligand **3** [Schéma 4.6].

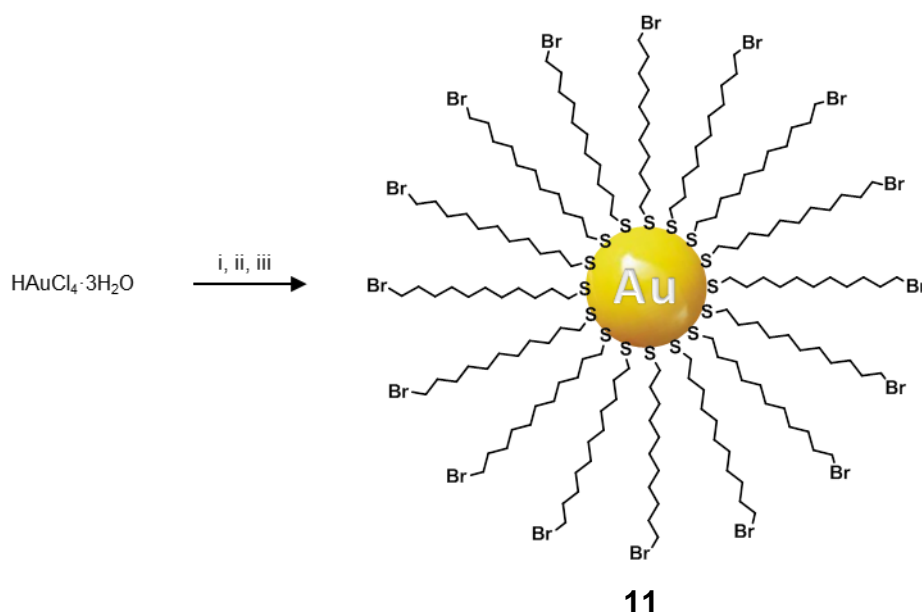


Schéma 4.6 Réactifs et conditions : (i) TOAB, toluène/eau, t.a., 5 min. (ii) **3**, toluène, t.a., 10 min. (iii) NaBH₄, toluène/eau, 0°C, 1 h.

Les AuNPs **11** n'ont pas été obtenues. Cette synthèse généra un produit alternatif (**11'**) dont la nature semble être assez complexe à définir. Après élimination de l'excès de thiol **3** et de l'agent de transfert selon notre procédé classique de purification (paragraphe 3.1.5), le solvant a été évaporé et le composé **11'** récupéré sous forme d'un solide brun. Visuellement, l'aspect et la couleur de ce solide suggèrent la formation de AuNPs. Le spectre RMN-¹H de **11'** n'est cependant pas caractérisé par un fort élargissement de ces signaux, comme c'est le cas d'habitude pour les AuNPs. En comparant ce spectre avec le bromo-ligand **3** de départ, il est intéressant de remarquer que le signal des protons à environ $\delta = 2,50$ ppm, qui se présentait sous la forme d'un quartet pour **3**, apparaît cette fois-ci sous la forme d'un triplet [Figure 4.11]. De plus, le rapport de l'intégration de ces protons avec celle des protons adjacents à la fonction bromure, qui était de 1:1 pour le ligand **3**, a quadruplé après la réaction. Ces informations pourraient indiquer que les conditions réactionnelles de cette synthèse induisent une polymérisation du ligand **3**. Selon cette hypothèse, des ligands de type

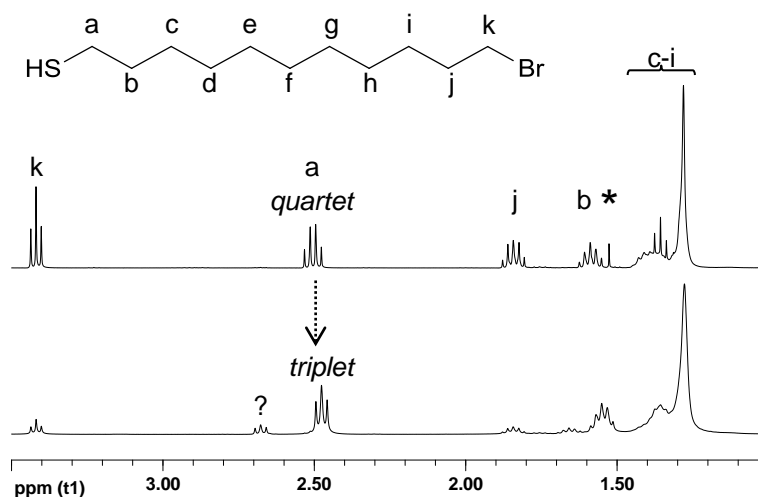


Figure 4.11 Agrandissements des spectres RMN-¹H (CD₂Cl₂) du bromo-ligand **3** (en haut) et du composé **11'** (en bas). Note : l'astérisque correspond au signal de l'eau résiduelle.

[Br(CH₂)₁₁S(CH₂)₁₁S(CH₂)₁₁S] seraient formés. Reste à savoir à quoi est lié ce « nouveau » ligand et pourquoi un phénomène d'élargissement des signaux RMN n'est pas observable. L'analyse par spectroscopie UV-vis de **11'** ne nous a pas plus éclairés. La courbe d'absorption obtenue démontre un léger décalage vers le rouge par rapport aux AuNPs traditionnelles, mais l'allure générale est assez similaire [Figure 4.12]. Une bande plasmonique de faible intensité aux alentours de 520 nm peut être observée, suggérant la présence de AuNPs avoisinant les 2 nm de diamètre. Une analyse par microscopie électronique permettrait d'obtenir d'autres informations sur la nature exacte du composé **11'**. Nous n'avons toutefois pas souhaité investir plus de temps pour cette réaction qui n'a formé pas les AuNPs attendues. L'incompatibilité entre les conditions réactionnelles de la méthode de Brust-Schiffrin et le bromoalcanethiol **3** semble en être la cause.

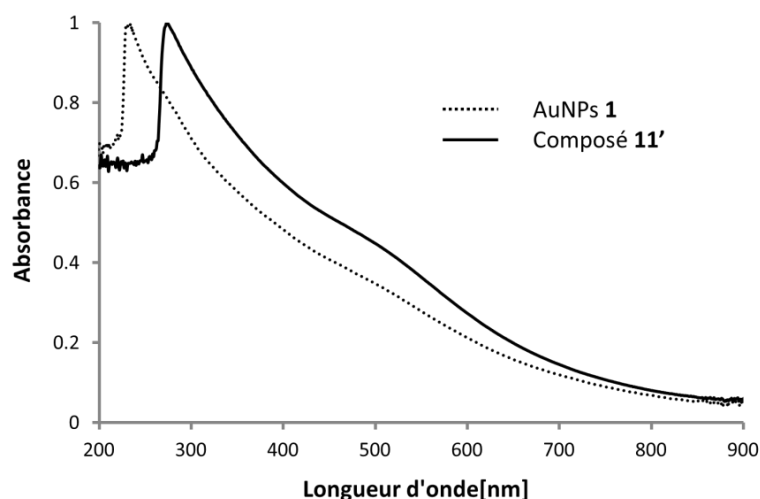


Figure 4.12 Spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or **1** et du composé **11'** (CH₂Cl₂).

4.6 Conclusions

Les AuNPs stabilisées de thiols porteurs de groupements azotures ont été préparées selon un procédé en deux étapes : réaction d'échange avec un bromo-ligand, puis substitution des fonctions bromures en azotures. La réaction d'échange de ligands a nécessité d'effectuer de nombreuses expériences préalables afin d'établir une courbe d'étalonnage. Cette dernière a permis de définir les conditions réactionnelles qui ont été utilisées en fonction du nombre d'échanges désiré. Un nouveau protocole de synthèse par paliers successifs a été également élaboré. Cette technique s'est avérée être plus efficace que le procédé classique en une étape (obtention de AuNPs présentant un taux plus élevé en bromo-ligands, minimisation des quantités de ligand entrant utilisées). En respectant scrupuleusement les modes opératoires, les réactions d'échanges de ligands ont présenté une très bonne reproductibilité. Nous avons effectivement observé que des petites variations dans les conditions de synthèse affectent de manière significative le nombre d'échanges.

En conclusion, les AuNPs azido-fonctionnalisées ont été synthétisées et caractérisées avec succès. La composition de l'enveloppe protectrice de ces particules est constituée d'une couche mixte d'azido-, de bromo- et d'alcane-thiolates. Des AuNPs présentant différents taux de recouvrement en azotures ont été préparées et seront utilisées dans les greffages de dendrons par réaction click.

5

Greffages de dendrons par réaction click

5.1 Composé modèle

5.1.1 Objectifs

Le couplage par chimie click étant un nouveau défi dans notre groupe, une réaction préalable avec des matériaux structurellement simples est effectuée. Cette synthèse a permis de nous familiariser avec le protocole expérimental d'une cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I), tout en évitant de gaspiller une certaine quantité de AuNPs fonctionnalisées.

5.1.2 Préparation des matériaux de base

Pour réaliser notre réaction modèle, un composé azoture et un composé alcyne ont été synthétisés. Les motifs de ces molécules sont fondés sur des structures aromatiques afin de pouvoir les détecter par UV et faciliter ainsi les purifications par CC. Un composé symétrique porteur de deux fonctions azotures a été préparé. Cette structure particulière a été choisie dans l'optique d'une collaboration interne. Le diazoture a été fourni à Guerra pour une utilisation en tant que cœur pour la synthèse de dendrimères symétriques par couplage de deux dendrons alcynes identiques (thèse de Guerra, chapitre 3).

Le composé diazoture **12** est obtenu par double estérification entre le 11-azido-1-undécanol **6** et l'acide téréphtalique en présence de DPTS, DCC et 4-ppy dans le CH_2Cl_2 [Schéma 5.1].

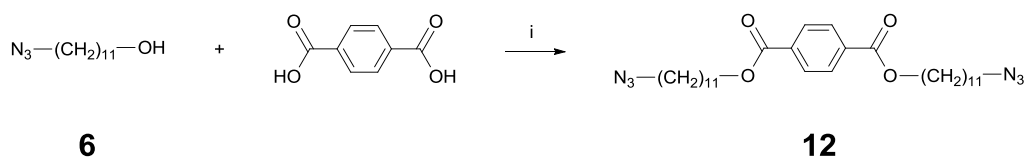


Schéma 5.1 Réactifs et conditions : (i) DPTS, DCC, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h, 72%.

Le composé acétylénique **13** est préparé par estérification entre l'acide 4-pentynoïque et le 4-hydroxybenzoate de méthyle en présence de DPTS, DCC et 4-ppy dans le CH_2Cl_2 [Schéma 5.2].

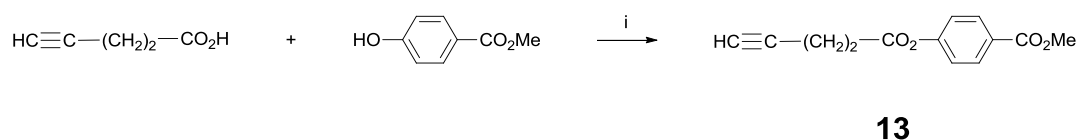


Schéma 5.2 Réactifs et conditions : (i) DPTS, DCC, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h, 60%.

5.1.3 Synthèse du composé modèle

Le composé modèle **14** est obtenu par double cycloaddition 1,3-dipolaire entre le diazoture **12** et l'alcyne **13** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/eau (1:1) [Schéma 5.3]. Lors de cette synthèse, le sous-produit **15** est également isolé. Ce dernier est le résultat de la mono-cycloaddition.

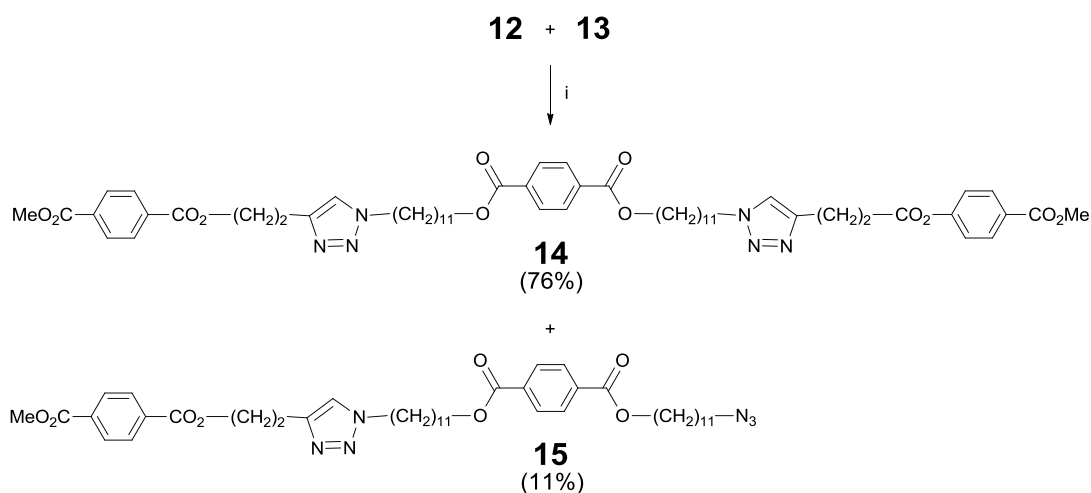


Schéma 5.3 Réactifs et conditions : (i) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ascorbate de sodium, THF/eau (1:1), t.a., 20 h.

5.1.4 Caractérisations

L'analyse et l'identification par spectroscopie RMN-¹H des composés **14** et **15** ainsi que des précurseurs **12** et **13** ont permis d'examiner en détail les différences engendrées par la formation d'un cycle triazole sur les résonances des protons adjacents à ce dernier. Nous avons ainsi remarqué que le triazole affecte grandement les déplacements chimiques des protons l'avoisinant. Ceci s'explique par la nature aromatique de cet hétérocycle.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ Des différences allant de 0,3 à plus de 5 ppm peuvent être observées suivant la position du proton en question [Figure 5.1]. Ces modifications notables permettent une reconnaissance précise de chaque composé. La spectroscopie RMN-¹H est donc un excellent outil pour vérifier la structure et la pureté des molécules synthétisées par réaction click.

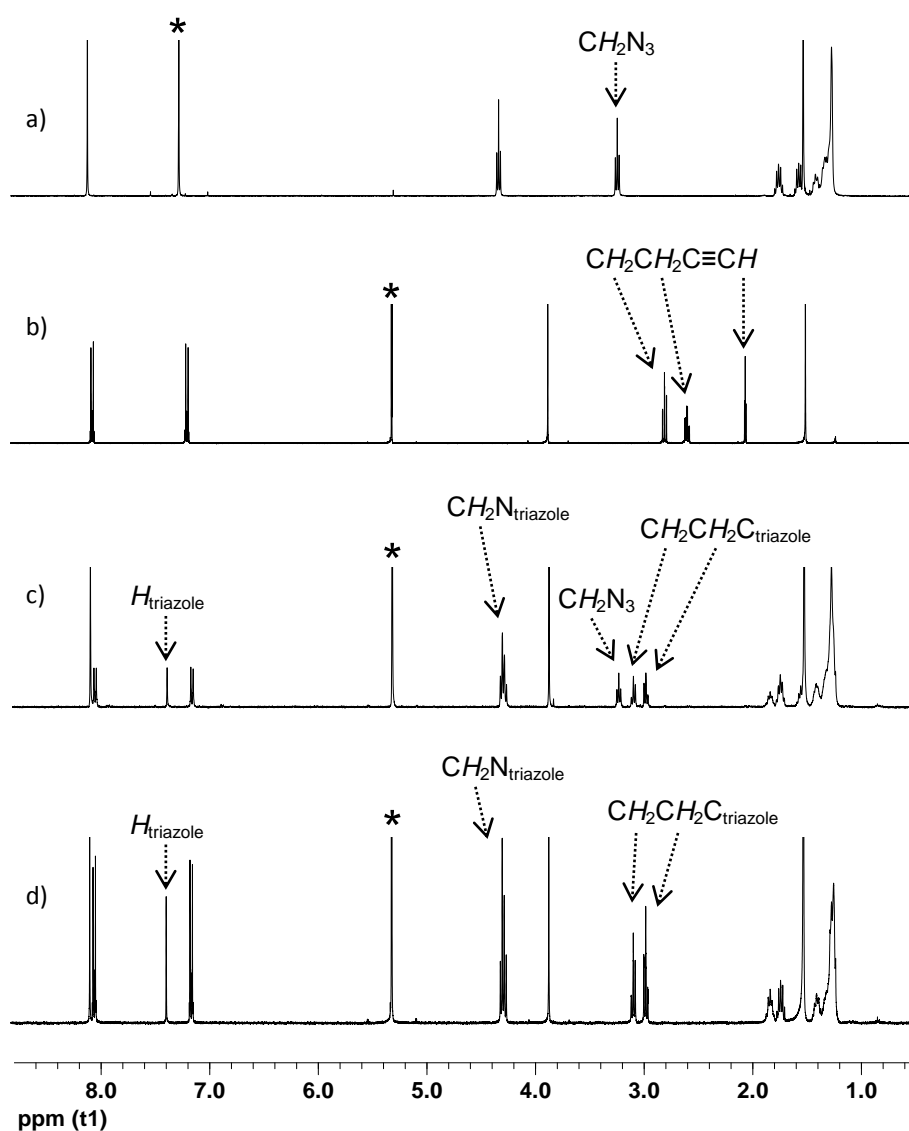


Figure 5.1 Spectres RMN-¹H : a) diazoture **12**, b) alkyne **13**, c) composé mono-triazole **15**, d) composé bis-triazole **14**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

5.2 Procédure générale de greffage

5.2.1 Choix des conditions réactionnelles

Les cycloadditions 1,3-dipolaires à la surface des AuNPs se distinguent à bien des niveaux de celles effectuées entre des molécules purement organiques. La première grande différence concerne le nombre de transformations chimiques. Dans les synthèses classiques, une voire deux unités triazoles sont généralement produites. En revanche, dans le cas des AuNPs, une réaction consiste à la formation simultanée de nombreux cycles triazoles (nombre qui dépend de la quantité de ligands azotures entourant les particules). Par ailleurs, contrairement aux réactions extrêmement efficaces qui ont rendu la chimie click si populaire dans la synthèse organique, les cycloadditions à la surface des AuNPs n'aboutissent pas toujours à des résultats attrayants. Plusieurs articles récents décrivent des expériences conduisant à des rendements faibles, où seulement 0,3 à 22% des azotures sont convertis en triazoles.²⁰³⁻²⁰⁶ En 2008, Boisselier *et al.* ont développé un mode opératoire spécialement adapté pour les réactions click autour des AuNPs. Leur étude présente d'excellents résultats avec plusieurs réactions menant à des transformations quantitatives.²⁰⁰ Le bon déroulement d'une cycloaddition 1,3-dipolaire dans le domaine des AuNPs réside donc dans l'utilisation de conditions réactionnelles précises. Il est tout d'abord recommandé d'utiliser la méthode de génération in-situ du cuivre(I) au moyen du couple sulfate de cuivre(II)/ascorbate de sodium comme source catalytique (les sels et les complexes de cuivre(I) engendrant une agrégation importante des particules). Deuxièmement, des quantités de catalyseur et d'alcyne supérieures aux quantités habituellement employées sont requises : 6 équivalents de cuivre(II), 12 équivalents d'ascorbate de sodium pour garantir la réduction totale du cuivre(II) en cuivre(I) et 3 équivalents d'alcyne pour assurer la transformation de toutes les fonctions azotures. Il est ensuite primordial de travailler sous atmosphère inerte et de dégazer rigoureusement les solvants avant emploi afin d'inhiber la ré-oxydation du catalyseur. Nous avons également remarqué que la concentration du milieu réactionnel joue un rôle prépondérant sur les rendements obtenus ; des concentrations élevées conduisant en général à de meilleurs rendements. La solubilité des AuNPs est un autre facteur à ne pas négliger pour éviter la formation d'agrégats irréversibles de particules. Le mélange homogène THF/eau est par conséquent préféré. Les AuNPs

stabilisées par des alcanethiolates étant insolubles en solution aqueuse, l'eau requise à la dissolution des précurseurs catalytiques doit être utilisée en quantité minimale. Finalement, par opposition aux réactions click classiques qui s'effectuent à température ambiante pendant une nuit, les cycloadditions autour des AuNPs nécessitent un léger chauffage et une durée de réaction plus longue (30°C pendant 3 jours).

5.2.2 Réactions de greffage

Basée sur le mode opératoire décrit par Boisselier *et al.*,²⁰⁰ les AuNPs dendronisées sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées (5, 5' ou 5'') synthétisées dans le chapitre précédent et les différents types d'alcynes dendritiques en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/eau (4:1) [Schéma 5.4]. Toutes les réactions click qui suivront ont été effectuées, sauf indication contraire, en suivant ce protocole.

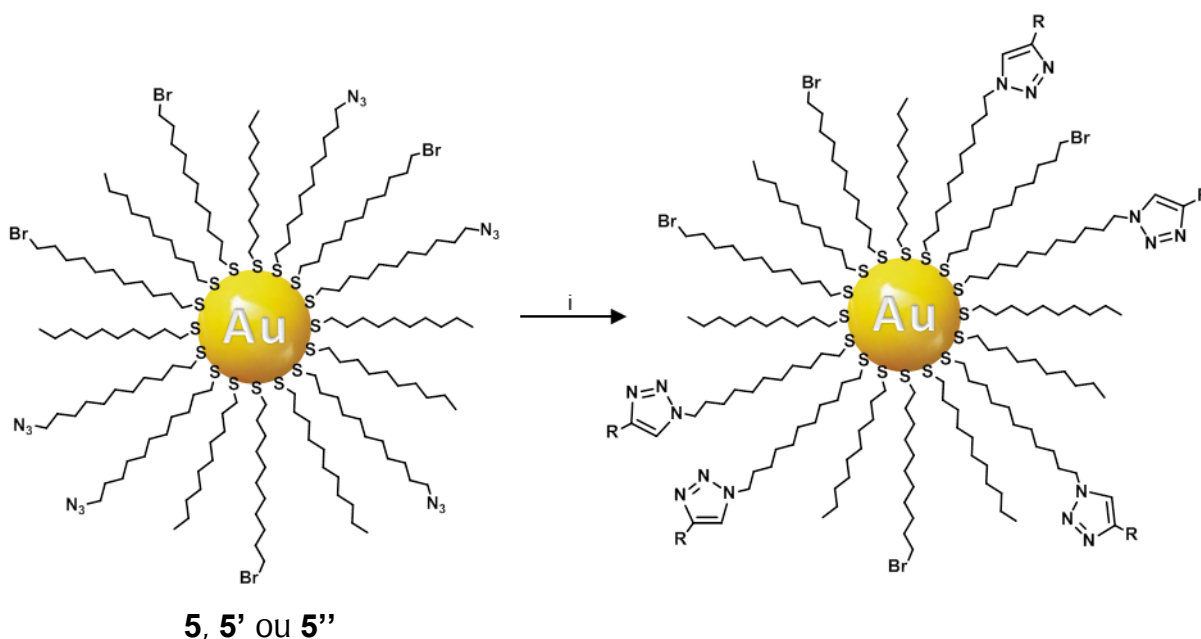


Schéma 5.4 Réactifs et conditions : (i) $\text{HC}\equiv\text{CR}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ascorbate de sodium, THF/eau (4:1), 30°C, 3 j.

5.2.3 Méthode de purification

Les AuNPs dendronisées obtenues par la méthode de greffage précédemment présentée sont tout d'abord lavées avec une solution d'ammoniaque. Cette première étape de purification a pour objectif d'éliminer le cuivre(II) piégé dans les ligands des particules : l'ammoniaque permet de capter les cations cuivreux par la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.²⁰⁰ Deuxièmement, étant donné qu'un excès de dendron

acétylénique est utilisé, les AuNPs dendronisées nécessitent d'être séparées des alcynes n'ayant pas réagi. Le procédé de purification employé dans les chapitres 3 et 4 (précipitation puis lavages successifs) n'est cette fois-ci pas utilisable, puisque les AuNPs décorées de dendrons et les dendrons libres présentent une solubilité similaire. Dans le but de trouver la méthode la mieux adaptée afin de séparer ces deux entités, plusieurs types de colonnes d'exclusion stérique ont été essayés. Néanmoins, notre choix final s'est porté sur une technique appelée ultrafiltration. Ce procédé est un type de filtration sur membrane semi-perméable qui permet de séparer des macromolécules de différents poids moléculaires. Elle est habituellement utilisée pour la séparation ou la concentration de protéines. Notre procédure de purification par ultrafiltration se déroule ainsi : les AuNPs dendronisées sont tout d'abord dissoutes dans le CH_2Cl_2 puis introduites dans le système d'ultrafiltration. Les AuNPs possédant un haut poids moléculaires - plus de 30'000 g/mol dans le cas des particules qui ont été synthétisées dans cette thèse - sont bloquées par la membrane et restent à l'intérieur du système, tandis que le solvant et les molécules de poids moléculaire plus faible (dendrons libres) sont poussés à travers la membrane au moyen d'un flux d'azote [Figure 5.4]. Du CH_2Cl_2 est ajouté jusqu'à ce que plus aucune trace de dendron ne soit détectée à la sortie du système (vérification par CCM).

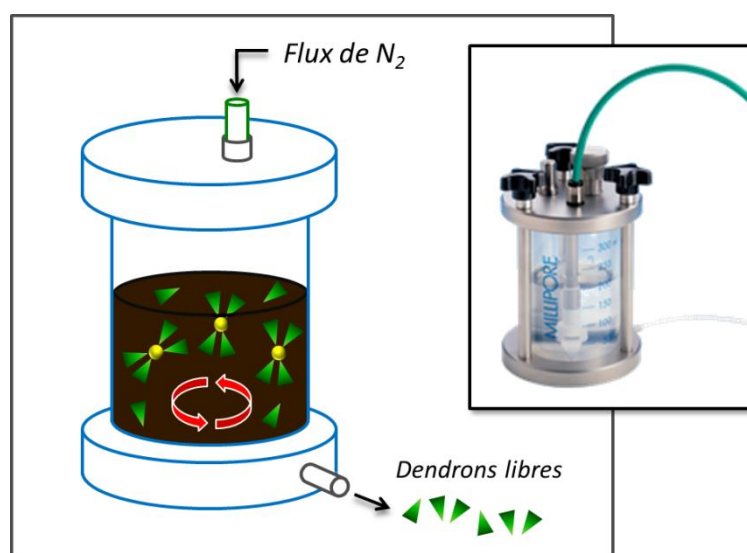


Figure 5.4 Principe de la purification par ultrafiltration des nanoparticules d'or dendronisées (élimination des dendrons alcynes n'ayant pas réagi).

5.3 Influence du taux de recouvrement en dendrons sur les propriétés mésomorphes des nanoparticules dendronisées

5.3.1 Objectifs

Dans ce chapitre, nous allons greffer un dendron identique sur des AuNPs azido-fonctionnalisées présentant des taux de recouvrement en fonctions azotures différents. Le but de cette étude est d'examiner l'influence du nombre d'unités dendritiques greffées à la surface des AuNPs sur la formation de mésophases. Nous pourrions observer, par la même occasion, si l'efficacité de la réaction click est affectée par la quantité de cycloadditions à effectuer autour des particules. Afin de mener à bien ce projet, il est nécessaire d'utiliser un dendron simple, mais qui puisse induire facilement des propriétés mésomorphes. Les dendrons cyanobiphényles étant d'excellents promoteurs de phases liquides-cristallines et bien connus dans notre groupe, l'alcyne dendritique de première génération (**16-G1**), de type poly(arylester) fonctionnalisés par des mésogènes cyanobiphényles terminaux, a été sélectionné pour cette étude [Figure 5.5].

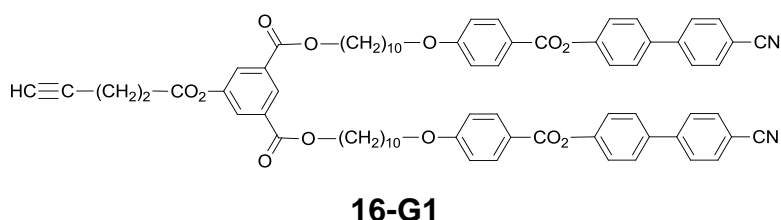


Figure 5.5 Structure du dendron alcyne poly(arylester) cyanobiphényle de première génération **16-G1**.

5.3.2 Préparation du dendron cyanobiphényle de première génération

L'alcyne dendritique poly(arylester) cyanobiphényle de première génération **16-G1** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de cet hémidendrimère sont décrites dans la thèse de Guerra (composé **58**, paragraphe 5.4.1), c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté du composé ont été vérifiées par RMN-¹H, RMN-¹³C, GPC, spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **16-G1** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.3.3 Greffage de dendrons cyanobiphényles de première génération

Les AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles de première génération **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1** sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre le dendron alcyne **16-G1** et les AuNPs azido-fonctionnalisées **5**, **5'** et **5''**, respectivement, en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium selon la procédure générale décrite dans le chapitre 5.2 [Figure 5.6].

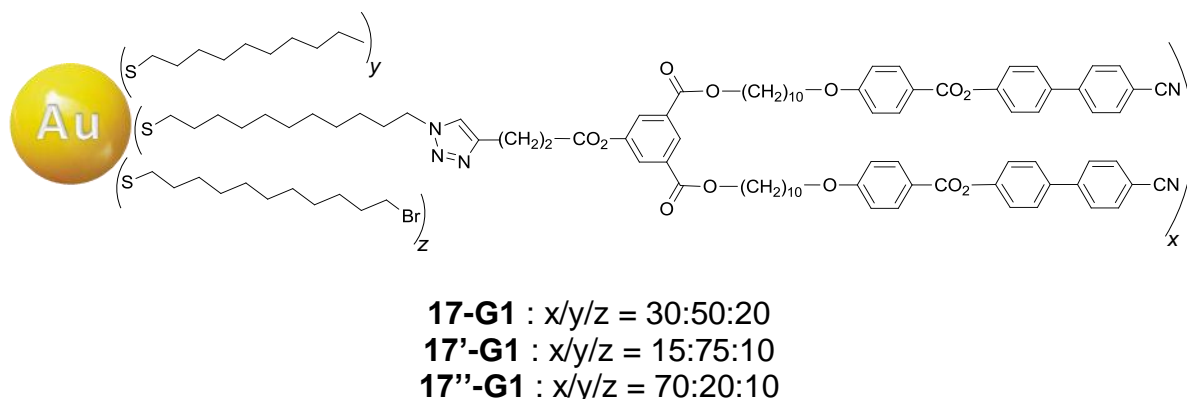


Figure 5.6 Structures des nanoparticules d'or décorées d'unités poly(arylester) cyanobiphényles de première génération **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1**. Ces dernières se distinguent par des taux de recouvrement en ligands (x , y et z) différents.

La pureté et la structure des AuNPs dendronisées ont été vérifiées par spectroscopies RMN- ^1H et IR. La taille des particules a été examinée par TEM et par spectroscopie UV-Vis, tandis que leur stabilité thermique par TG. Les différents taux de recouvrement en ligands ont été calculés à partir des spectres RMN- ^1H .

5.3.4 Analyse RMN- ^1H

La comparaison des spectres RMN- ^1H de l'alcyne libre avec ceux des AuNPs avant et après greffage permet d'observer les modifications majeures qui ont lieu à la surface des particules. Ces analyses confirment que les dendrons cyanobiphényles sont chimiquement attachés à la surface des AuNPs et qu'ils ne sont plus présents sous forme d'alcyne libre. En effet, tous les signaux de résonance provenant des dendrons sont élargis comparés aux mêmes signaux de l'alcyne libre [exemple représentatif : Figure 5.7]. L'absence de pic fin témoigne ainsi de l'efficacité de la méthode de purification par ultrafiltration. Deuxièmement, il est intéressant de remarquer que les protons des méthylènes qui étaient adjacents à l'alcyne à $\delta = 2,86$ et $2,65$ ppm, sont déplacés à $\delta = 3,02$ et $3,09$ ppm, respectivement, une fois le cycle triazole formé. Ces

données sont en accord avec les observations effectuées lors de l'examen du spectre RMN-¹H du composé modèle **14**. Le signal du proton du triazole, qui devrait se trouver aux alentours de $\delta = 7,40$ ppm, n'est en revanche pas détectable en raison du chevauchement de ce dernier avec les signaux des protons aromatiques des dendrons.

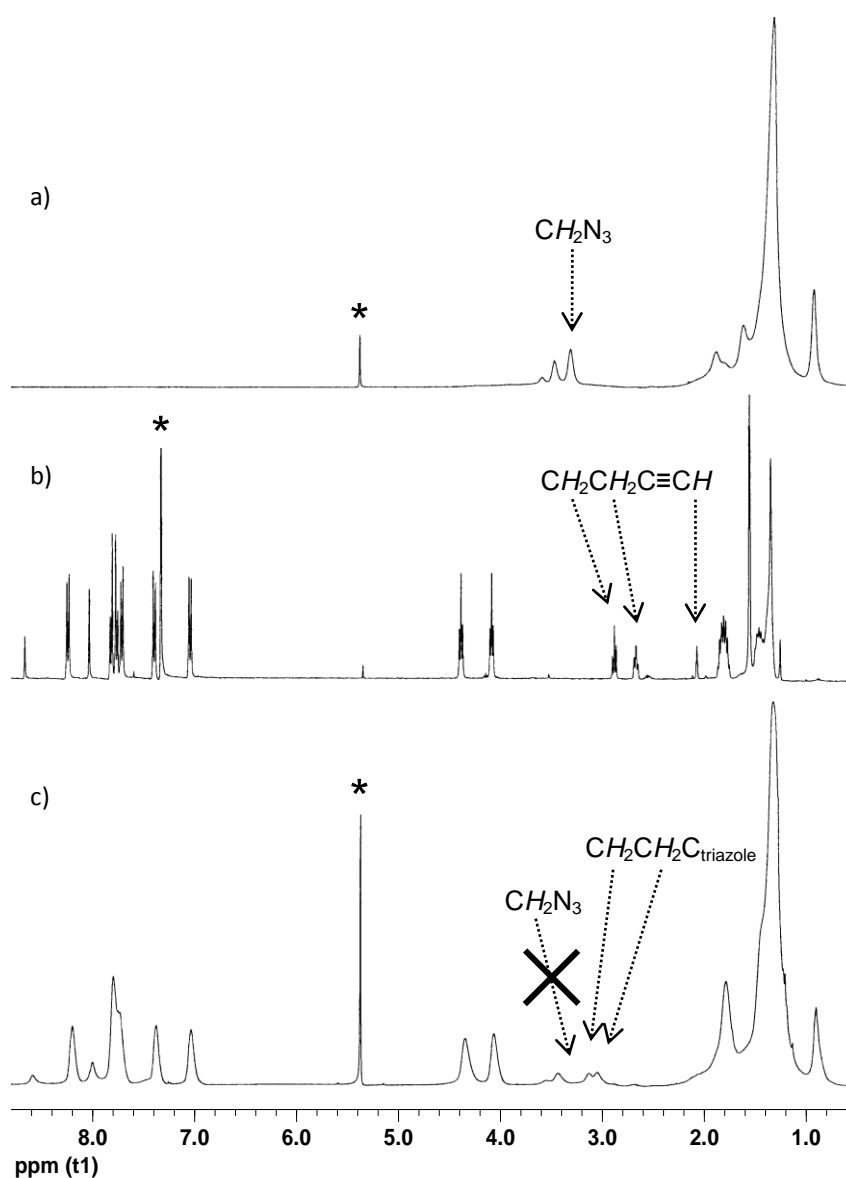


Figure 5.7 Spectres RMN-¹H : a) AuNPs azido-fonctionnalisées **5**, b) dendron alcyne **16**, c) AuNPs dendronisées **17-G1**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

Finalement, la disparition des signaux à $\delta = 3,26$ ppm correspondant aux CH₂N₃ indique que les réactions click qui ont généré les AuNPs **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1** ont été quantitatives. En d'autres termes, les 30%, 15% et 70% de fonctions azotures recouvrant les AuNPs **5**, **5'** et **5''** ont totalement réagi, produisant par conséquent des AuNPs présentant des taux de recouvrement en unités dendritiques de 30%, 15% et 70%, respectivement [Tableau 5.1].

Tableau 5.1 Composition de l'enveloppe protectrice des AuNPs **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1**.^a

AuNPs	Recouvrement en dendrons	Recouvrement en bromothiolates	Recouvrement en alcanethiolates
17-G1	30%	20%	50%
17'-G1	15%	10%	75%
17''-G1	70%	10%	20%

^a Pourcentages calculés à partir des RMN-¹H.

5.3.5 Analyse IR

Tout comme lors l'analyse du composé modèle, l'étude par spectroscopie IR est utilisée afin d'obtenir une preuve supplémentaire de l'efficacité des réactions click. Les conclusions élaborées à partir des spectres IR des AuNPs **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1** se révèlent correspondre aux observations effectuées par RMN-¹H. En effet, l'extinction de la bande d'absorption caractéristique des groupements azotures (2095 cm^{-1}) certifie la conversion totale des azotures en triazoles. En outre, l'apparition des vibrations typiques des fonctions nitriles (2225 cm^{-1}) et esters (1725 cm^{-1}) démontre la présence des unités poly(arylester) cyanobiphényles autour des particules. La comparaison des spectres IR de l'alcyne **16-G1** avec les AuNPs azido-fonctionnalisées et les AuNPs résultant du couplage de ces deux matériaux illustre le bon déroulement des réactions click [exemple représentatif : **Figure 5.8**].

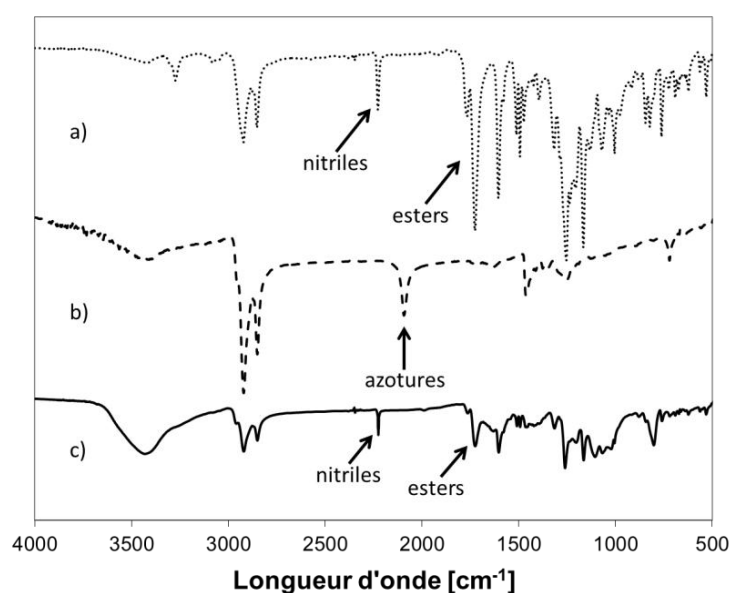


Figure 5.8 Spectres IR : a) dendron alcynes **16-G1** (nitriles : 2225 cm^{-1} ; esters : 1725 cm^{-1}), b) AuNPs **5** (azotures : 2095 cm^{-1}), c) AuNPs **17-G1** (nitriles : 2225 cm^{-1} ; esters : 1725 cm^{-1}).

5.3.6 Analyse TEM et UV-vis

Les AuNPs **17-G1** ont été examinées par microscopie électronique, puis traitées à l'aide du logiciel de traitement et d'analyse *Image J*. Les images TEM des AuNPs dendronisées, comparées à celles des AuNPs **1** de départ, suggèrent que la taille et la forme du cœur métallique des particules ne sont pas affectées ni par la présence de dendrons à leurs surfaces, ni par les conditions de la réaction click ($1,5 \pm 0,5$ nm pour les AuNPs **1** ; $1,6 \pm 0,6$ nm pour les AuNPs **17-G1**) [Figure 5.9].

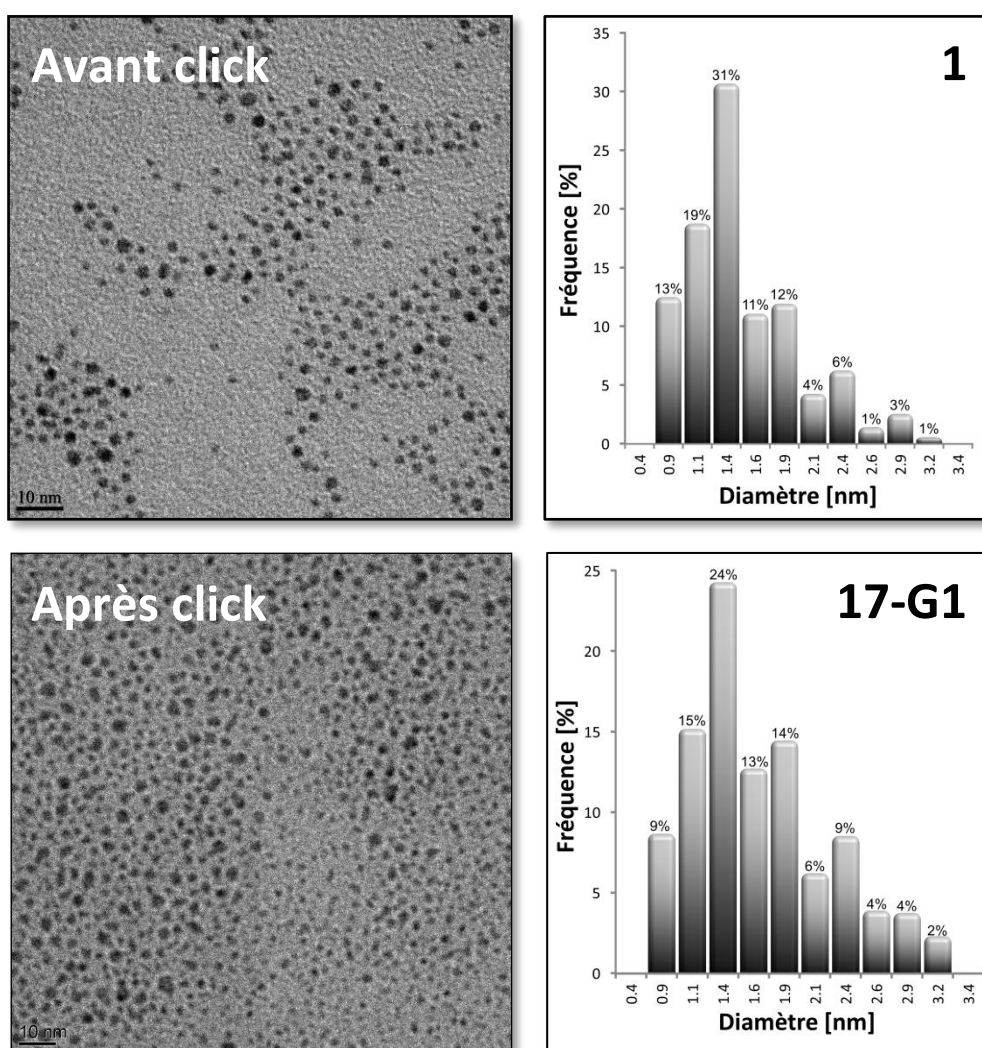


Figure 5.9 A gauche : images TEM des AuNPs **1** et **17-G1** (barre d'échelle = 10 nm). A droite : histogrammes illustrant la distribution de tailles de ces particules. Diamètres obtenus : $1,5 \pm 0,5$ nm pour **1** ; $1,6 \pm 0,6$ nm pour **17-G1** (données estimées à partir d'images contenant 355 et 705 particules, respectivement).

Ce résultat a ensuite été confirmé par spectroscopie UV-vis, où la faible bande plasmonique à environ 520 nm reste inchangée pour les trois types de AuNPs dendronisées (**17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1**).

5.3.7 Analyse TG

Les AuNPs dendronisées ont été examinées par TG selon une méthode analogue à celle utilisée lors de l'analyse des AuNPs 1 de départ, soit un chauffage des particules jusqu'à 700°C. Cette étude a révélé que les AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles de première génération sont stables et ne montrent aucun signe de dégradation jusqu'à 255°C (**17-G1**, **Figure 5.10**), 214°C (**17'-G1**) et 291°C (**17''-G1**), respectivement. Le greffage de dendrons n'altère donc pas la stabilité thermique des AuNPs résultantes. Au contraire, il est intéressant de noter que les AuNPs dendronisées sont légèrement plus stables que les AuNPs de départ (pour rappel, ces dernières étaient stables jusqu'à 213°C, paragraphe 3.2.4). D'après les températures de dégradation obtenues, il s'avère que la stabilité thermique des particules est proportionnelle au nombre de dendrons les entourant. Cette observation s'accorde avec des résultats déjà publiés, qui montrent que les AuNPs décorées de ligands « longs » sont généralement plus stables que celles décorées de ligands « courts ».²⁰⁷

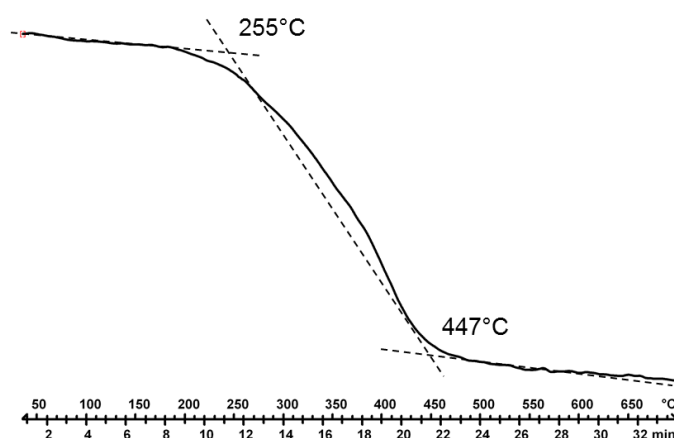


Figure 5.10 Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or **17-G1**.

5.3.8 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques du précurseur alcyne **16-G1** ainsi que des AuNPs **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les différentes mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques observées par POM. Les températures de transition ont été déterminées par DSC dans le cas du composé **16-G1** et par POM pour les AuNPs dendronisées. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces quatre composés sont présentées dans le **Tableau 5.2**.

Tableau 5.2 Températures et enthalpies de transition du précurseur alcyne **16-G1** et des AuNPs dendronisées **17-G1**, **17'-G1** et **17''-G1**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
16-G1	23	(M \rightarrow SmA) ^b	(113)	1,6
		SmA \rightarrow N	169	0,3
		N \rightarrow I	185	3,0
17-G1	90	(SmA \rightarrow I) ^b	(145)	-
17'-G1	-	Cr \rightarrow I	180	-
17''-G1	-	Cr \rightarrow D	291 ^c	-

^a T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, M = mésophase non identifiée, SmA = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope, D = décomposition. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. ^b Transition monotrope. ^c Déterminé par TG.

Le promoteur mésomorphe **16-G1** développe des phases lamellaire et nématique. Les observations faites par POM ont mis en évidence des textures caractéristiques en coniques focales avec des zones homéotropes pour la phase smectique A et en Schlieren pour la phase nématique [Figure 5.11]. La formation de phases smectique et nématique est en accord avec le mésogène utilisé, soit l'unité cyanobiphényle.²³⁶ Une phase monotrope non identifiée a également été observée. Nous supposons qu'il s'agisse d'une phase smectique C, mais étant donné que sa texture n'est pas caractéristique, une étude par diffraction des rayons X serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

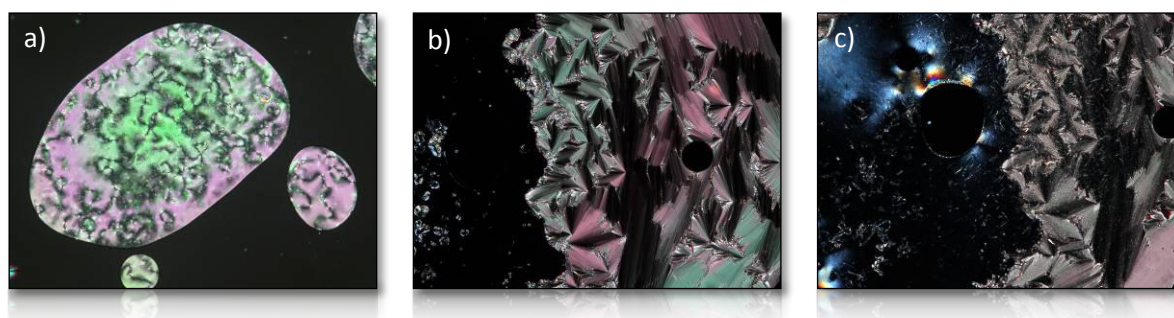


Figure 5.11 Textures de **16-G1** obtenues par POM lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope : a) phase nématique à 180°C (texture en Schlieren), b) phase smectique A à 165°C (texture en coniques focales avec des zones homéotropes), c) phase non identifiée à 41°C.

L'examen par POM des AuNPs **17-G1** a révélé qu'elles présentent un comportement liquide-cristallin monotrope, avec l'obtention d'un liquide biréfringent entre 145 et

90°C. Après chauffage de l'échantillon pendant plusieurs heures, une texture composée de petites coniques focales et de zones homéotropes a été observée, indiquant la formation d'une phase smectique A [Figure 5.12]. Le résultat obtenu est cohérent avec le comportement liquide-cristallin développé par le précurseur alcyne ou celui d'autres matériaux basés sur le motif cyanobiphényle.²³⁷ Des petites zones plus foncées ont également été observées et sont attribuées à la formation d'agrégats. Ces derniers sont certainement constitués d'un regroupement de AuNPs recouvertes par un pourcentage plus faible en dendrons. Le nombre de dendrons ne serait donc pas assez important pour leur conférer des propriétés d'auto-organisation. Un taux de recouvrement inférieur en unités dendritiques peut provenir de l'hétérogénéité en tailles qui est inhérente aux nanoparticules (voir histogramme illustrant la distribution de tailles, paragraphe 5.3.6). Il est également imaginable que cela découle de la réaction d'échange - utilisée lors de la synthèse des AuNPs bromo-fonctionnalisées – qui conduit à une répartition statistique des ligands autour des particules [Figure 5.13]. En effet, il ne faut pas négliger que les taux de recouvrement ont été calculés sur la base des spectres RMN-¹H et représentent uniquement des valeurs moyennes. Une étape supplémentaire de séparation par taille ou une légère augmentation du pourcentage d'unités dendritiques à la surface des nanoparticules pourraient potentiellement réduire le nombre d'agrégats formés.

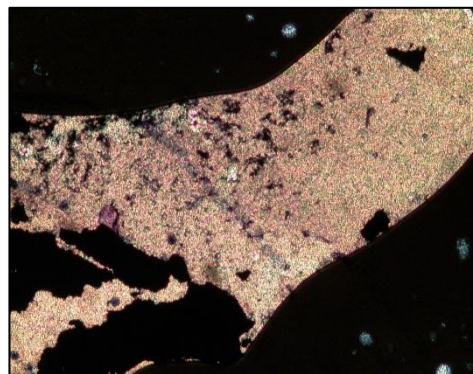


Figure 5.12 Texture en petites coniques focales obtenue par POM des AuNPs 17-G1 à 116°C (photo prise lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope).

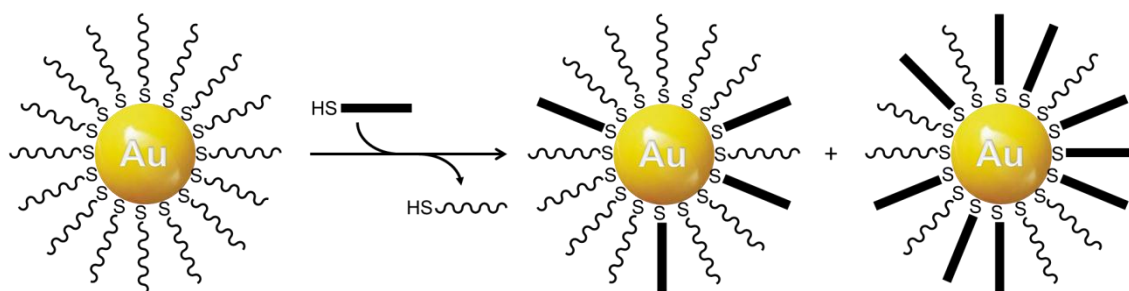


Figure 5.13 Schématisation de la distribution statistique des ligands autour des nanoparticules d'or lors d'une réaction d'échange.

L'analyse par DSC des AuNPs dendronisées - par opposition à l'alcyne cyanobiphényle **16-G1** qui présente des transitions de phases distinctes et réversibles - n'a révélé aucune transition [Figure 5.14].

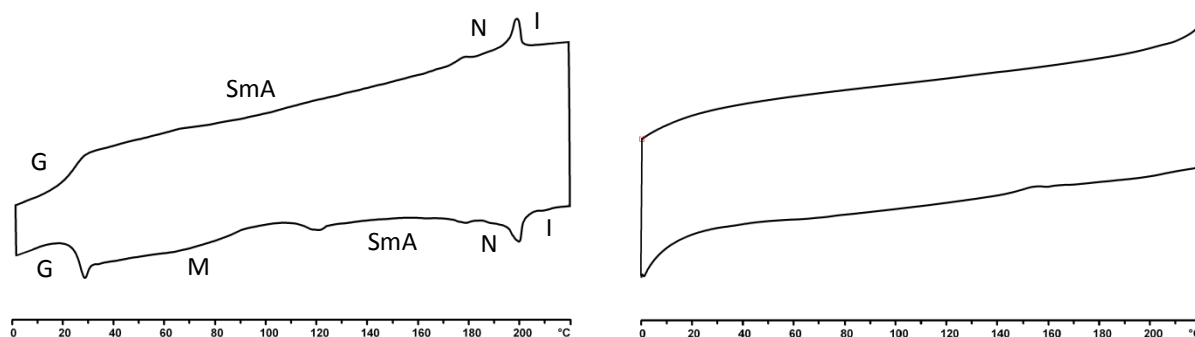


Figure 5.14 Thermogrammes de DSC de l'alcyne **16-G1** (à gauche) et des AuNPs **17-G1** (à droite).

Pour les nanoparticules, ce résultat n'est pas inattendu et peut être attribué à un phénomène d'élargissement des transitions engendré par la polydispersité des AuNPs. Des comportements similaires peuvent s'observer dans le cas de polymères polydisperses.²³⁸ En effet, les thermogrammes des polymères sont rarement aussi bien définis qu'ils le sont pour les cristaux liquides monodisperses et donnent de larges transitions difficiles à détecter. La réversibilité des transitions de phases observée par POM conjuguée avec les analyses thermogravimétriques (paragraphe 5.3.7) permettent toutefois d'attester que les AuNPs **17-G1** sont thermiquement stables. En conséquence, nous pouvons confirmer que le comportement liquide-cristallin observé est réellement dû à l'auto-organisation des nanoparticules et non généré par une décomposition ou une perte de ligands. L'organisation supramoléculaire des AuNPs **17-G1** au sein de la phase smectique A [Figure 5.15] peut être expliquée par analogie aux hexa-adduits liquides-cristallins du fullerène (C₆₀)²³⁹⁻²⁴¹ et aux clusters métalliques mésomorphes,²⁴² où un cœur non mésomorphe (C₆₀, structures organométalliques, AuNPs) est entouré par des mésogènes cyanobiphényles. Bien que les AuNPs possèdent un noyau métallique approximativement sphérique, il est imaginable que les unités dendritiques modifient l'allure générale (cœur métallique + ligands) des nanoparticules. Les AuNPs **17-G1** s'arrangent ainsi en structures de forme cylindrique, avec les mésogènes orientés en haut et en bas du cœur métallique. Les cylindres s'auto-organisent en couche formant la phase smectique A ; les couches sont également stabilisées au niveau des triazoles par des interactions π - π .¹⁸⁴

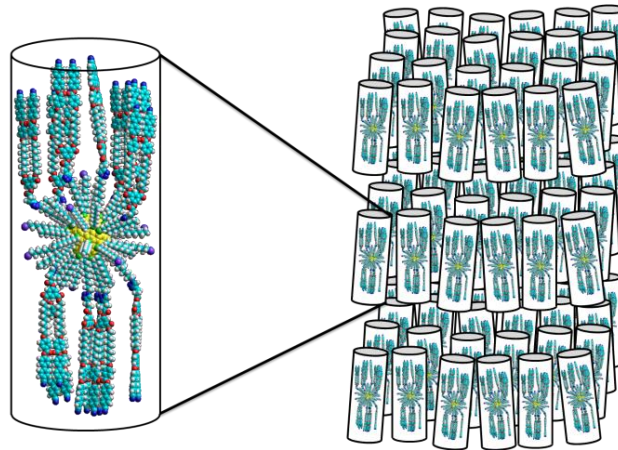


Figure 5.15 Modèle d'organisation supramoléculaire proposé pour les AuNPs **17-G1** au sein la phase smectique A.

Les AuNPs **17'-G1** présentent une isotropisation nette par POM à 180°C (liquide rouge foncé). Aucune propriété mésomorphe n'a cependant été détectée. Le pourcentage de dendrons liés autour de ces particules (15%) doit sans doute être insuffisant pour induire la formation et la stabilisation d'une mésophase. Les AuNPs **17''-G1** ne sont également pas mésomorphes ; lors de l'analyse par POM de ces particules, aucune transition n'a été observée jusqu'à la température de décomposition (291°C). Par observation du modèle d'organisation proposé pour les AuNPs **17-G1**, il est probable qu'une quantité élevée de dendrons greffés à la surface des particules réduise fortement la mobilité des unités mésomorphes, empêchant ainsi un placement adéquat pour la formation d'une mésophase. De plus, l'augmentation de la densité de dendrons autour de l'or résulte à des particules dont l'allure générale s'apparente de plus en plus à une sphère [Figure 5.16]. Un taux de recouvrement trop élevé implique par conséquent une perte d'anisotropie (ou pourrait éventuellement permettre la formation de phases cubiques).

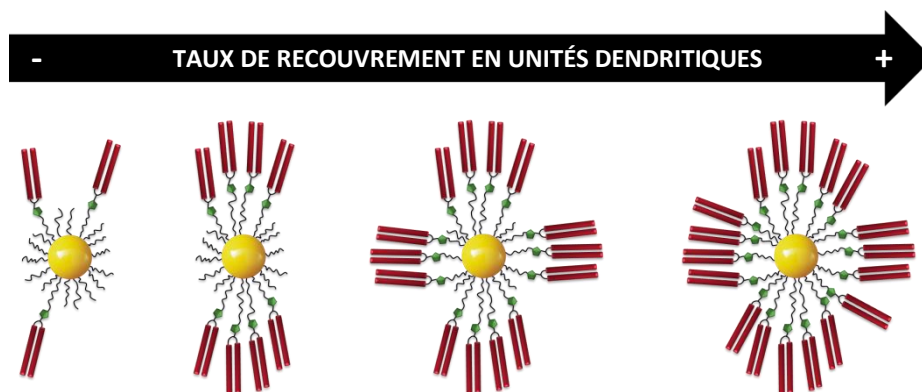


Figure 5.16 Effet de l'augmentation de la quantité d'unités dendritiques entourant une nanoparticule d'or sur l'allure générale de cette dernière.

5.3.9 Nombre de dendrons greffés

Pour se faire une idée un peu plus précise de l'arrangement tridimensionnel de ces AuNPs dendronisées, il est intéressant de connaître approximativement le nombre de ligands les entourant. Une nanoparticule d'or de 1,6 nm de diamètre possède au total 43 ligands à sa surface. Cette estimation est effectuée au moyen des données obtenues par TEM et par TG ; les détails des calculs sont décrits dans le chapitre 9.1 (Annexes). Connaissant le taux de recouvrement de chaque ligand, il est possible de calculer le nombre de dendrons, de bromo- et d'alcane-thiolates recouvrant chaque type de AuNPs [Tableau 5.3]. Les AuNPs 17-G1, 17'-G1, 17''-G1 sont ainsi recouvertes respectivement par 13, 6 et 30 ligands dendritiques.

Tableau 5.3 Nombre de ligands recouvrant les AuNPs 17-G1, 17'-G1 et 17''-G1.

AuNPs	Nombre d'unités dendritiques	Nombre de bromothiolates	Nombre d'alcane-thiolates
17-G1	13	9	21
17'-G1	6	4	32
17''-G1	30	4	9

5.3.10 Conclusions

Dans ce chapitre, des dendrons poly(arylester) cyanobiphényles de première génération ont été greffés efficacement sur des AuNPs présentant différents taux de recouvrement en fonctions azotures. Les réactions click effectuées ont abouti à la transformation complète des azotures en cycles triazoles. L'efficacité de la cycloaddition 1,3-dipolaire n'est donc pas notablement affectée par la quantité de réactions à accomplir autour des particules.

Trois types de AuNPs dendronisées ont été synthétisés et caractérisés. Ces particules contiennent respectivement 15, 30 et 70% d'unités cyanobiphényles à leurs surfaces. Les AuNPs décorées par 30% de dendrons présentent un comportement liquide-cristallin et une bonne stabilité thermique. La phase formée (smectique A) prouve que les mésogènes cyanobiphényles dictent l'organisation supramoléculaire de l'ensemble. Il est donc facilement imaginable d'adapter l'organisation supramoléculaire obtenue

suivant le type de promoteur liquide-cristallin utilisé. Toutefois, sur les trois types de AuNPs dendronisées qui ont été synthétisées, seules les particules recouvertes par 30% de dendrons développent des propriétés mésomorphes. Ces résultats confirment que le nombre d'unités dendritiques autour des AuNPs a une influence considérable sur la capacité d'auto-organisation de ces dernières. Pour que des AuNPs puissent développer un comportement mésomorphe, la quantité de ligands dendritiques doit être suffisamment importante pour conférer des propriétés organisationnelles aux particules, mais pas trop élevée tout de même pour ne pas estomper l'effet anisotropique. D'après nos résultats, un recouvrement en dendrons avoisinant les 30% est le plus adapté à l'obtention de AuNPs liquides-cristallines (du moins lorsqu'il s'agit d'un dendron poly(arylester) cyanobiphényle de première génération).

5.4 Greffage de dendrons poly(arylester) cyanobiphényles de différentes générations

5.4.1 Objectifs

L'idée générale de ce travail est d'évaluer le rôle de la génération des unités dendritiques greffées autour des AuNPs sur l'efficacité de la cycloaddition 1,3-dipolaire ainsi que sur l'organisation supramoléculaire des matériaux hybrides formés. Afin de réaliser cette étude, nous allons greffer des dendrons acétyléniques de différentes générations (du mésogène à la deuxième génération) autour de AuNPs azido-fonctionnalisées présentant un recouvrement identique en fonctions azotures. Au vu des résultats intéressants que nous avons obtenus en utilisant un promoteur liquide-cristallin de type poly(arylester) contenant des unités cyanobiphényles terminales, des dendrons de cette même famille ont été choisis pour ce travail : le mésogène alcyne **16-G0**, ainsi que les dérivés alcyne de première et de deuxième générations **16-G1** et **16-G2**, respectivement [Figure 5.17].

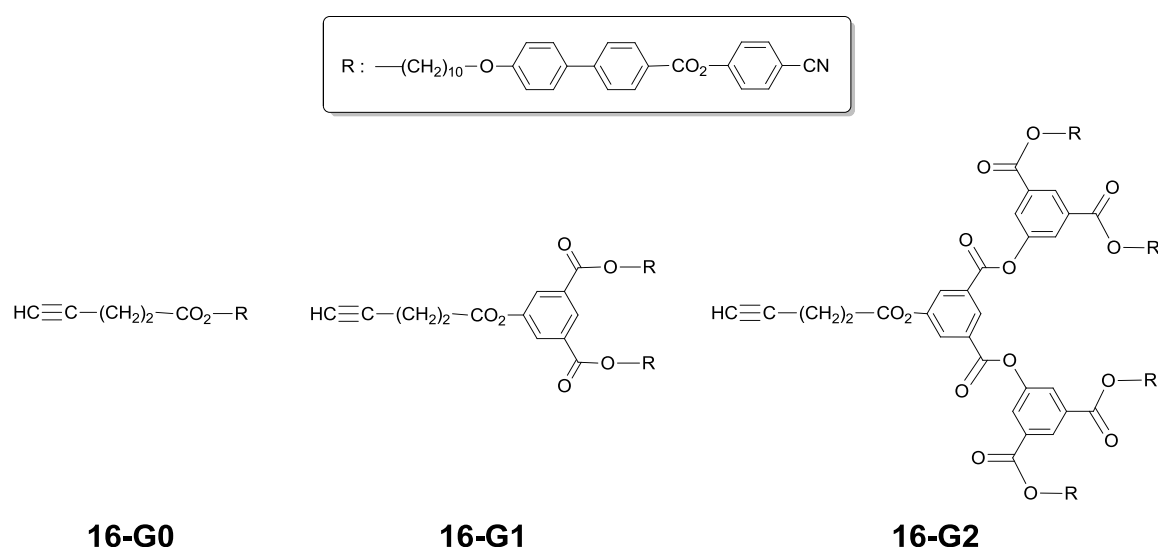


Figure 5.17 Structures des dendrons alcyne poly(arylester) cyanobiphényles de génération zéro (**16-G0**), une (**16-G1**) et deux (**16-G2**).

Etant donné qu'un recouvrement en dendrons de 30% semble être propice à la formation AuNPs mésomorphes (voir chapitre précédent), les greffages de ces trois alcyne cyanobiphényles s'effectueront sur des AuNPs fonctionnalisées par 30% de ligands azotures (5). Le greffage du dendron cyanobiphényle de première génération

16-G1 autour des AuNPs **5** a déjà été décrit dans le chapitre 5.3, les résultats obtenus seront donc utilisés dans cette étude.

5.4.2 Préparation des dendrons cyanobiphényles

Les alcynes dendritiques poly(arylester) cyanobiphényles **16-Gn** ($n = 0$ à 2) ont été synthétisés par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ces dendrons sont décrites dans la thèse de Guerra (composés **48**, **58** et **25**, paragraphes 5.3.1, 5.4.1 et 3.3.2, respectivement), c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté des composés ont été vérifiées par RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , GPC, spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **16-Gn** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.4.3 Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées

La synthèse et la caractérisation des AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles de première génération (**17-G1**) sont détaillées dans le chapitre précédent. Les AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles de génération zéro (**17-G0**) et de génération deux (**17-G2**) sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées **5** et l'alkyne **16-G0** ou **16-G2** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium selon la procédure générale décrite dans le chapitre 5.2 [Figure 5.18].

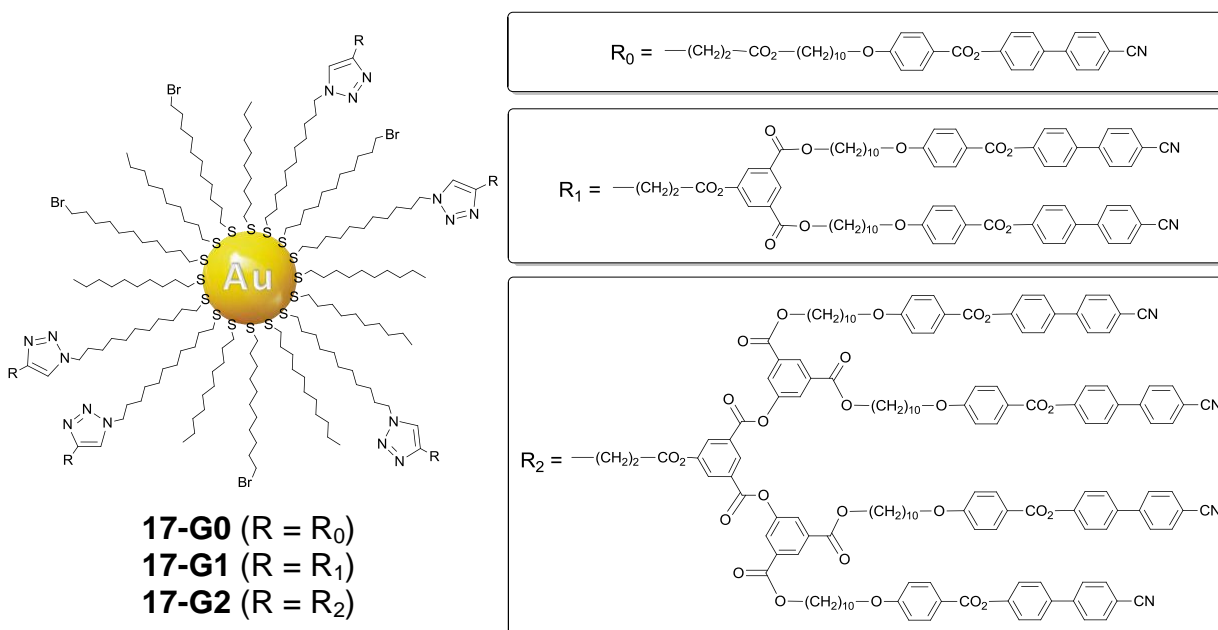


Figure 5.18 Structures des nanoparticules d'or décorées de dendrons poly(arylester) cyanobiphényles de génération zéro (**17-G0**), une (**17-G1**) et deux (**17-G2**).

Au cours de la réaction click entre les AuNPs **5** et le mésogène alcyne **16-G0**, une quantité importante de précipité a été observée, qui est très probablement le résultat de l'aggrégation des particules. Au bout du compte, seule une minorité (< 10%) des AuNPs est restée soluble et a été séparée des agrégats insolubles par filtration. La quantité excessivement faible de produit a rendu la purification très difficile et n'a finalement pas permis d'isoler les AuNPs dendronisées **17-G0**. Malgré plusieurs tentatives de synthèses, le même problème a persisté.

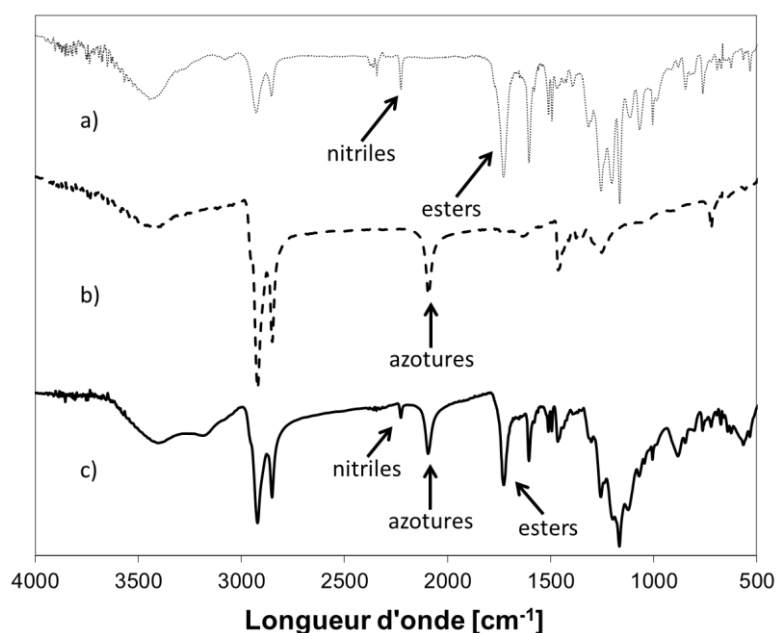


Figure 5.19 Spectres IR : a) dendron alcyne **16-G2** (nitriles : 2225 cm⁻¹ ; esters : 1725 cm⁻¹), b) AuNPs **5** (azotures : 2095 cm⁻¹), c) AuNPs **17-G2** (nitriles : 2225 cm⁻¹ ; esters : 1725 cm⁻¹ ; azotures n'ayant pas réagi : 2095 cm⁻¹).

La pureté et la structure des AuNPs dendronisées **17-G2** ont été vérifiées par spectroscopies RMN-¹H et IR. L'analyse RMN-¹H de ces particules confirme que les unités dendritiques sont effectivement greffées à la surface d'or et non présentes sous forme d'alcyne libre (élargissement des signaux, absence de pic fin). Par contre, la persistance du signal correspondant aux CH₂N₃ à δ = 3,26 ppm (RMN-¹H) et la bande d'absorption typique à 2095 cm⁻¹ (IR, **Figure 5.19**) indique la présence de fonctions azotures n'ayant pas réagi. La réaction click entre les AuNPs **5** et l'alcyne **16-G2** n'a donc pas été quantitative. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le dendron de deuxième génération (**16-G2**) est plus encombré stériquement que celui de première génération (**16-G1**). Pour rappel, la réaction click entre les AuNPs **5** et l'alcyne **16-G1** fut complète et généra les AuNPs **17-G1** recouvertes par 30% d'unités

cyanobiphényles de première génération. Par un calcul analogue, il s'avère que les AuNPs **17-G2** présentent un pourcentage de recouvrement en ligands dendritiques de deuxième génération de 10% [Tableau 5.4].

Tableau 5.4 Composition de l'enveloppe protectrice des AuNPs **17-G1** et **17-G2**.^a

AuNPs	Recouvrement en dendrons	Recouvrement en azidothiolates	Recouvrement en bromothiolates	Recouvrement en alcanethiolates
17-G1	30%	0%	20%	50%
17-G2	10%	20%	20%	50%

^a Pourcentages calculés à partir des RMN-¹H.

L'analyse par spectroscopie UV-vis des AuNPs **17-G2** confirme une fois de plus que la taille des particules n'est pas affectée par les conditions de la réaction click ou par la présence de dendrons à leurs surfaces (bande plasmonique inchangée) [Figure 5.20].

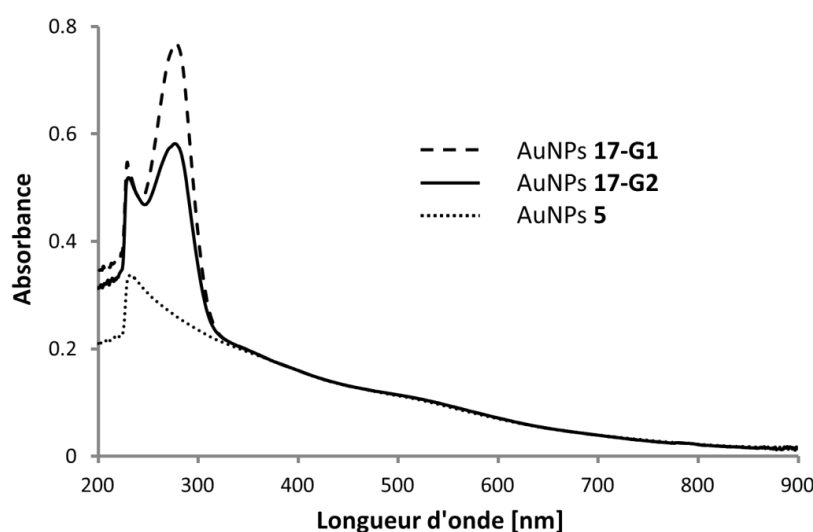


Figure 5.20 Spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or **17-G1**, **17-G2** et **5** (CH₂Cl₂).

5.4.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques des dérivés acétyléniques poly(arylester) cyanobiphényles **16-Gn** ainsi que des AuNPs dendronisées **17-G1** et **17-G2** ont été étudiées par POM et par DSC. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces composés sont présentées dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 Températures et enthalpies de transition des précurseurs alcynes **16-G0**, **16-G1** et **16-G2** ainsi que des AuNPs dendronisées **17-G1** et **17-G2**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
16-G0	-	Cr \rightarrow N	73	67,4
		N \rightarrow I	167	0,5
16-G1	23	(M \rightarrow SmA) ^b	(113)	1,6
		SmA \rightarrow N	169	0,3
		N \rightarrow I	185	3,0
16-G2	37	SmA \rightarrow I	213	8,6
17-G1	90	(SmA \rightarrow I) ^b	(145) ^c	-
17-G2	90	(SmA \rightarrow I) ^b	(165) ^c	-

^a T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, M = mésophase non identifiée, SmA = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. ^b Transition monotrope. ^c Déterminé par POM.

Les propriétés liquides-cristallines de l'alcyne **16-G1** et des AuNPs **17-G1** sont présentées en détail dans le paragraphe 5.3.8. L'alcyne **16-G2** développe une phase smectique A, identifiée par POM par la formation d'une texture typique en coniques focales avec des zones homéotropes [Figure 5.21a]. Ce résultat est en concordance avec le comportement liquide-cristallin développé par ses homologues cyanobiphényles.²³⁶ L'observation par POM des AuNPs **17-G2** a démontré la formation d'une texture de type smectique A (petites coniques focales et zones homéotropes) entre 165 et 90°C [Figure 5.21b].

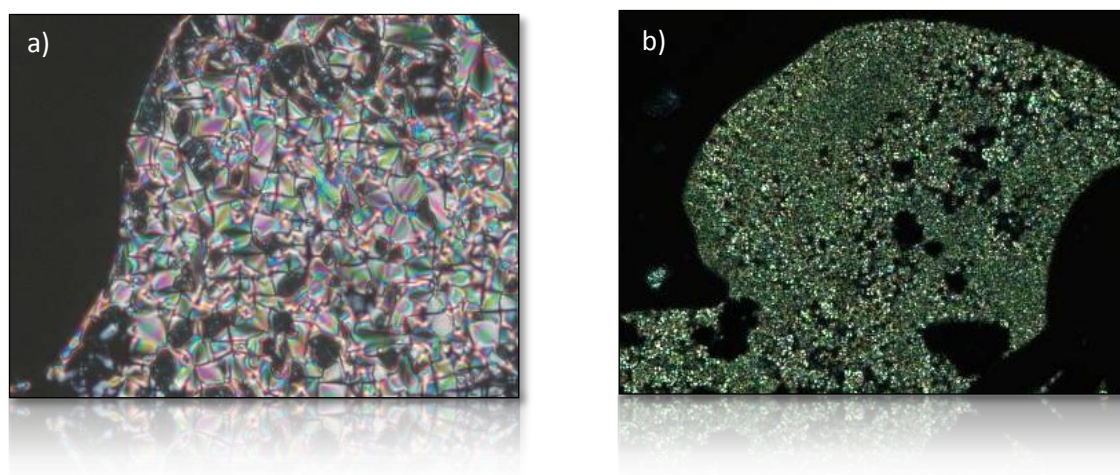


Figure 5.21 Textures obtenues par POM lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope : a) phase smectique A de **16-G2** à 172°C (coniques focales et zones homéotropes), b) phase smectique A des AuNPs **17-G2** à 139°C (petites coniques focales et zones homéotropes).

Tout comme lors de l'examen par POM des AuNPs **17-G1**, des agrégats de particules ont été observés pour les AuNPs **17-G2**. Il semble en outre que légèrement plus d'agrégats aient été formés dans le deuxième échantillon. Ce phénomène pourrait être attribué au nombre de dendrons moins important autour des AuNPs **17-G2** par rapport aux AuNPs **17-G1** et confirmerait donc l'hypothèse que ces agrégats soient des particules recouvertes par un pourcentage plus faible en dendrons. L'analyse par DSC des AuNPs dendronisées **17-G2** fut analogue à celle obtenue pour les AuNPs **17-G1** : aucune transition de phase n'a été détectée (explications : voir paragraphe 5.3.8). Il est intéressant de remarquer que malgré un recouvrement en dendrons plus faible (seulement 10%), les AuNPs **17-G2** présentent des propriétés mésomorphes similaires aux AuNPs **17-G1** (30%). Ceci peut s'expliquer par le fait que les dendrons de deuxième génération entourant les AuNPs **17-G2** contiennent deux fois plus d'unités mésomorphes que les dendrons de première génération décorant les AuNPs **17-G1**. En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude précédente (chapitre 5.3), l'influence du nombre de mésogènes sur la capacité de formation de mésophase par les AuNPs dendronisées apparaît clairement [Tableau 5.6].

Tableau 5.6 Comparaison entre le nombre de dendrons et de mésogènes recouvrant les AuNPs **17''-G1**, **17-G1**, **17-G2** et **17'-G1** par rapport la présence ou non de propriétés liquides-cristallines.

AuNPs	Nombre d'unités dendritiques ^a	Nombre de mésogènes	Propriétés liquides-cristallines
17''-G1^b	30 (70%)	60	non
17-G1^b	13 (30%)	26	oui
17-G2	4 (10%)	16	oui
17'-G1^b	6 (15%)	12	non

^a Estimations effectuées selon le paragraphe 5.3.9. ^b AuNPs étudiées dans le chapitre 5.3.

Pour qu'une nanoparticule d'or puisse développer un comportement liquide-cristallin, il semble donc que le recouvrement idéal en unités mésomorphes se caractérise par une limite inférieure – comprise entre 12 et 16 mésogènes – et une limite supérieure se situant entre 26 et 60 mésogènes.

5.4.5 Analyse TG

L'analyse par TG des AuNPs **17-G2** démontre que le comportement mésomorphe observé par POM n'est pas le résultat d'une décomposition ou d'une perte de ligands. En effet, les AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles de deuxième génération ne développent aucun signe de dégradation jusqu'à plus de 300°C [Figure 5.22].

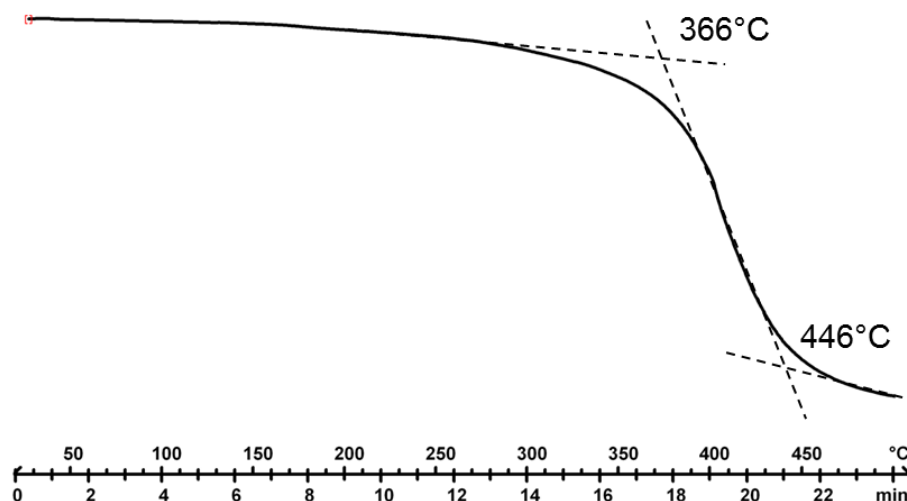


Figure 5.22 Analyse thermogravimétrique des nanoparticules d'or 17-G2.

5.4.6 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons tenté de greffer des alcynes dendritiques poly(arylester) cyanobiphényles de différentes générations (du mésogène à la deuxième génération) autour de AuNPs recouvertes par 30% de fonctions azotures. Il s'est avéré que les réactions click mettant en jeu le mésogène acétylénique ont toutes abouti à de très faibles rendements, contraignant par conséquent le bon déroulement de la purification des AuNPs dendronisées. Durant ces expériences, la quasi-totalité des particules s'agglomèrent et précipitent au fond des ballons. En revanche, les dendrons de première génération ont été greffés avec succès par une réaction quantitative. La réaction click impliquant les dendrons de deuxième génération a été partielle. Bien que l'efficacité de la cycloaddition 1,3-dipolaire ne semble pas être influencée par la quantité de réactions à accomplir autour des particules (selon les résultats obtenus dans le chapitre 5.3), il apparaît qu'elle est dépendante des dimensions (génération) de l'unité que l'on souhaite greffer. Il est cependant difficile de tirer des conclusions définitives sur la base de seulement trois molécules. Le greffage d'une autre famille d'alcynes dendritiques permettra de confirmer ou non ces observations. D'un point de

vue de l'organisation supramoléculaire, les AuNPs décorées de dendrons de première et deuxième générations développent des propriétés liquides-cristallines similaires, malgré les différences notables qu'elles présentent au niveau de leurs taux de recouvrement en dendrons (10 et 30%). Ces résultats, conjugués avec ceux obtenus dans le chapitre précédent, ont finalement permis d'estimer les quantités idéales d'unités mésomorphes à greffer autour de l'or pour l'obtention de AuNPs auto-organisées (paragraphe 5.4.4).

5.5 Greffage de dendrons poly(arylester) chiraux

5.5.1 Objectifs

Afin d'examiner l'efficacité de la réaction click avec des dendrons basés sur un autre motif que le dendron poly(arylester) cyanobiphényle et vérifier les observations qui ont été faites jusqu'à présent, nous allons décorer des AuNPs azido-fonctionnalisées par une autre famille de dendrons acétyléniques. Le motif poly(arylester) fonctionnalisé par des mésogènes chiraux, dont la structure est inspirée du mésogène de Hult,²⁴³ a été choisi pour cette étude. Selon une méthodologie analogue à celle présentée au chapitre précédent, les alcynes dendritiques poly(arylester) chiraux de génération zéro (**18-G0**), une (**18-G1**) et deux (**18-G2**) seront greffés autour de AuNPs recouvertes par 30% de fonctions azotures [Figure 5.23]. Le greffage de cette nouvelle famille de promoteurs mésomorphes permettra également d'observer si ces dendrons pourront induire des propriétés liquides-cristallines de type lamellaire et nématique chirales aux AuNPs dendronisées.

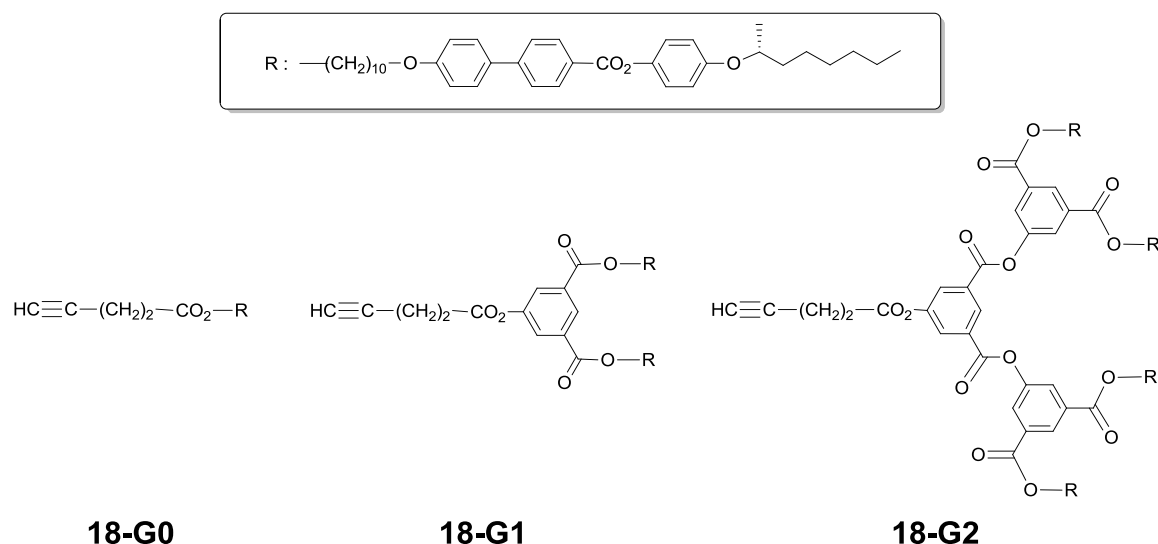


Figure 5.23 Structures des dendrons alcynes poly(arylester) chiraux de génération zéro (**18-G0**), une (**18-G1**) et deux (**18-G2**).

5.5.2 Préparation des dendrons chiraux

Les alcynes dendritiques poly(arylester) chiraux **18-G_n** ($n = 0$ à 2) ont été synthétisés par Kopp. Toutes les informations concernant la préparation de ces dendrons sont

décrites dans la thèse de Kopp (composés **85**, **86** et **87**, paragraphe 5.2.2), c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté des composés ont été vérifiées par RMN-¹H, RMN-¹³C, GPC, spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **18-Gn** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.5.3 Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées

Les AuNPs décorées de dendrons poly(arylester) chiraux de génération zéro à deux **19-Gn** ($n = 0$ à 2) sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées **5** et l'alcyne **18-Gn** en présence de CuSO₄·5H₂O et d'ascorbate de sodium selon un mode opératoire légèrement différent de la procédure générale [Figure 5.24]. En effet, il s'est avéré que les dérivés acétyléniques de cette famille de dendrons se dégradent en solution sous l'effet de la lumière. Les réactions click ont donc été effectuées à l'abri de cette dernière.

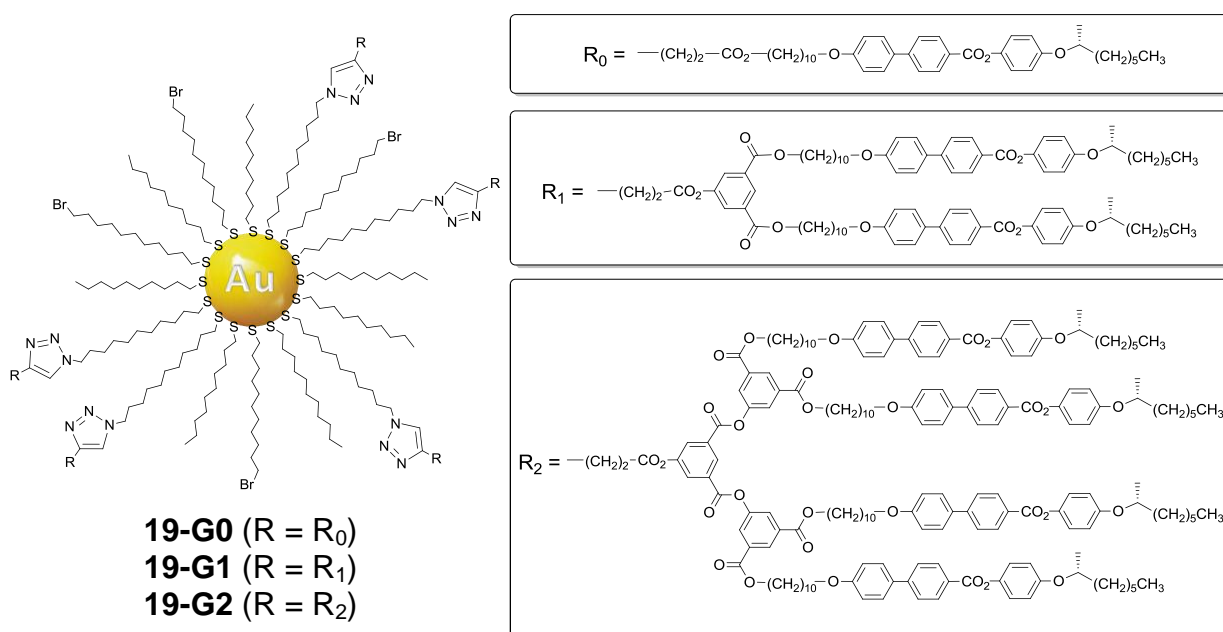


Figure 5.24 Structures des nanoparticules d'or décorées de dendrons poly(arylester) chiraux de génération zéro (**19-G0**), une (**19-G1**) et deux (**19-G2**).

La caractérisation des AuNPs décorées de dendrons chiraux a été effectuée selon des techniques analytiques analogues à celles présentées pour la caractérisation des AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles. Lors du couplage entre les AuNPs **5** et le mésogène alcyne **18-G0**, un problème similaire à celui obtenu au cours de la réaction de greffage mettant en jeu le mésogène alcyne cyanobiphényle **16-G0** a été

observé, soit une agrégation majoritaire des particules. Les AuNPs **19-G0** n'ont donc pas pu être purifiées convenablement en raison de la faible quantité de produit. La réaction click entre les AuNPs **5** et l'alcyne **18-G1** s'est distinguée par la transformation complète des fonctions azotures en cycles triazoles, comme l'affirme la disparition du signal correspondant aux CH_2N_3 à $\delta = 3,26$ ppm (RMN- 1H) ainsi que de la bande d'absorption caractéristique des fonctions azotures à 2095 cm^{-1} (IR). La réaction click entre les AuNPs **5** et l'alcyne **18-G2** a été partielle (détection des groupements azotures n'ayant pas réagi par spectroscopies RMN- 1H et IR.). Le calcul de la distribution en ligands des AuNPs **19-G1** et **19-G2** indique que ces dernières sont recouvertes par respectivement 30 et 10% d'unités dendritiques. Par comparaison avec les AuNPs décorées de dendrons cyanobiphényles, il est intéressant d'observer la concordance parfaite des résultats [Tableau 5.7].

Tableau 5.7 Composition de l'enveloppe protectrice des AuNPs **19-G1** et **19-G2** comparées à celle des AuNPs **17-G1** et **17-G2**.^a

AuNPs	Recouvrement en dendrons	Recouvrement en azidothiolates	Recouvrement en bromothiolates	Recouvrement en alcanethiolates
19-G1	30%	0%	20%	50%
17-G1	30%	0%	20%	50%
19-G2	10%	20%	20%	50%
17-G2	10%	20%	20%	50%

^a Pourcentages calculés à partir des RMN- 1H .

5.5.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques des dérivés acétyléniques poly(arylester) chiraux ainsi que des AuNPs dendronisées correspondantes ont été étudiées par POM et par DSC. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces composés sont présentées dans le **Tableau 5.8**. Les précurseurs acétyléniques mésomorphes **18-Gn** développent des phases smectiques A chirales caractérisées par des textures en coniques focales avec des zones homéotropes [Figure 5.25]. Le mésogène **18-G0** affiche également une phase smectique C chirale ainsi qu'une phase smectique chirale indéterminée. La formation

de phases smectiques chirales concorde avec la structure et la nature du mésogène utilisé, soit une entité chirale inspirée des travaux Hult.²⁴³

Tableau 5.8 Températures et enthalpies de transition des précurseurs alcynes **18-G0**, **18-G1** et **18-G2** ainsi que des AuNPs dendronisées **19-G1** et **19-G2**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
18-G0	-	Cr \rightarrow SmX*	62	35,6
		SmX* \rightarrow SmC*	75	0,1
		SmC* \rightarrow SmA*	88	0,2
		SmA* \rightarrow I	105	4,5
18-G1	-	Cr \rightarrow SmA*	108	49,6
		SmA* \rightarrow I	121	10,4
18-G2	-	Cr \rightarrow SmA*	88	22,3
		SmA* \rightarrow I	141	17,6
19-G1	-	Cr \rightarrow I	145 ^b	-
19-G2	-	Cr \rightarrow I	150 ^b	-

^a T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, SmX* = phase smectique chirale indéterminée, SmC* = phase smectique C chirale, SmA* = phase smectique A chirale, I = liquide isotrope. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. ^b Déterminé par POM.

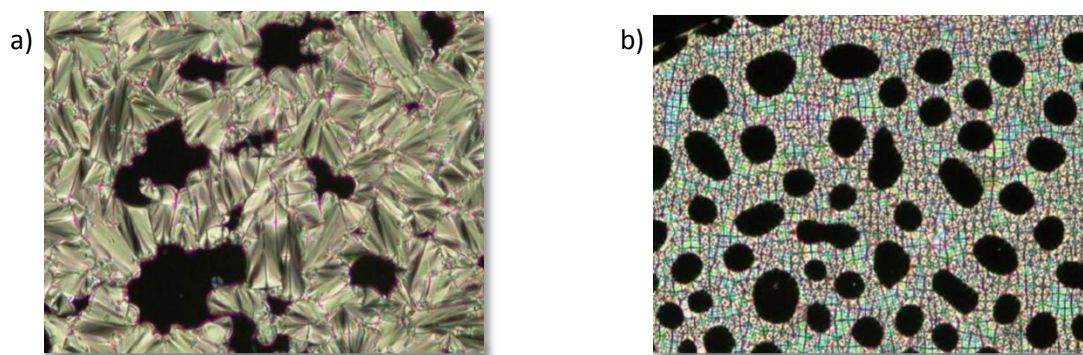


Figure 5.25 Textures obtenues par POM lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope : a) phase smectique A chirale de **18-G1** à 116°C (coniques focales et zones homéotropes), b) phase smectique A chirale de **18-G2** à 123°C (petites coniques focales).

Les AuNPs dendronisées **19-G1** ne sont pas mésomorphes. Ces particules deviennent liquides à environ 150°C mais aucune texture n'a été observée. Les AuNPs **19-G2** affichent un comportement similaire avec une température d'isotropisation très proche. Si nous comparons ces données avec celles obtenues pour les AuNPs **17-G1** et **17-G2**, il est plutôt surprenant que les AuNPs **19-G1** et **19-G2** ne présentent pas de propriétés liquides-cristallines. En effet, les motifs dendritiques utilisés pour la synthèse de ces

deux catégories de AuNPs dendronisées sont assez similaires mise à part la fonction terminale des mésogènes [Figure 5.26]. Ce résultat met en évidence l'importance des groupements cyano dans l'organisation supramoléculaire des AuNPs **17-G1** et **17-G2** (interactions dipôle-dipôle). Par ailleurs, on peut imaginer que le groupement méthyle positionné sur le carbone chiral du mésogène recouvrant les AuNPs **19-G1** et **19-G2** déstabilise la formation d'une mésophase (encombrement stérique). Ces observations soulignent donc les conséquences de la variation de la structure du promoteur mésomorphe greffé autour des particules sur les propriétés organisationnelles des composés finaux formés.

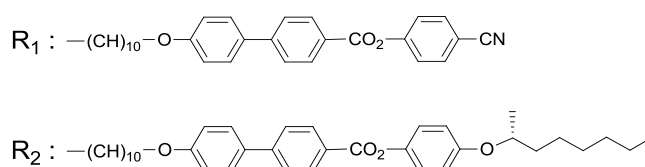


Figure 5.26 Comparaison de la structure du mésogène décorant les AuNPs **17-G1** et **17-G2** (R_1) avec celle du mésogène décorant les AuNPs **19-G1** et **19-G2** (R_2).

5.5.5 Conclusions

Lors du présent chapitre, nous avons greffé des alcynes dendritiques poly(arylester) chiraux de différentes générations (du mésogène à la deuxième génération) autour de AuNPs recouvertes par 30% de fonctions azotures. Les résultats obtenus confirment les observations effectuées avec les dendrons de type cyanobiphényle, à savoir que la génération des unités greffées autour des AuNPs a une influence directe sur l'efficacité des réactions click. Dans ces deux familles de dendrons, le greffage de dérivés acétyléniques de première génération implique des réactions totales, tandis que des réactions partielles sont observées pour les alcynes de deuxième génération. L'encombrement stérique plus important dans le second cas explique cette différence. Par contre, les réactions mettant en jeu les mésogènes acétyléniques sont beaucoup moins efficaces que celles avec leurs homologues de générations supérieures et aboutissent à une agrégation irréversible des particules. Au premier abord, cette conclusion est plutôt surprenante, puisque naïvement il serait logique qu'une molécule plus petite soit plus facile à greffer (encombrement stérique moindre). En observant plus précisément les dimensions des molécules greffées (voir Annexes, chapitre 9.2), on remarque que la longueur des mésogènes acétyléniques est environ 10 Å de

moins que celle des dendrons de première génération. Cette différence de taille est assez importante si on la compare au diamètre du cœur métallique des AuNPs (16 Å, par TEM). La petite taille des mésogènes pourrait donc expliquer le rapprochement, puis l'agrégation des AuNPs décorées de ces derniers (interactions inter-particules entre les mésogènes). Une autre explication pourrait être liée à la structure « plus flexible » des mésogènes qui perturbe l'efficacité de la réaction click. En effet, la différence structurale entre les mésogènes acétyléniques et les alcynes dendritiques est la présence d'un cœur rigide pour les dendrons. Cette entité rigide, qui éloigne les mésogènes de la surface d'or, est peut-être nécessaire au bon déroulement de la réaction de couplage. Pour ce qui est des propriétés liquides-cristallines, les AuNPs décorées de dendrons chiraux n'ont pas présenté de comportement mésomorphe.

5.6 Greffage de dendrons poly(arylester) nématiques

5.6.1 Objectifs

Dans l'optique d'obtenir des AuNPs présentant un comportement nématique, des dendrons acétyléniques poly(arylester) de première génération **20** seront greffés autour des AuNPs azido-fonctionnalisées [Figure 5.27]. Ce type de motif dendritique, qui possède des bras latéraux flexibles porteurs de mésogènes cyanobiphényles, a été étudié par Goodby *et al.* et est effectivement connu pour être un promoteur de phases nématiques.²⁴⁴

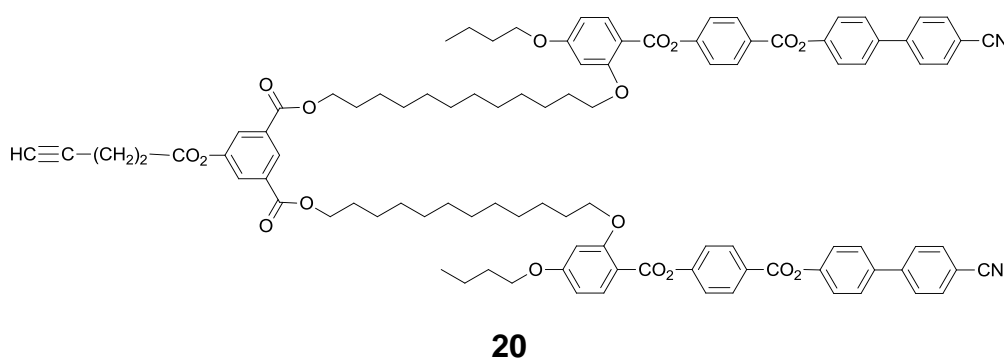


Figure 5.27 Structure du dendron alcyne poly(arylester) nématique de première génération **20**.

5.6.2 Préparation du dendron poly(arylester) nématique

L'alcyne promoteur de phases nématiques **20** a été synthétisé par Vuong. Toutes les informations concernant la préparation de cet hémidendrimère seront décrites dans la thèse de Vuong, c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté du composé ont été vérifiées par RMN-¹H, RMN-¹³C, GPC, spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **20** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.6.3 Synthèse et caractérisation des AuNPs dendronisées

Les AuNPs décorées de dendrons poly(arylester) nématiques de première génération **21** sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées **5** et l'alcyne **20** en présence de CuSO₄·5H₂O et d'ascorbate de sodium selon la procédure générale décrite dans le chapitre 5.2 [Figure 5.28].

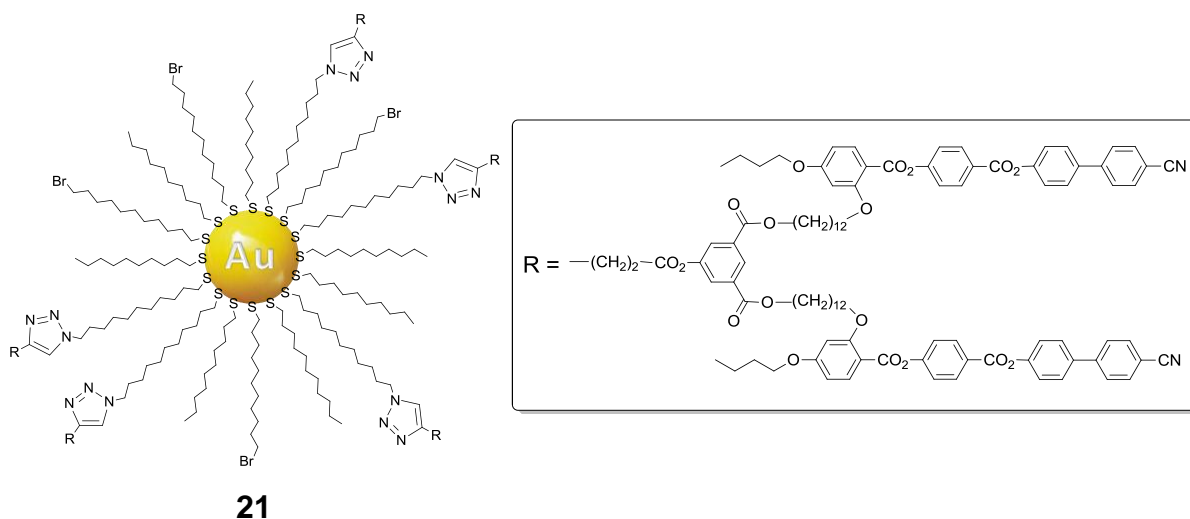


Figure 5.28 Structure des nanoparticules d'or décorées de dendrons poly(arylester) nématiques de première génération (**21**).

La pureté et la structure des AuNPs dendronisées **21** ont été vérifiées par spectroscopies RMN-¹H et IR. Ces analyses ont révélé que toutes les fonctions azotures entourant les AuNPs ont réagi (RMN-¹H : disparition du signal lié aux CH₂N₃, IR : disparition de l'absorption typique des azotures). Une transformation complète des groupements azotures en cycles triazoles est en adéquation avec les résultats obtenus pour les autres familles de dendrons poly(arylester), soit la famille cyanobiphényle (chapitre 5.4) et la famille chirale (chapitre 5.5). En effet, les réactions click mettant en jeu un dendron acétylénique de première génération ont abouti à chaque fois à des réactions totales. Selon les calculs effectués à partir des spectres RMN-¹H, les AuNPs dendronisées **21** sont recouvertes par 30% d'unités dendritiques, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates.

5.6.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques du dérivé acétylénique **20** ainsi que des AuNPs dendronisées correspondantes **21** ont été étudiées par POM et par DSC. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces composés sont présentées dans le **Tableau 5.9**. L'alcyne **20** développe une phase nématique identifiée par POM par la formation d'une texture caractéristique en Schlieren [**Figure 5.29a**]. Le comportement observé coïncide avec le mésogène utilisé à savoir le mésogène de Goodby.²⁴⁴

Tableau 5.9 Températures et enthalpies de transition du précurseur alcyne **20** et des AuNPs dendronisées **21**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
20	23	N \rightarrow I	153	1,5
21	55	M \rightarrow I	95 ^b	-

^a T_g = température de transition vitreuse, N = phase nématique, M = mésophase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. ^b Déterminé par POM.

L'observation par POM des AuNPs décorées par le promoteur liquide-cristallin **20** a révélé la formation d'une mésophase de 95 à environ 55°C [Figure 5.29b]. La température de transition vitreuse a été difficile à détecter avec précision, puisque les AuNPs **21** démontrent une grande viscosité. Nous attribuons ce phénomène à la présence des bras latéraux flexibles sur le dendron **20**. La souplesse des unités dendritiques entourant les AuNPs **21** peut également expliquer pourquoi les températures de transition observées sont inférieures à celles affichées par les autres

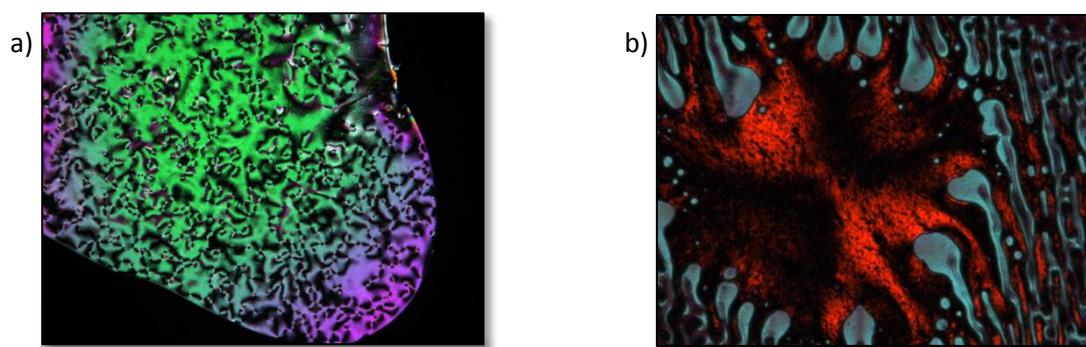


Figure 5.29 Textures obtenues par POM lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope : a) phase nématique de **20** à 140°C (Schlieren), b) mésophase indéterminée de **21** à 85°C.

catégories de AuNPs dendronisées obtenues jusqu'à présent. Etant donné que la phase développée par les AuNPs **21** ne présente pas une texture caractéristique, il n'a pas été possible de définir sa nature exacte. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il s'agisse d'une phase du même type que celle présentée par le promoteur liquide-cristallin qui a été greffé autour de ces particules, c'est-à-dire une phase nématique. La longueur de l'espaceur (surface d'or/dendron) ou des bras latéraux portant les mésogènes doit toutefois être insuffisante pour conférer une véritable forme de bâtonnet aux particules

et permettre la formation d'une phase nématique classique bien définie. Les particules d'or étant approximativement sphériques, la longueur de ces unités a en effet un impact considérable sur l'allure générale des AuNPs dendronisées formées et par conséquent sur l'organisation supramoléculaire obtenue.

Comme pour les AuNPs liquides-cristallines **17-G1** et **17-G2**, les transitions détectées lors de l'examen par POM ne sont pas visibles par DSC. Malgré cela, la bonne stabilité thermique des AuNPs dendronisées **21** (température de dégradation = 277°C, par TG) certifie que le comportement observé par POM n'est pas le résultat d'une décomposition. En l'absence de confirmation par diffraction des rayons X, il est cependant difficile de se prononcer davantage sur la nature de la phase observée.

5.6.5 Conclusions

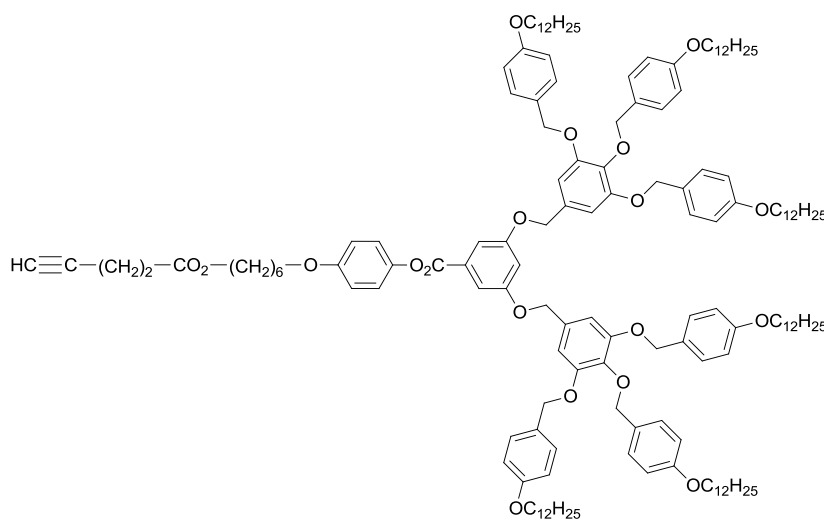
La cycloaddition 1,3-dipolaire effectuée dans ce chapitre, mettant en jeu un dendron poly(arylester) de première génération promoteur de phases nématiques, a abouti à une réaction totale. Les AuNPs dendronisées qui ont été obtenues sont recouvertes par 30% d'unités dendritiques et présentent un comportement mésomorphe. La phase observée par POM n'étant toutefois pas caractéristique, la nature exacte de cette dernière n'a pas pu être déterminée. Une étude par diffraction des rayons X de ce type de particules permettrait de nous éclairer à ce sujet. Nous effectuons cependant tous nos greffages sur de très faibles quantités, il serait donc nécessaire de tester la réaction click à plus grande échelle pour avoir suffisamment de produit pour cette analyse.

Au vu du comportement mésomorphe obtenu, le greffage de ce type de dendron mériterait d'être étudié plus en détail dans le futur. Il pourrait être intéressant d'évaluer l'influence de l'augmentation de la longueur de l'espaceur (surface d'or/dendron) ou des bras latéraux porteurs des mésogènes sur les propriétés organisationnelles des particules. Ces modifications permettraient sans doute de faciliter l'arrangement des AuNPs en structures en forme de bâtonnet qui sont caractéristiques pour la formation d'une phase nématique.

5.7 Greffage de dendrons poly(benzyléther)

5.7.1 Objectifs

Afin de générer des AuNPs dendronisées qui pourraient présenter une organisation de type colonnaire ou cubique, l'alcyne dendritique poly(benzyléther) de deuxième génération **22** sera greffé autour de AuNPs azido-fonctionnalisées [Figure 5.30]. Cette étude permettra parallèlement d'observer si la réaction click, mettant en jeu un motif dendritique autre que le motif poly(arylester), est efficace ou non.



22

Figure 5.30 Structure du dendron alcyne poly(benzyléther) de deuxième génération **22**.

5.7.2 Préparation du dendron poly(benzyléther)

L'alcyne dendritique poly(benzyléther) **22** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra (composé **16**, paragraphe 3.3.1), c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté du composé ont été vérifiées par RMN-¹H, RMN-¹³C, GPC, spectroscopie de masse et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **22** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.7.3 Synthèse et caractérisation des AuNPs dendronisées

Les AuNPs décorées de dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération **23** sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées **5** et

l'alcyne **22** en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium selon la procédure générale décrite dans le chapitre 5.2 [Figure 5.31].

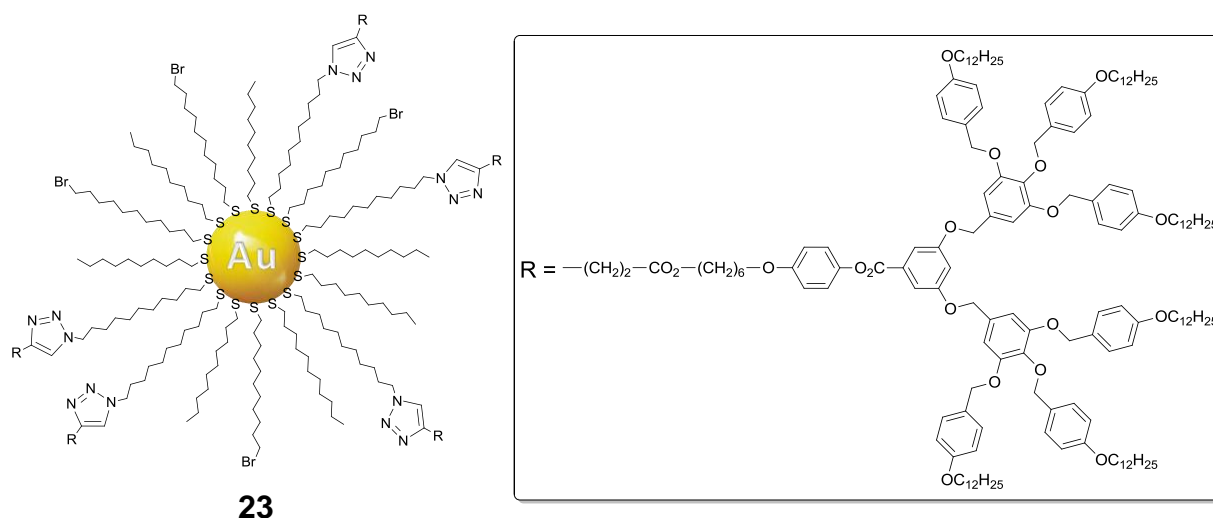


Figure 5.31 Structure des nanoparticules d'or décorées de dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération (**23**).

La pureté et la structure des AuNPs dendronisées **22** ont été vérifiées par spectroscopies RMN- ^1H et IR. Comme dans les chapitres précédents, l'observation de la disparition ou de la persistance du signal correspondant aux CH_2N_3 à $\delta = 3,26$ ppm (RMN- ^1H) et de la bande d'absorption typique des azotures à 2095 cm^{-1} (IR) a été une information directe sur l'efficacité de la réaction click. D'après ces analyses il s'est avéré que la totalité des fonctions azotures ont réagi. En conséquence, la distribution en ligands des AuNPs **22** est la suivante : 30% d'unités dendritiques poly(benzyléther), 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des spectres RMN- ^1H). Il est intéressant de remarquer que lors des greffages précédents, les réactions click qui mettaient en jeu des dendrons poly(arylester) de deuxième génération n'ont été que partielles. Etant donné que la structure de l'alcyne poly(benzyléther) est radicalement différente du motif utilisé précédemment, il semble toutefois inapproprié d'en tirer des conclusions.

5.7.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques du dérivé acétylénique poly(benzyléther) **22** ainsi que des AuNPs dendronisées correspondantes **23** ont été étudiées par POM et par DSC. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces composés sont présentées dans le **Tableau 5.10**.

Tableau 5.10 Températures et enthalpies de transition du précurseur alcyne **22** et des AuNPs dendronisées **23**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
22	25	Col \rightarrow I	85	8,5
23	-	Cr \rightarrow I	150 ^b	-

^a T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, Col = phase colonnaire, I = liquide isotrope. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. ^b Déterminé par POM.

Le précurseur acétylénique poly(benzyléther) affiche un comportement liquide-cristallin qui est en corrélation avec sa structure.²⁴⁵ Les observations faites par POM du composé **22** ont mis en évidence une texture en pseudo-coniques focales avec des zones homéotropes, typique d'une phase colonnaire [Figure 5.32].

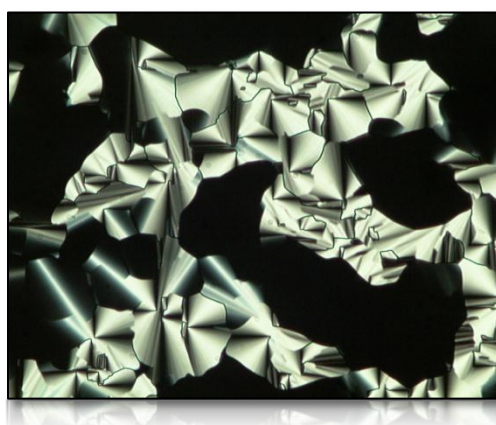


Figure 5.32 Texture de la phase colonnaire de **22** obtenue par POM à 78°C (pseudo-coniques focales et zones homéotropes), lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope.

L'examen par POM des AuNPs dendronisées n'a pas révélé de texture visible. Les nanoparticules **23** deviennent liquides à environ 150°C, mais ne sont vraisemblablement pas mésomorphes. Par DSC, aucune transition n'a été détectée. Etant donné que les dendrons poly(benzyléther) peuvent également induire la formation de phases cubiques, une analyse par diffraction des rayons X de ces particules pourrait toutefois être intéressante.

5.7.5 Conclusions

Le greffage de dendrons poly(benzyléther) de deuxième génération autour des AuNPs a été effectué avec succès. La réaction click mettant en jeu ce dendron a été totale. En

revanche, aucune propriété liquide-cristalline n'a pu être observée. L'absence de mésomorphisme peut s'expliquer par le fait que contrairement aux dendrons utilisés dans les chapitres précédents, le dendron poly(benzyléther) est un dendromésogène. La forme sphérique du cœur métallique couplée à la distribution statistique des ligands autour des particules compliquent probablement la formation de structures colonnaires. En augmentant la génération du dendron et/ou de la chaîne liant ce dernier à la nanoparticule (espaceur), les chances d'obtention de AuNPs dendronisées présentant une allure générale de forme discotique pourraient être améliorées.

5.8 Greffage de méthanofullérodendrons

5.8.1 Objectifs

Le greffage de dendrons de première génération à la surface des AuNPs a démontré jusqu'à présent une grande efficacité. Pour cette dernière série de couplages, nous avons ainsi décidé d'augmenter la difficulté en tentant de fonctionnaliser des AuNPs par des dendrons contenant une unité fullerène (C₆₀). Les matériaux hybrides formés pourraient potentiellement développer des propriétés électroniques intéressantes. Dans cette optique, nous allons greffer les méthanofullérodendrons acétyléniques de première génération **24-C₆₀** et **25-C₆₀** autour de AuNPs [Figure 5.33].

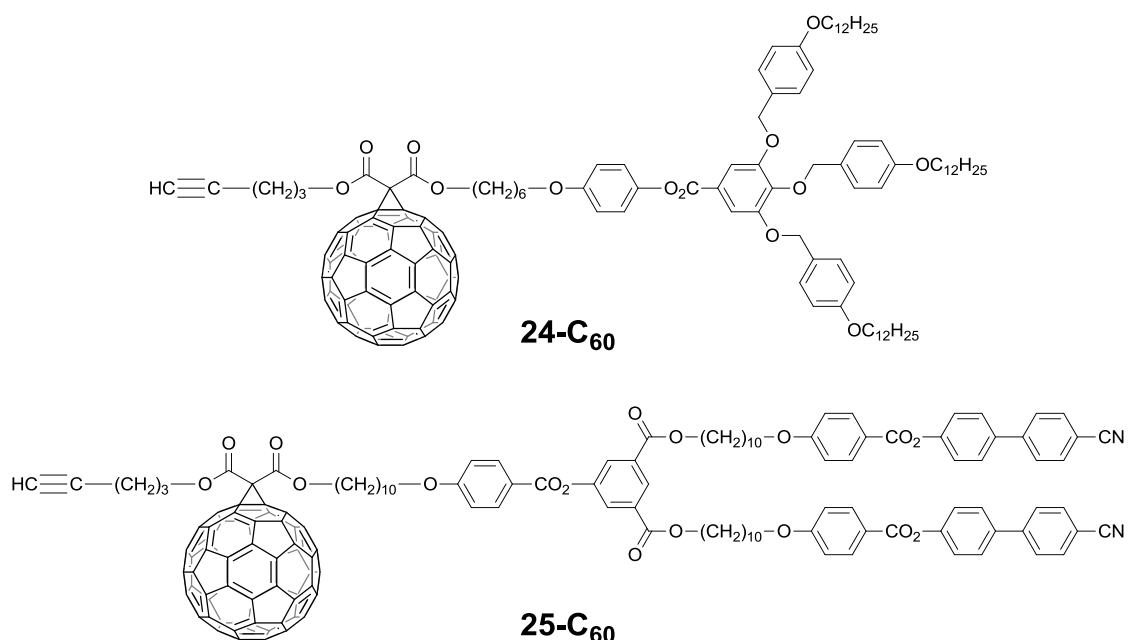


Figure 5.33 Structures des méthanofullérodendrons poly(benzyléther) **24-C₆₀** et poly(arylester) **25-C₆₀**.

Afin de bénéficier d'un composé de référence, qui pourrait apporter des informations concernant l'influence du C₆₀ sur l'efficacité de la réaction click ou sur les propriétés des matériaux finaux obtenus, le malonate **25-mal** a également été sélectionné pour être greffé autour des AuNPs [Figure 5.34].

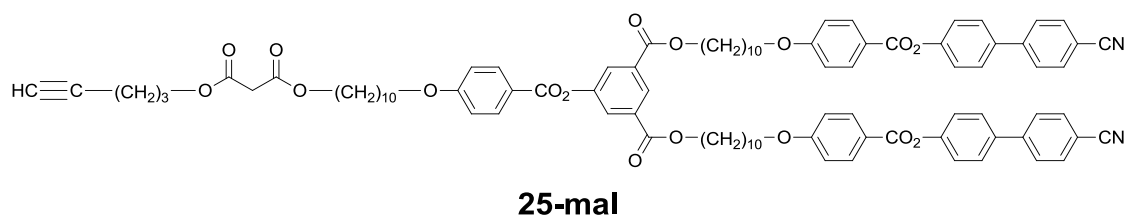


Figure 5.34 Structure du malonate poly(arylester) cyanobiphenyle **25-mal**.

Le fullerène incorporé dans ces structures augmentant considérablement le volume total des unités dendritiques, les alcynes de cette famille de dendrons seront greffés autour des AuNPs recouvertes par 15% de ligands azotures (5'). Pour ces premiers tests, nous avons donc choisi de privilégier des réactions click complètes, au détriment de l'obtention d'éventuelles propriétés liquides-cristallines.

5.8.2 Préparation des méthanofullérodendrons et du malonate

Les méthanofullérodendrons **24-C₆₀** et **25-C₆₀** ainsi que le dérivé malonate **25-mal** ont été synthétisés par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ces hémidendrimères sont décrites dans la thèse de Guerra (composés **100**, **102** et **111**, chapitre 8.3), c'est pourquoi elles ne seront pas développées ici. La structure et la pureté des composés ont été vérifiées par RMN-¹H, RMN-¹³C, GPC, spectroscopie de masse, UV-vis et par analyse élémentaire. Les résultats des analyses de caractérisation de **24-C₆₀**, **25-C₆₀** et **25-mal** figurent dans la partie expérimentale (chapitre 7.3).

5.8.3 Synthèses et caractérisations des AuNPs dendronisées

Les AuNPs dendronisées **26-C₆₀**, **27-C₆₀** et **27-mal** sont obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire entre les AuNPs azido-fonctionnalisées 5' et l'alcyne **24-C₆₀**, **25-C₆₀** ou **25-mal**, respectivement, en présence de CuSO₄·5H₂O et d'ascorbate de sodium selon la procédure générale décrite dans le chapitre 5.2 [Figure 5.35].

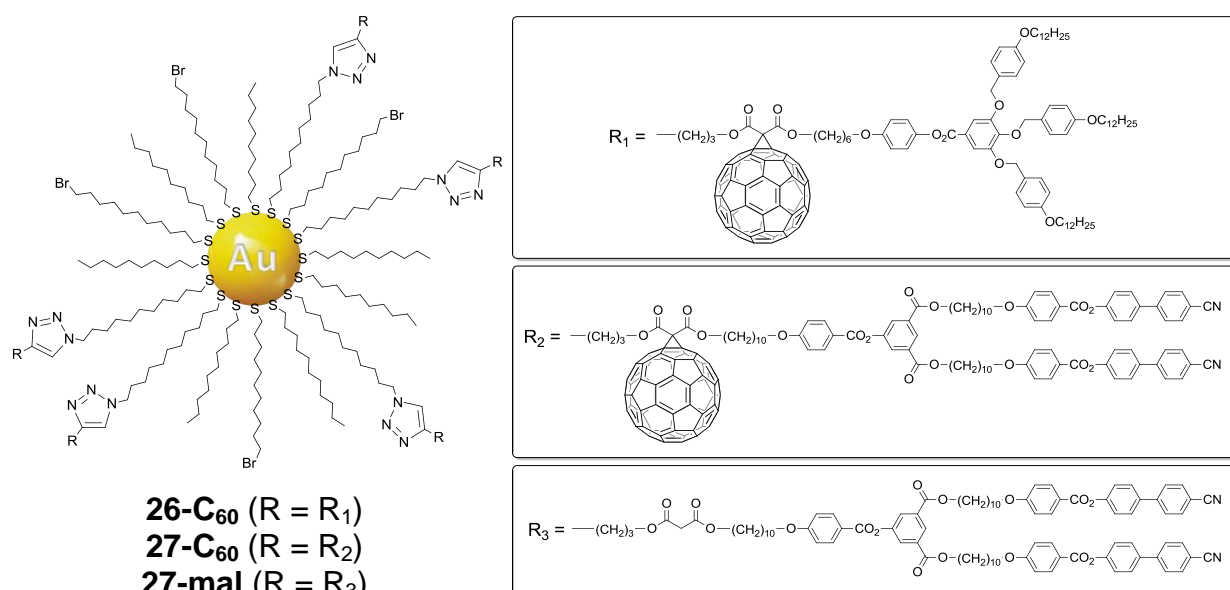


Figure 5.35 Structures des nanoparticules d'or décorées de méthanofullérodendrons poly(benzyléther) (**26-C₆₀**), de méthanofullérodendrons poly(arylester) (**27-C₆₀**) et de dendrons malonates poly(arylester) (**27-mal**).

La pureté et la structure de ces trois types de AuNPs dendronisées ont été vérifiées par spectroscopies RMN-¹H et IR. Ces analyses ont affirmé que les AuNPs **26-C₆₀**, **27-C₆₀** et **27-mal** ne présentent plus de fonctions azotures à leurs surfaces. Malgré la présence du fullerène dans les alcynes **24-C₆₀** et **25-C₆₀**, les résultats obtenus sont en accord avec les observations effectuées précédemment, soit des réactions click totales quand des dendrons de première génération sont utilisés. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 15% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H).

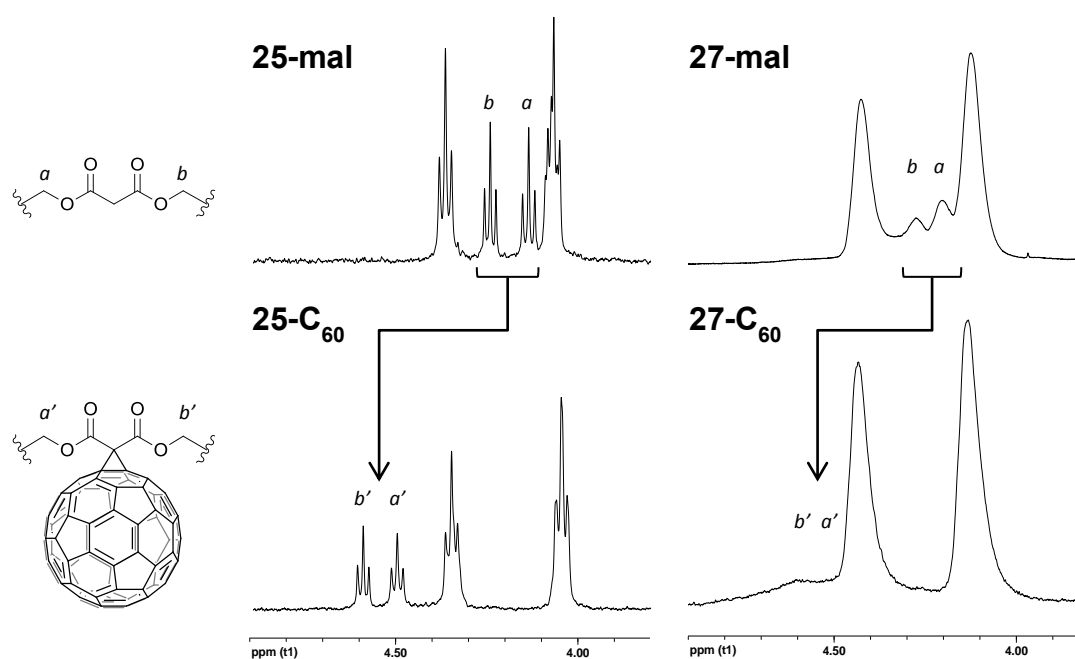


Figure 5.36 Agrandissements des spectres RMN-¹H des alcynes dendritiques **25-mal** et **25-C₆₀** ainsi que des AuNPs dendronisées **27-mal** et **27-C₆₀** (CD₂Cl₂).

L'examen des spectres RMN-¹H de ces composés permet de visualiser l'effet du C₆₀ sur les résonances des protons adjacents à ce dernier. En effet, les protons *a* et *b* du malonate **25-mal** subissent un léger déblindage (environ 0,40 ppm) par rapport aux protons *a'* et *b'* du méthanofullérodendron **25-C₆₀** [Figure 5.36]. Une différence dans les déplacements chimiques de ces protons apparaît de façon similaire sur les spectres des AuNPs dendronisées **27-mal** et **27-C₆₀**. Cette observation couplée avec l'élargissement des signaux de résonance prouvent que le greffage des unités fullerènes à la surface des AuNPs a été effectif.

5.8.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines et thermiques des méthano-fullérodendrons, du dérivé malonate ainsi que des AuNPs dendronisées correspondantes ont été étudiées par POM et par DSC. Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies de ces composés sont présentées dans le **Tableau 5.11**.

Tableau 5.11 Températures et enthalpies de transition des précurseurs alcynes **24-C₆₀**, **25-C₆₀** et **25-mal** et des AuNPs dendronisées correspondantes **26-C₆₀**, **27-C₆₀** et **27-mal**.^a

Composé	T_g [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
24-C₆₀	-	Cr → I	61	4,2
25-C₆₀	34	SmA → I	148	14,1
25-mal	10	SmA → N N → I	151 160	0,5 1,6
26-C₆₀	-	Cr → D	191 ^b	-
27-C₆₀	-	Cr → D	224 ^b	-
27-mal	-	Cr → I	180 ^c	-

^a T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide ou solide cristallin, SmA = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope, D = décomposition. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage.

^b Déterminé par TG. ^c Déterminé par POM.

Le méthano-fullérodendron **24-C₆₀** ne présente pas de propriétés liquides-cristallines. Un dendron poly(benzyléther) de première génération n'est donc pas suffisant pour induire un mésomorphisme au fullerène. Cette observation est en accord avec d'autres résultats obtenus par notre groupe.²⁴⁶ En revanche, les unités cyanobiphényles étant d'excellents promoteurs liquides-cristallins, le dendron **25-C₆₀** est mésomorphe malgré la présence du C₆₀. Une phase lamellaire de type smectique A a été identifiée par POM [Figure 5.37a]. Le malonate correspondant **25-mal** développe un comportement liquide-cristallin cohérent par rapport à celui affiché par l'alcyne cyanobiphényle de première génération **16-G1** utilisé dans le chapitre 5.3, soit une phase smectique A (texture en coniques focales avec des zones homéotropes) et une phase nématique (texture en Schlieren) [Figure 5.37b].

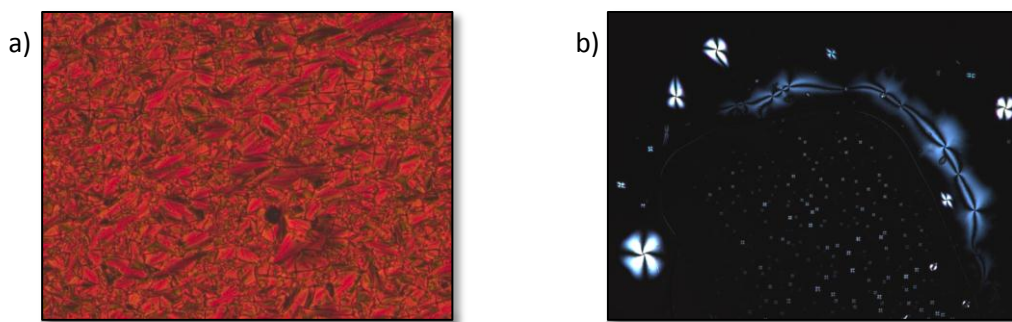


Figure 5.37 Textures obtenues par POM lors du refroidissement de l'échantillon depuis le liquide isotrope : a) phase smectique A de **25-C₆₀** à 140°C (coniques focales), b) phase nématique de **25-mal** à 155°C (Schlieren et zone homéotropes).

Les AuNPs décorées de méthanofullérodendrons poly(benzyléther) **26-C₆₀** ne sont pas mésomorphes. Lors de l'examen par POM de ces particules, aucune transition n'a été détectée. Les AuNPs **26-C₆₀** deviennent légèrement plus molles dès 130°C, mais restent vraisemblablement solides jusqu'à la température de décomposition (190°C). Les AuNPs décorées de méthanofullérodendrons poly(arylester) **27-C₆₀** affichent un comportement thermique similaire ; ces particules deviennent un peu plus malléables dès 170°C et commencent à se décomposer vers 220°C, sans jamais atteindre l'état totalement liquide. Le fait que ces AuNPs dendronisées ne présentent pas de propriétés liquides-cristallines n'est pas si surprenant étant donné le faible taux de recouvrement en dendrons et la présence du fullerène. Contrairement aux AuNPs **26-C₆₀** et **27-C₆₀**, les particules décorées du dérivé malonate **27-mal** développent une isotropisation nette à 180°C (par POM). Cette différence démontre une première preuve de l'influence du C₆₀ sur les propriétés finales des matériaux hybrides obtenus. Les AuNPs **27-mal** n'affichent toutefois pas de comportement liquide-cristallin. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées lors de l'étude des AuNPs recouvertes de 15% de dendrons poly(arylester) cyanobiphényles **17'-G1** (paragraphe 5.3.8).

5.8.5 Conclusions

Dans ce chapitre, des méthanofullérodendrons acétyléniques poly(benzyléther) et poly(arylester) de première génération ont été greffés autour de AuNPs azido-fonctionnalisées. Malgré l'incorporation du fullerène et le volume imposant des entités utilisées, les réactions click ont été complètes, confirmant une fois de plus l'efficacité

de notre procédure de décoration. Comme on pouvait s'y attendre, les AuNPs fullérodendronisées ne présentent pas de propriétés liquides-cristallines.

Pour la suite de cette étude, il serait intéressant d'augmenter le taux de recouvrement en méthanofullérodendrons afin d'évaluer le nombre maximal d'unités qui peuvent être greffées à la surface des particules. Maintenant que notre méthodologie de travail est bien établie, ce type de matériaux hybrides pourrait également être synthétisé en plus grande quantité et leurs propriétés électroniques analysées.

6

Conclusions générales et perspectives

6.1 Conclusions

Dans la première partie de cette thèse, des AuNPs stabilisées au moyen de décanethiolates et présentant un diamètre contrôlé ont été synthétisées et caractérisées. Les particules obtenues ont ensuite été employées comme matériau de base pour la confection de AuNPs bromo-fonctionnalisées. Ces dernières ont été préparées selon le principe de la réaction d'échange par un bromo-ligand. Un nouveau protocole – qui s'avère être très efficace pour cette synthèse – a également été présenté. Des AuNPs recouvertes de thiols porteurs de fonctions azotures ont été élaborées par conversion des groupements bromures des AuNPs bromo-fonctionnalisées en azotures. Des particules présentant différents taux de recouvrement en fonctions azotures ont été préparées.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons utilisé les AuNPs azido-fonctionnalisées comme plate-forme pour le greffage multiple par cycloaddition 1,3-dipolaire de promoteurs liquides-cristallins. La synthèse et l'étude de l'influence de différents paramètres (nombre, nature et génération des unités dendritiques greffées) sur l'efficacité de la réaction click ainsi que sur l'organisation supramoléculaire des AuNPs dendronisées formées ont été présentées. A partir de ces résultats, nous pouvons confirmer que la chimie click est un outil synthétique efficace pour la fonctionnalisation de AuNPs par des entités macromoléculaires. Différentes familles de

dendrons acétyléniques de première et deuxième générations, ainsi que des structures dendritiques plus complexes contenant une unité fullerène (C_{60}), ont été greffées avec succès à la surface des particules d'or. Les AuNPs dendronisées ont présenté une bonne stabilité thermique. Parmi ces dernières, trois catégories de particules ont affiché un comportement liquide-cristallin. Les AuNPs décorées de dendrons poly(arylester) cyanobiphényles de première et de deuxième générations ont présenté des phases lamellaires de type smectique A, tandis que les AuNPs recouvertes de dendrons poly(arylester) promoteurs de phases nématiques ont développé un comportement mésomorphe non déterminé. En conséquence, la fonctionnalisation par chimie click peut être une alternative intéressante à la réaction d'échange de ligands. De plus, les conditions douces de la réaction click permettent l'utilisation de nombreux types de promoteurs mésomorphes ouvrant ainsi une nouvelle porte dans la conception et le développement de matériaux hydrides AuNPs/cristaux liquides.

6.2 Perspectives

Malgré les résultats prometteurs obtenus, il s'est avéré que la conception de AuNPs liquides-cristallines est un domaine très complexe. De nombreux paramètres ont effectivement un impact considérable sur les propriétés organisationnelles de ce type de matériaux. Selon nos observations, la structure et le nombre d'unités dendritiques greffées, la distribution des dendrons autour du cœur d'or ou la distribution de tailles des particules font partie de ces facteurs. Ces derniers nécessiteront d'être étudiés de manière approfondie dans le futur. Il pourrait être intéressant d'évaluer par exemple l'effet de la diminution ou de l'augmentation de la taille des AuNPs utilisées. Une réduction de la taille des particules devrait sans doute améliorer les chances d'obtention de mésomorphisme, étant donné que l'influence des particules sera amoindrie.

Au vu des propriétés et des applications attrayantes développées par l'insertion de AuNPs dans des matrices liquides-cristallines, les AuNPs dendronisées - présentant ou non des propriétés mésomorphes - pourraient être utilisées comme dopant. On peut effectivement imaginer que leurs enveloppes protectrices composées de dendrons permettraient d'obtenir des systèmes d'une meilleure homogénéité.

Les propriétés électroniques des AuNPs dendronisées synthétisées lors de cette thèse mériteraient également d'être examinées ; en particulier les AuNPs décorées de méthanofullérodendrons qui pourraient révéler l'existence d'interactions entre la surface d'or et le fullerène (électro-accepteur).

Récemment, Mayor *et al.* ont décrit la synthèse d'un nouveau type de AuNPs.²⁴⁷ Ces dernières présentent un diamètre d'environ 1 nm et se distinguent par un mode de stabilisation inhabituel fondé sur l'utilisation d'un ligand thioéther multidenté. Cette particularité permet de pouvoir véritablement contrôler le nombre de fonctions entourant les AuNPs. Combiner cette technique de synthèse avec notre méthode de décoration par chimie click serait une stratégie fort intéressante à explorer pour l'obtention de AuNPs mésomorphes [Figure 6.1]. De plus, étant donné que ces particules affichent un diamètre similaire à celui du fullerène, une comparaison avec les dérivés de C₆₀ liquides-cristallins pourrait être effectuée.

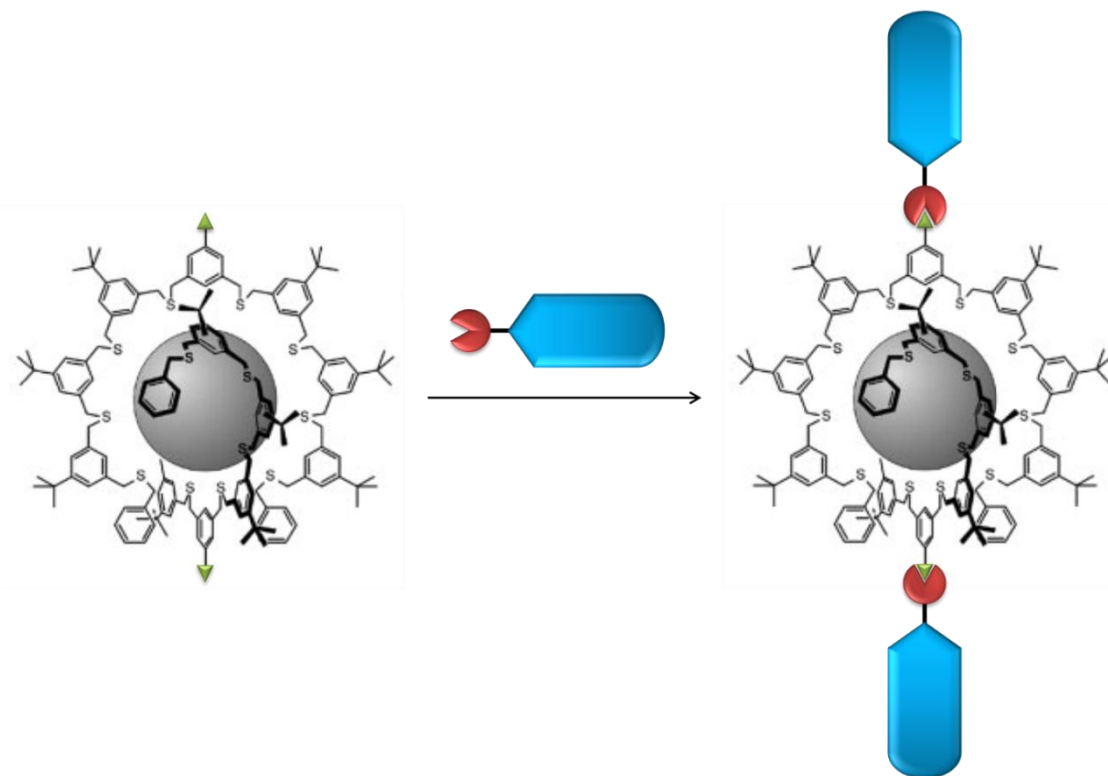


Figure 6.1 Idée de stratégie alternative pour le greffage par chimie click de dendrons liquides-cristallins à la surface de nanoparticules d'or stabilisées d'un ligand thioéther multidenté.

En conclusion, la conception de AuNPs liquides-cristallines est un domaine au potentiel énorme qui n'est qu'au début de son développement. De nombreuses possibilités de travaux peuvent être envisagées.

7

Partie expérimentale

7.1 Réactifs, gaz et solvants

7.1.1 Réactifs

Substance	Formule chimique	Provenance et qualité	N° référence (fournisseur)
Acide tétrachloroaurique trihydraté	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, $\geq 99,9\%$	520918
Acide thioacétique	CH_3COSH	Aldrich, 96,0%	T30805
Azoture de sodium	NaN_3	Fluka, purum, $\geq 99,0\%$	71290
2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	Fluka, purum, $\geq 98,0\%$	11630
Borohydrure de sodium	NaBH_4	Aldrich, 98,0%	452874
11-Bromo-1-undécanol	$\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	Aldrich, 98,0%	184136
11-Bromo-1-undécène	$\text{Br}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	Aldrich, 95,0%	467642
Bromure de tétraoctylammonium (TOAB)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	Fluka, purum, $\geq 98,0\%$	88000
Chlorométhanesulfonyle (MsCl)	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	Fluka, purum, $\geq 98,0\%$	64270
Chlorure d'acétyle	CH_3COCl	Fluka, puriss, $\geq 99,9\%$	00990
1-Décane-thiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	Aldrich, 96,0%	D1602
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$	Fluka, puriss, $\geq 99,0\%$	36650
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy)	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$	Fluka, purum, $\geq 98,0\%$	83275
Sulfate de cuivre(II) pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich, $\geq 98,0\%$	209198

Thioacétate de potassium	CH ₃ COSK	Fluka, purum, ≥98,0%	60595
Triéthylamine (Et ₃ N)	(C ₂ H ₅) ₃ N	Acros, 99,0%	157910010

Note : les acides, bases et autres sels non cités, mais utilisés dans les réactions, sont de qualité technique.

7.1.2 Gaz

L'argon (Ar, type 46), l'azote (N₂, type 45) et l'hélium (He, type 46) proviennent de la société Carbagas.

7.1.3 Solvants

Les solvants utilisés dans les réactions sont de qualité technique et distillés à l'évaporateur rotatif avant emploi (sauf indication contraire).

6.1.3.1 Solvants non distillés

Solvant	Abréviation	Provenance	Qualité
N,N'-Diméthylformamide	DMF	Acros	Pour analyse
Diméthylsulfoxyde	DMSO	Acros	Pour analyse
Ethanol	EtOH	Acros	Pour analyse
Méthanol	MeOH	Acros	Pour analyse

6.1.3.2 Solvants séchés

Solvant	Abréviation	Préséché sur	Distillé sur	Provenance
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	CaCl ₂	P ₂ O ₅	Reactolab SA
Tétrahydrofurane	THF	KOH	K, benzophénone	Reactolab Sa
Toluène	-	-	NaH	Reactolab SA

6.1.3.3 Solvants pour les réactions click

L'eau et le THF utilisés pour les réactions click sont dégazés avant emploi.

6.1.3.4 Solvants deutérés

Solvant	Formule chimique	Provenance et qualité
Chloroforme	CDCl_3	Cambridge Isotope Laboratories, 99,8%
Dichlorométhane	CD_2Cl_2	Cambridge Isotope Laboratories, 99,9%

7.2 Techniques

7.2.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm) avec du gel de silice 60F₂₅₄ sur aluminium (Merck).

7.2.2 Chromatographie sur colonne (CC)

Les CC sont réalisées avec du gel de silice (63-200 μm , 60 Å, Chemie Brunschwig) et un détecteur *UV Detector K-2000 Knauer*. Les différents éluants et leurs proportions respectives sont décrits pour chaque produit dans le chapitre 7.3 (Synthèses).

7.2.3 Chromatographie à perméation de gel (GPC)

Les GPC sont effectuées avec une pompe *HPLC Waters 1515* équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle *Waters 2414* et d'un détecteur *UV Waters 2489*. La colonne employée contient une phase stationnaire *Ultrastyrigel 500 Å*. Du THF de qualité HPLC est utilisé comme solvant d'éluion. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 mL/min pour des échantillons d'un volume de 20 μL . Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel *Empower Software* (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes *Shoedex* (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

7.2.4 Ultrafiltration

Les purifications par ultrafiltration sont effectuées au moyen d'un système *Millipore Solvent-Resistant Stirred Cells* et de membranes en cellulose régénérée (76 mm, 10 et 30 kDa). Un flux d'azote de 0,6 bar est utilisé.

7.2.5 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN-¹H et ¹³C sont effectuées avec un spectromètre *Bruker AMX-400* (400 et 100 MHz). Les solvants deutérés sont pris comme standard interne. Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel *MestReC*. La fréquence de mesure et le solvant utilisé sont décrits pour chaque produit dans le chapitre 7.3 (Synthèses). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quint = quintuplet, m = multiplet et br = large singulet.

7.2.6 Spectroscopie UV-visible (UV-vis)

Les spectres UV-vis sont enregistrés avec un spectrophotomètre *Uvikon 930* dans des cuves en quartz (1 cm). Le solvant utilisé pour ces mesures est le CH₂Cl₂.

7.2.7 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les mesures IR sont réalisées à partir de pastilles de KBr et analysées par un spectromètre *PerkinElmer Spectrum One FT-IR*. Les spectres sont enregistrés et traités par le logiciel *Spectrum*.

7.2.8 Spectroscopie de masse (MS)

Les mesures MS sont effectuées à l'Université de Neuchâtel par le Service Analytique Facultaire (SAF) sur un spectromètre *LCQ-IT Finnigan* pour l'ionisation électro-spray (ESI (+/-)) et à l'Université de Fribourg sur un spectromètre *Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II* pour l'ionisation électro-spray (ESI) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI (+)). Toutes les mesures sont effectuées par introduction directe.

7.2.9 Analyse élémentaire (Anal.)

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

7.2.10 Microscopie à transmission électronique (TEM)

Les échantillons sont préparés par déposition de deux à trois gouttes d'une solution diluée de nanoparticules d'or (CH₂Cl₂) sur la grille du microscope (*300-mesh carbon-*

coated copper grid). Les analyses par TEM sont effectuées au CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique) sur un microscope électronique *Philips C200* fonctionnant à 200 kV. Les images obtenues sont ensuite analysées à l'aide du logiciel *Image J*.

7.2.11 Microscopie à lumière polarisée (POM)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope *Axioscope Zeiss* équipé d'une platine chauffante *Linkam THMS 600* commandée par un boîtier *Linkam 93*. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra *Fujix Digital Camera HC-300Z* puis enregistrées par le logiciel *Photoshop*, ou par une caméra *AxioCam MRc* (Zeiss) et enregistrées par le logiciel *AxioVision Rel. 4.8*.

7.2.12 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC sont effectuées dans une cellule de mesure *Mettler DSC 822^e* ou *Mettler DSC 1*. Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 μL sous un flux d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10°C/min. Une mesure consiste en trois cycles de chauffages et de refroidissements. Les données sont traitées par le logiciel *STAR^e*. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

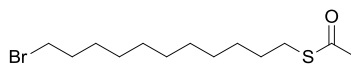
7.2.13 Thermogravimétrie (TG)

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

7.3 Synthèses

7.3.1 Ligands

Synthèse du composé 2



2

A une solution contenant du 11-bromo-1-undécène (9,5 mL ; 43,31 mmol) et de l'AIBN (2,84 g ; 17,32 mmol) dans 100 mL de toluène est ajouté de l'acide thioacétique (13,5 mL ; 188,66 mmol). Le mélange réactionnel est agité sous argon à reflux pendant 4 h. La solution est laissée revenir à température ambiante, puis lavée avec 3 × 100 mL d'eau, 2 × 100 mL d'une solution saturée de NaHCO₃, 100 mL d'une solution saturée de NaCl et 2 × 100 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. L'huile orange résultante est purifiée par CC (CH₂Cl₂). Le composé **2** est obtenu sous forme d'une huile jaune (10,60 g ; 34,27 mmol ; 79%). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 3,40 (t, 2H, CH₂Br) ; 2,86 (t, 2H, CH₂S) ; 2,32 (s, 3H, COCH₃) ; 1,85 (quint, 2H, CH₂CH₂Br) ; 1,56 (m, 2H, CH₂CH₂S) ; 1,22-1,45 (m, 14H, H_{aliph.}). MS (ESI(+)) : 331,4 [M(⁷⁹Br)+Na]⁺ ; 333,3 [M(⁸¹Br)+Na]⁺.

Synthèse du composé 3



3

Sous argon, 6 mL de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte-à-goutte à du MeOH à 0°C. Le mélange est agité 5 min, puis est laissé revenir à température ambiante. Le composé **2** (2,29 g ; 7,40 mmol) est ajouté et le milieu réactionnel est agité pendant 6 h. La réaction est arrêtée par l'ajout de 40 mL d'eau. La phase organique est extraite avec 3 × 40 mL de diéthyle éther, lavée avec 3 × 40 mL d'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. L'huile jaune résultante est purifiée par CC (CH₂Cl₂ : heptane, 1:2). Le composé **3** est obtenu sous forme d'une huile incolore (1,84 g ; 6,88 mmol ; 93%). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 3,41

(t, 2H, CH_2Br) ; 2,52 (t, 2H, CH_2S) ; 1,86 (quint, 2H, CH_2CH_2Br) ; 1,61 (m, 2H, CH_2CH_2S) ; 1,22-1,45 (m, 14H, $H_{aliph.}$).

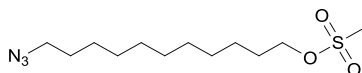
Synthèse du composé 6



6

Un mélange de 11-bromo-1-undécanol (10,00 g ; 39,81 mmol) et de NaN_3 (2,86 g ; 43,99 mmol) est dissout dans 150 mL de DMF. La solution est agitée à reflux sous argon pendant 24 h. Le mélange réactionnel est ensuite laissé revenir à température ambiante et 150 mL d'eau sont ajoutés, après quoi le mélange est extrait avec 3×150 mL de diéthyle éther. Les phases organiques combinées sont lavées avec 3×150 mL d'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le composé **6** est obtenu sous forme d'une huile jaune (7,50 g ; 35,16 mmol ; 88%). RMN- 1H (δ en ppm, $CDCl_3$, 400 MHz) : 3,62 (t, 2H, CH_2OH) ; 3,24 (t, 2H, CH_2N_3) ; 1,56 (m, 4H, CH_2CH_2OH et $CH_2CH_2N_3$) ; 1,21-1,44 (m, 14H, $H_{aliph.}$). RMN- ^{13}C (δ en ppm, $CDCl_3$, 100 MHz) : 63,09 ; 51,65 ; 32,91 ; 29,69 ; 29,60 ; 29,55 ; 29,28 ; 28,99 ; 26,86 ; 25,88. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2096 (N_3).

Synthèse du composé 7

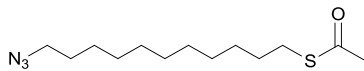


7

Au composé **6** (4,15 g ; 19,45 mmol) sont ajoutés 140 mL de THF et 4,2 mL (12,92 mmol) de chlorométhanesulfonyle. Sous agitation, une solution contenant 7,3 mL (12,55 mmol) de triéthylamine et 10 mL de THF est ajoutée lentement pendant 5 min. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant encore 2 h. Pour détruire l'excès de chlorométhanesulfonyle, 150 mL d'eau à 0°C sont ajoutés. Le mélange est extrait avec 3×150 mL de diéthyle éther. Les phases organiques combinées sont lavées avec 150 mL d'HCl 1M, 150 mL d'eau, 2×150 mL d'une solution saturée de $NaHCO_3$ et 150 mL d'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le composé **7** est obtenu sous forme d'une huile jaune (4,95 g ; 16,99 mmol ; 87%). RMN- 1H (δ en ppm, $CDCl_3$, 400 MHz) : 4,22 (t, 2H, CH_2OS) ; 3,26 (t, 2H, CH_2N_3) ; 3,00 (s, 3H, SO_2CH_3) ; 1,74 (quint, 2H, CH_2CH_2OS) ; 1,59

(quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,21-1,44 (m, 14H, $H_{\text{aliph.}}$). IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2100 (N_3), 1350 ($\text{S}=\text{O}$), 1175 ($\text{S}=\text{O}$).

Synthèse du composé 8



8

Un mélange de **7** (4,55 g ; 15,61 mmol) et de thioacétate de potassium (3,57 g ; 31,23 mmol) est dissout dans 120 mL de MeOH. La solution est agitée et portée à reflux sous argon pendant 3 h. Le milieu réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis l'excès de MeOH est évaporé à l'évaporateur rotatif et 120 mL d'eau à 0°C sont ajoutés. Le mélange est extrait avec 3×120 mL de diéthyle éther. Les phases organiques combinées sont lavées avec 3×120 mL d'eau, séchées sur MgSO_4 , filtrées et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le composé **8** est obtenu sous forme d'une huile jaune (3,01 g ; 11,09 mmol ; 71%). RMN- ^1H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 3,25 (t, 2H, CH_2N_3) ; 2,86 (t, 2H, CH_2S) ; 2,32 (s, 3H, COCH_3) ; 1,57 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 1,21-1,44 (m, 14H, $H_{\text{aliph.}}$). MS (ESI(+)) : 271,9 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 278,9 $[(\text{M}-\text{CH}_3)+\text{Na}]^+$; 244,2 $[(\text{M}-\text{N}_2)+\text{H}]^+$. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2096 (N_3). 1694 ($\text{C}=\text{O}$).

Synthèse du composé 9

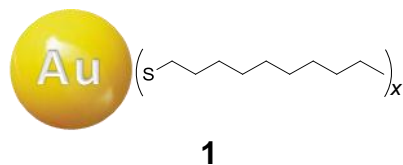


9

Sous argon, le composé **8** (500 mg ; 1,84 mmol) est dissout dans 40 mL de MeOH et 1,8 mL d'HCl concentré sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 5 h. Après l'ajout de 40 mL d'eau, la solution est extraite avec 3×40 mL de diéthyle éther. Les phases organiques combinées sont lavées avec 3×40 mL d'eau, séchées sur MgSO_4 , filtrées et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le composé **9** est obtenu sous forme d'une huile jaune (304 mg ; 1,33 mmol ; 72%). RMN- ^1H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 3,25 (t, 2H, CH_2N_3) ; 2,51 (q, 2H, CH_2S) ; 1,60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 1,21-1,44 (m, 14H, $H_{\text{aliph.}}$). IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2095 (N_3).

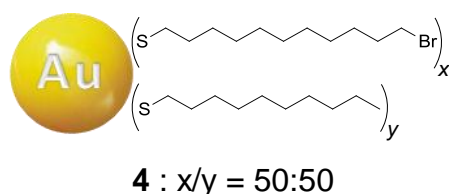
7.3.2 Nanoparticules d'or

Synthèse des AuNPs 1



Une solution de TOAB (1,4 g ; 2,56 mmol) dans 80 mL de toluène est ajoutée à une solution aqueuse (eau mQ, 20 mL) de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (300 mg ; 0,76 mmol). Lorsque la phase organique devient orangée, elle est isolée et 600 μL (2,89 mmol) de décane-thiol sont ajoutés. La solution est agitée vigoureusement pendant 10 min. Du borohydrure de sodium aqueux (345 mg ; 9,12 mmol) dissout juste avant utilisation dans 10 mL d'eau mQ à 0°C est ajouté rapidement. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 h, lavé avec 3×100 mL d'eau et le toluène est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les AuNPs résultantes sont précipitées dans l'EtOH, puis lavées avec une série de solvants (10×100 mL d'EtOH, 10×100 mL d'acétone). Cette opération est effectuée sur membrane filtrante en cellulose régénérée (0,2 μm). Les AuNPs sont récupérées grâce à l'ajout d'un minimum d'heptane qui redissout les particules à travers la membrane. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, les AuNPs **1** sont obtenues sous forme d'un solide brun (186 mg ; rendement massique : 62%). RMN- ^1H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 1,26 (br, $H_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (br, CH_3). TEM : diamètre des particules = $1,5 \pm 0,5$ nm. UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : pourcentage de perte de masse = 23% ; particules thermiquement stables jusqu'à 213°C.

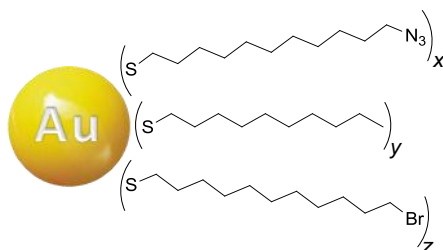
Synthèse des AuNPs 4



Une solution contenant 10 mg/mL de AuNPs **1** dans du toluène est préparée. A cette dernière sont ajoutés 3 équivalents de bromo-ligand **3**. Le mélange est agité sous argon à température ambiante pendant 6 jours et 3 équivalents supplémentaires de bromo-ligand **3** sont ajoutés. Le mélange est agité dans les mêmes conditions pendant encore 7 jours. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et les AuNPs résultantes

dans la synthèse des AuNPs **4**. Les AuNPs bromo-fonctionnalisées **4''** sont recouvertes d'une couche mixte constituée de 80% de bromo- et de 20% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 3,41 (br, CH₂Br) ; 1,86 (br, CH₂CH₂Br) ; 1,28 (br, H_{aliph.}) ; 0,89 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm.

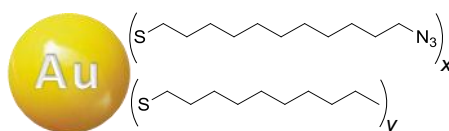
Synthèse des AuNPs **5**, **5'** et **5''**



$$\begin{aligned} \mathbf{5} &: x/y/z = 30:50:20 \\ \mathbf{5}' &: x/y/z = 15:75:10 \\ \mathbf{5}'' &: x/y/z = 70:20:10 \end{aligned}$$

Une solution contenant 10 mg/mL de AuNPs bromo-fonctionnalisées dans du CH₂Cl₂ est préparée. A cette dernière est ajouté un volume égal d'une solution de NaN₃ 0,25 M dans du DMSO. Le mélange est agité sous argon à température ambiante pendant 2 jours, puis de l'eau est ajoutée. La phase organique brune est récupérée, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les AuNPs résultantes sont précipitées dans l'EtOH, puis lavées (20 × 100 mL d'EtOH) sur membrane filtrante en cellulose régénérée (0,2 μ m). Les AuNPs sont récupérées grâce à l'ajout d'un minimum d'une solution d'heptane/acétone (1:1) qui redissout les particules à travers la membrane. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, les AuNPs azido-fonctionnalisées sont obtenues sous forme d'un solide brun (rendement massique : 90%). Les AuNPs **5** sont préparées à partir des AuNPs **4** et présentent la distribution en ligands suivante : 30% d'azido-, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates ; les AuNPs **5'** sont préparées à partir des AuNPs **4'** et présentent la distribution en ligands suivante : 15% d'azido-, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates ; les AuNPs **5''** sont préparées à partir des AuNPs **4''** et présentent la distribution en ligands suivante : 70% d'azido-, 10% de bromo- et 20% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 3,41 (br, CH₂Br) ; 3,26 (br, CH₂N₃) ; 1,86 (br, CH₂CH₂Br) ; 1,28 (br, H_{aliph.}) ; 0,89 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2095 (N₃).

Synthèse des AuNPs 10

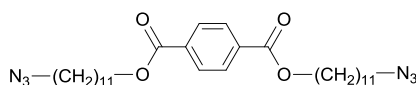


10

Une solution contenant 10 mg/mL de AuNPs **1** dans du toluène est préparée. A cette dernière sont ajoutés 3 équivalents d'azido-ligand **9**. Le mélange est agité sous argon à température ambiante pendant 3 jours. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les AuNPs résultantes sont précipitées dans l'EtOH, puis lavées avec une série de solvants (10 × 100 mL d'EtOH, 10 × 100 mL d'acétone). Cette opération est effectuée sur membrane filtrante en cellulose régénérée (0,2 µm). Les AuNPs sont récupérées, séchées sous vide et obtenues sous forme d'un solide brun (rendement massique : 95%). IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2092 (N_3). TG : température de décomposition = 216°C.

7.3.3 Composés modèles

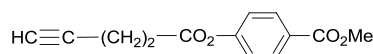
Synthèse du composé 12



12

A une solution contenant le composé **6** (1,00 g ; 4,69 mmol) et de l'acide téréphtalique (389 mg ; 2,34 mmol) dans 50 mL de CH_2Cl_2 sec à 0°C, sont ajoutés du DPTS (690 mg ; 2,34 mmol), de la DCC (1,45 g ; 7,03 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le brut est purifié par CC (CH_2Cl_2). Le composé **12** est obtenu sous forme d'un solide blanc (936 mg ; 1,68 mmol ; 72%). RMN- ^1H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 8,10 (s, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,34 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,26 (t, 4H, CH_2N_3) ; 1,78 (quint, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,59 (quint, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,48-1,29 (m, 28H, $H_{\text{aliph.}}$). IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2096 (N_3), 1676 (C=O).

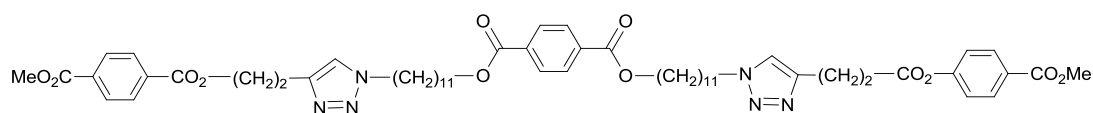
Synthèse du composé 13



13

A une solution contenant du 4-hydroxybenzoate de méthyle (100 mg ; 0,66 mmol) et de l'acide 4-pentynoïque (65 mg ; 0,66 mmol) dans 50 mL de CH₂Cl₂ sec à 0°C, sont ajoutés du DPTS (193 mg ; 0,66 mmol), de la DCC (407 mg ; 1,97 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le brut est purifié par CC (CH₂Cl₂). Le composé **13** est obtenu sous forme d'un solide blanc (103 mg ; 0,44 mmol ; 67%). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,06 (d, 2H, H_{arom.}) ; 7,19 (d, 2H, H_{arom.}) ; 3,89 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 2,83 (t, 2H, CH₂CH₂C≡C) ; 2,62 (td, 2H, CH₂C≡C) 2,09 (t, 1H, HC≡C). RMN-¹³C (δ en ppm, CD₂Cl₂, 100 MHz) : 169,94 ; 166,16 ; 154,35 ; 131,09 ; 128,09 ; 121,73 ; 82,11 ; 69,26 ; 52,16 ; 33,57 ; 14,38.

Synthèse du composé **14**

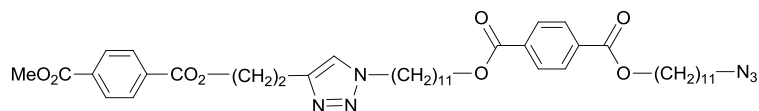


14

Sous argon, un mélange contenant le composé **12** (103 mg ; 0,18 mmol) et le composé **13** (101 mg ; 0,37 mmol) est dissout dans 3 mL de THF. Une solution aqueuse de CuSO₄·5H₂O (45 mg ; 0,18 mmol) est ajoutée. Cette opération est suivie par l'addition d'une solution aqueuse d'ascorbate de sodium (36 mg ; 0,18 mmol). Les quantités d'eau sont ajustées pour obtenir un rapport THF/eau de 1:1. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit. Après l'ajout de 40 mL d'eau, la solution est extraite avec 3 × 40 mL de CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont lavées avec 2 × 40 mL d'eau, 1 × 40 mL d'une solution saturée de NaCl, séchées sur MgSO₄ et filtrées. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le brut est purifié par CC (CH₂Cl₂ : diéthyle éther, 10:1 → 10:2). Le composé **14** est obtenu sous forme d'un solide blanc (140 mg ; 0,14 mmol ; 76%). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,10 (s, 4H, H_{arom.}) ; 8,06 (d, 4H, H_{arom.}) ; 7,40 (s, 2H, H_{triazole}) ; 7,17 (d, 4H, H_{arom.}) ; 4,33 (t, 4H, CH₂N) ; 4,31 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 3,90 (s, 6H, CO₂CH₃) ; 3,13 (t, 4H, CH₂CH₂CO₂) ; 3,01 (td, 4H, CH₂CH₂CO₂) ; 1,88 (quint, 4H, CH₂CH₂N) ; 1,78 (quint, 4H, CH₂CH₂O₂C) ; 1,48-1,29 (m, 28H, H_{aliph.}). RMN-¹³C (δ en ppm, CD₂Cl₂, 100 MHz) : 171,98 ; 166,18 ; 165,81 ; 154,48 ; 145,70 ; 134,42 ; 131,04 ; 129,45 ; 127,95 ; 121,76 ; 121,18 ; 65,62 ; 52,15 ; 50,25 ; 33,89 ; 30,44 ; 29,47 ; 29,55 ; 29,33 ; 29,07 ; 28,68 ; 26,52

; 26,05 ; 20,96. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 1713 (C=O). MS (ESI(+)) : 1021,5 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 1043,5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Lors de la synthèse du composé **14**, le sous-produit mono-triazole **15** est également isolé (16 mg ; 0,02 mmol ; 11%).

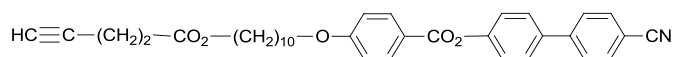


15

RMN-¹H (δ en ppm, CD_2Cl_2 , 400 MHz) : 8,09 (s, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,06 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,39 (s, 1H, H_{triazole}) ; 7,15 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,32 (t, 2H, CH_2N) ; 4,30 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,89 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 3,26 (t, 2H, CH_2N_3) ; 3,12 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 3,01 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,86 (quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) ; 1,77 (quint, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,58 (quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) ; 1,48-1,29 (m, 28H, $H_{\text{aliph.}}$). IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2100 (N_3), 1714 (C=O).

7.3.4 Dendrons

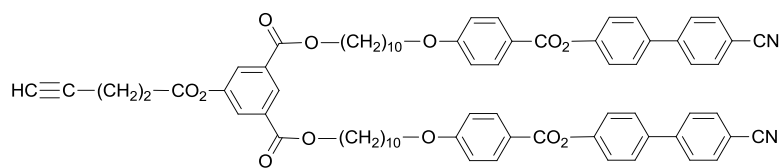
Synthèse du composé 16-G0



16-G0

Le composé **16-G0** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **48**, paragraphe 5.3.1). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 8,16 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,64 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,99 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,11 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 4,06 (t, 2H, CH_2O) ; 2,58-2,48 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 1,98 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,87-1,80 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,68-1,60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,52-1,45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,42-1,33 (m, 10H, $H_{\text{aliph.}}$). RMN-¹³C (δ en ppm, CDCl_3 , 100 MHz) : 172,01 ; 165,00 ; 163,86 ; 151,75 ; 145,05 ; 136,87 ; 132,84 ; 132,81 ; 132,51 ; 128,50 ; 127,85 ; 122,72 ; 121,38 ; 119,03 ; 114,52 ; 111,16 ; 69,11 ; 68,50 ; 65,03 ; 33,56 ; 29,57 ; 29,47 ; 29,24 ; 28,73 ; 26,01 ; 14,56. MS (ESI(+)) : 574,5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Anal. calc. pour $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_5$ (551,67 g/mol) : C 76,20 ; H 6,76 ; N 2,54. Trouvé : C 76,11 ; H 6,73 ; N 2,56.

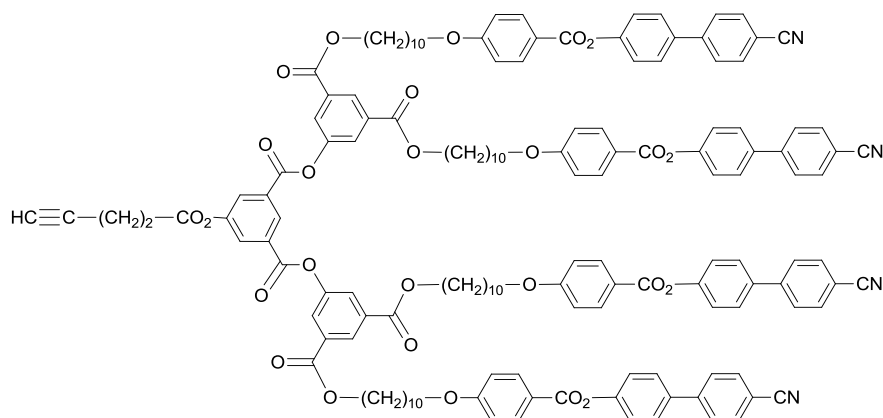
Synthèse du composé 16-G1



16-G1

Le composé **16-G1** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **58**, paragraphe 5.4.1). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 8,57 (t, 1H, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,16 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,95 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,73 et 7,70 (2d, système AB, 8H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,64 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,33 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,98 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,35 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4,05 (t, 4H, CH₂O) ; 2,86 (t, 2H, CH₂CH₂C≡C) ; 2,65 (td, 2H, CH₂C≡C) ; 2,06 (t, 1H, HC≡C) ; 1,86-1,75 (m, 8H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,50-1,35 (m, 24H, $H_{\text{aliph.}}$). RMN-¹³C (δ en ppm, CD₂Cl₂, 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 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₇₃H₇₂N₂O₁₂ (1169,38 g/mol) : C 74,98 ; H 6,21 ; N 2,40. Trouvé : C 74,93 ; H 6,12 ; N 2,37.

Synthèse du composé 16-G2

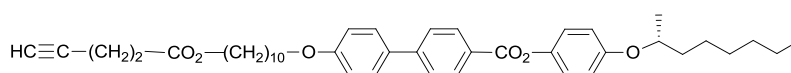


16-G2

Le composé **16-G2** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **25**, paragraphe 3.3.2). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,91 (t, 1H, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,64 (d,

2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,24 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (d, 8, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,10 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,63 (d, 8H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,32 (d, 8H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,97 (d, 8H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,36 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,04 (t, 8H, CH_2O) ; 2,90 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 2,68 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 2,08 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,83-1,78 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,47-1,34 (m, 48H, $H_{\text{aliph.}}$). RMN- ^{13}C (δ en ppm, CD_2Cl_2 , 100 MHz) : 170,06 ; 164,84 ; 164,78 ; 163,85 ; 163,13 ; 151,77 ; 151,24 ; 150,73 ; 144,76 ; 136,78 ; 132,84 ; 132,75 ; 132,27 ; 131,38 ; 129,12 ; 128,71 ; 128,37 ; 128,18 ; 127,74 ; 126,89 ; 122,64 ; 121,36 ; 118,92 ; 114,43 ; 111,13 ; 81,94 ; 69,49 ; 68,53 ; 65,96 ; 33,47 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,40 ; 29,32 ; 29,17 ; 28,71 ; 26,05 ; 26,02 ; 14,36. MS (ESI(+)) : 2426,0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Anal. calc. pour $\text{C}_{149}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_{26}$ (2404,77 g/mol) : C 74,42 ; H 5,95 ; N 2,33. Trouvé : C 74,26 ; H 5,99 ; N 2,31.

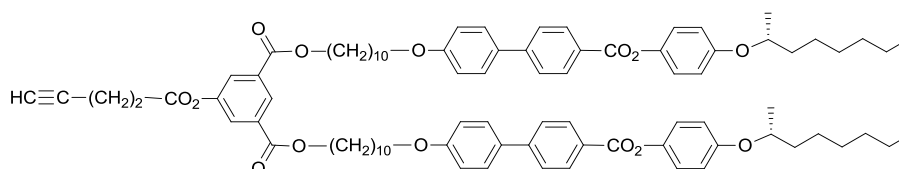
Synthèse du composé 18-G0



18-G0

Le composé **18-G0** a été synthétisé par Kopp. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Kopp²⁴⁹ (composé **85**, paragraphe 5.2.2). RMN- ^1H (δ en ppm, CDCl_3 , 400 MHz) : 8,23 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,69 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,59 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,12 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,01 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,93 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,33 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$) ; 4,11 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,00 (t, 2H, CH_2O) ; 2,58-2,49 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 1,98 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,85-1,25 (m, 29H, $H_{\text{aliph.}}$ et CH_3) ; 0,90 (t, 3H, CH_3). MS (ESI(+)) : 677,4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Anal. calc. pour $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$ (654,89 g/mol) : C 77,03 ; H 8,31 ; O 14,66. Trouvé : C 77,01 ; H 8,25 ; O 14,14.

Synthèse du composé 18-G1

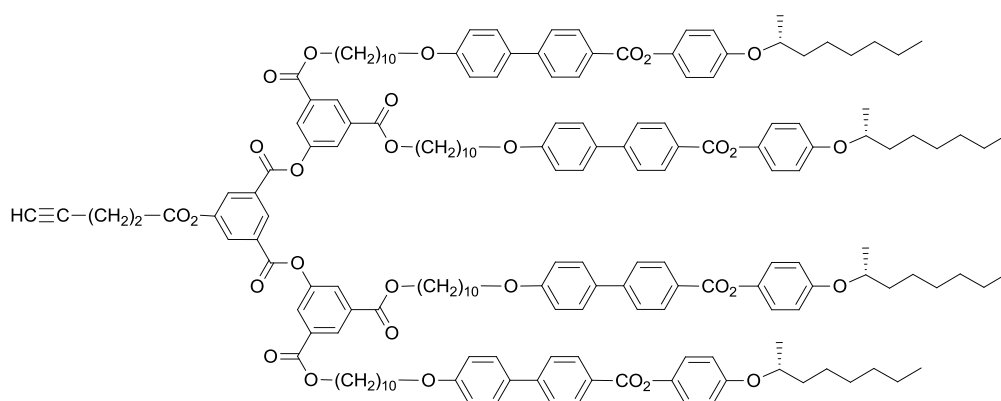


18-G1

Le composé **18-G1** a été synthétisé par Kopp. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Kopp²⁴⁹ (composé **86**,

paragraphe 5.2.2). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 8,57 (t, 1H, *H*_{arom.}); 8,22 (d, 4H, *H*_{arom.}); 7,95 (d, 2H, *H*_{arom.}); 7,68 (d, 4H, *H*_{arom.}); 7,59 (d, 4H, *H*_{arom.}); 7,12 (d, 4H, *H*_{arom.}); 7,00 (d, 4H, *H*_{arom.}); 6,92 (d, 4H, *H*_{arom.}); 4,36-4,31 (m, 6H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,01 (t, 4H, CH₂O); 2,86 (t, 2H, CH₂CH₂C≡C); 2,65 (td, 2H, CH₂C≡C); 2,06 (t, 1H, HC≡C); 1,85-1,25 (m, 58H, *H*_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 6H, CH₃). MS (MALDI(+)) : 1397,8 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₈₇H₁₀₆O₁₄ (1375,79 g/mol) : C 75,95 ; H 7,77 ; O 16,28. Trouvé : C 75,92 ; H 7,80 ; O 16,28.

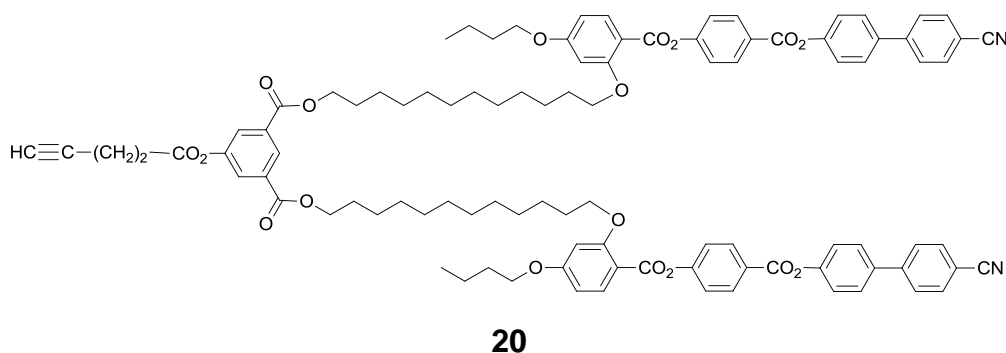
Synthèse du composé 18-G2



18-G2

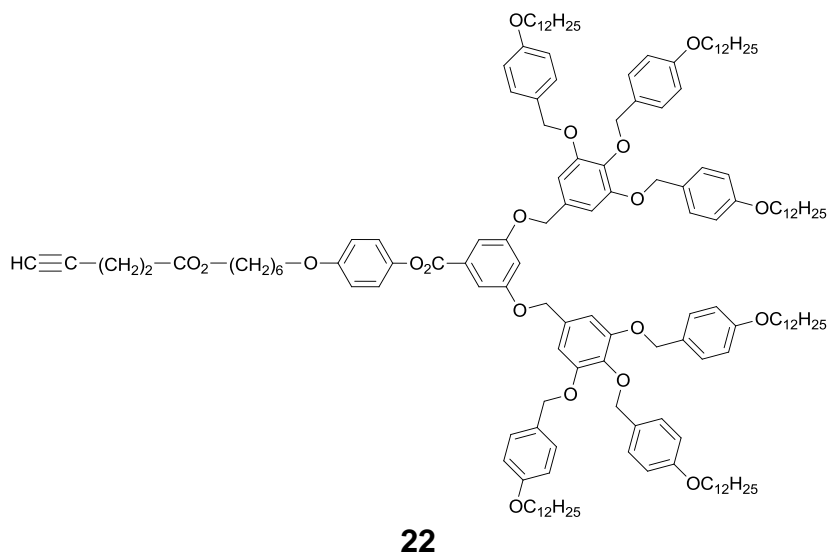
Le composé **18-G2** a été synthétisé par Kopp. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Kopp²⁴⁹ (composé **87**, paragraphe 5.2.2). RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 8,91 (t, 1H, *H*_{arom.}); 8,64 (t, 2H, *H*_{arom.}); 8,24 (d, 2H, *H*_{arom.}); 8,22 (d, 8H, *H*_{arom.}); 8,10 (d, 4H, *H*_{arom.}); 7,67 (d, 8H, *H*_{arom.}); 7,58 (d, 8H, *H*_{arom.}); 7,12 (d, 8H, *H*_{arom.}); 6,99 (d, 8H, *H*_{arom.}); 6,92 (d, 8H, *H*_{arom.}); 4,38-4,30 (m, 12H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,00 (t, 8H, CH₂O); 2,90 (t, 2H, CH₂CH₂C≡C); 2,67 (td, 2H, CH₂C≡C); 2,08 (t, 1H, HC≡C); 1,85-1,25 (m, 116H, *H*_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 12H, CH₃). MS (MALDI(+)) : 2840,5 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₁₇₇H₂₁₀O₃₀ (2817,59 g/mol) : C 75,45 ; H 7,51 ; O 17,04. Trouvé : C 75,45 ; H 7,61 ; O 16,98.

Synthèse du composé 20



Le composé **20** a été synthétisé par Vuong. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron seront décrites dans la thèse de Vuong.²⁵⁰ RMN-¹H (δ en ppm, CDCl₃, 400 MHz) : 8,53 (t, 1H, *H*_{arom.}) ; 8,27 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 8,04 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 7,93 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 7,74 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,69 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,65 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,37 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,34 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 6,54 (td, 4H, *H*_{arom.}) ; 4,31 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4,03 (t, 8H, CH₂O) ; 2,84 (t, 2H, CH₂CH₂C≡C) ; 2,63 (td, 2H, CH₂C≡C) ; 2,05 (t, 1H, HC≡C) ; 1,88-1,71 (m, 12H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,50-1,25 (m, 36H, *H*_{aliph.}) ; 1,00 (t, 6H, CH₃). MS (ESI(+)) : 1632,6 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₉₉H₁₀₄N₂O₁₈ (1609,89 g/mol) : C 73,86 ; H 6,51 ; N 1,74. Trouvé : C 73,65 ; H 6,47 ; N 1,80.

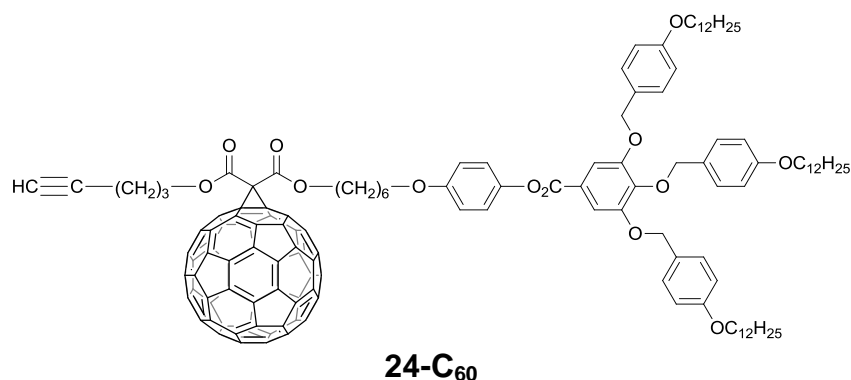
Synthèse du composé 22



Le composé **22** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **16**, paragraphe 3.3.1). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 7,45 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 7,34 (d, 8H, *H*_{arom.}) ; 7,25 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,13 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 6,94 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 6,90 (d, 8H,

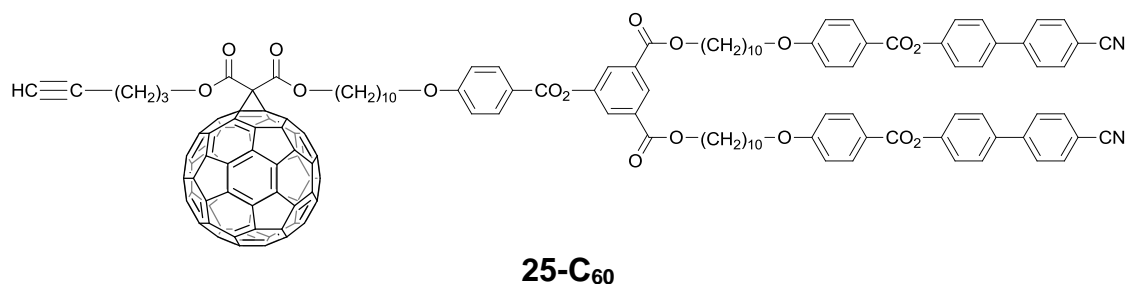
$H_{\text{arom.}}$) ; 6,89 (t, 1H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,79 (s, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 5,05 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 5,02 (s, 8H, OCH_2Ar) ; 4,91 (s, 4H, OCH_2Ar) ; 4,12 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,00-3,92 (m, 14H, OCH_2CH_2) ; 2,57-2,46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 2,02 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,84-1,75 (m, 14H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,50-1,29 (m, 114H, $H_{\text{aliph.}}$) ; 0,90 (t, 18H, CH_3). MS (ESI(+)) : 2366,6 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$. Anal. calc. pour $\text{C}_{152}\text{H}_{218}\text{O}_{19}$ (2349,35 g/mol) : C 77,71 ; H 9,35. Trouvé : C 77,52 ; H 9,36.

Synthèse du composé 24-C₆₀



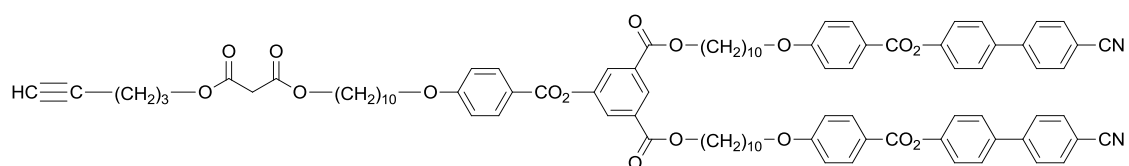
Le composé **24-C₆₀** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **100**, chapitre 8.3). RMN-¹H (δ en ppm, CD_2Cl_2 , 400 MHz) : 7,50 (s, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,36 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,24 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,08 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,92 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,91 (d, 4H, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,76 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$) ; 5,07 (s, 4H, CH_2OAr) ; 5,01 (s, 2H, CH_2OAr) ; 4,59 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 3,99 (t, 2H, CH_2OAr) ; 3,97 (t, 4H, CH_2O) ; 3,92 (t, 2H, CH_2O) ; 2,43 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 2,08 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 2,07 (quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) ; 1,94-1,73 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,59-1,27 (m, 58H, $H_{\text{aliph.}}$) ; 0,88 (t, 9H, CH_3). MS (ESI(+)) : 2078,7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 2094,70 $[\text{M}+\text{K}]^+$. Anal. calc. pour $\text{C}_{84}\text{H}_{120}\text{O}_{13}$ (1337,84 g/mol) : C 84,10 ; H 5,78. Trouvé : C 83,81 ; H 5,81.

Synthèse du composé 25-C₆₀



Le composé **25-C₆₀** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **102**, chapitre 8.3). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,55 (t, 1H, *H*_{arom.}) ; 8,13 (d, 6H, *H*_{arom.}) ; 8,04 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 7,76 et 7,72 (2d, système AB, 8H, *H*_{arom.}) ; 7,68 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,32 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 6,99 (d, 6H, *H*_{arom.}) ; 4,59 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,49 (t, 2H, CH₂O₂C) ; 4,34 (t, 4H, CH₂O₂C_{Ar}) ; 4,04 (t, 6H, CH₂O_{Ar}) ; 2,41 (td, CH₂C≡C) ; 2,07 (t, 1H, HC≡C) ; 2,06 (quint, 2H, CH₂CH₂C≡C) ; 1,86-1,75 (m, 12H, CH₂CH₂O) ; 1,51-1,29 (m, 36H, *H*_{aliph.}). MS (ESI(+)) : 2258,7 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₁₅₃H₉₈N₂O₁₇ (2234,69 g/mol) : C 82,17 ; H 4,42 ; N 1,25 Trouvé : C 81,92 ; H 4,49 ; N 1,30.

Synthèse du composé 25-mal

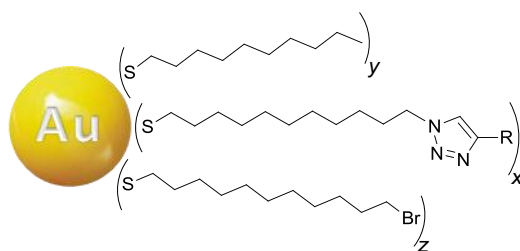


25-mal

Le composé **25-mal** a été synthétisé par Guerra. Toutes les informations concernant la préparation de ce dendron sont décrites dans la thèse de Guerra²⁴⁸ (composé **111**, chapitre 8.3). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,55 (t, 1H, *H*_{arom.}) ; 8,14 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 8,13 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 8,04 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 7,75 et 7,73 (2d, système AB, 8H, *H*_{arom.}) ; 7,67 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,33 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,00 (d, 2H, *H*_{arom.}) ; 6,99 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 4,34 (t, 4H, CH₂O₂C_{Ar}) ; 4,22 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 4,11 (t, 2H, CH₂O₂C) ; 4,05 (t, 2H, CH₂O_{Ar}) ; 4,04 (t, 4H, CH₂O_{Ar}) ; 3,35 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 2,28 (td, 2H, CH₂C≡C) ; 2,01 (t, 1H, HC≡C) ; 1,86 (quint, 2H, CH₂CH₂C≡C) ; 1,82-1,75 (m, 10H, CH₂CH₂O) ; 1,49-1,32 (m, 36H, *H*_{aliph.}). MS (ESI(+)) : 1540,7 [M+Na]⁺. Anal. calc. pour C₉₃H₁₀₀N₂O₁₇ (1516,70 g/mol) : C 73,59 ; H 6,64 ; N 1,85. Trouvé : C 73,78 ; H 6,64 ; N 1,87.

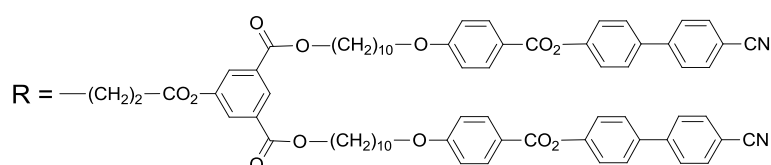
7.3.5 Nanoparticules d'or dendronisées

Procédure générale de greffage



Une solution contenant 10 mg/mL de AuNPs azido-fonctionnalisées dans du THF est préparée. A cette dernière sont ajoutés 3 équivalents de dendron acétylénique. Le mélange est agité sous argon et refroidi à 0°C. Une solution aqueuse de CuSO₄·5H₂O (6 équivalents) est ajoutée. Cette opération est suivie par l'addition goutte-à-goutte d'une solution aqueuse d'ascorbate de sodium (12 équivalents). La quantité d'eau est ajustée pour obtenir un rapport THF/eau de 4:1. Le mélange est ensuite agité sous argon à 30°C pendant 3 jours. Le THF est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les AuNPs résultantes sont dissoutes dans un minimum de CH₂Cl₂, puis une solution aqueuse de NH₃ 1M est ajoutée. Le mélange est agité pendant 10 min afin d'éliminer le cuivre(II) potentiellement encapsulé par les AuNPs. La phase organique est isolée, lavée (3 × eau), séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Pour éliminer l'excès d'alcyne libre, les AuNPs sont purifiées par ultrafiltration (15 × 50 mL de CH₂Cl₂). Les AuNPs sont redissoutes dans un minimum de CH₂Cl₂ et récupérées du système d'ultrafiltration. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, les AuNPs décorées de dendrons sont obtenues sous forme d'un solide brun (rendement massique : environ 85%, pour les réactions mettant en jeu un dendron de première ou de deuxième génération).

Synthèse des AuNPs 17-G1, 17'-G1 et 17''-G1



Les AuNPs 17-G1, 17'-G1 et 17''-G1 sont préparées à partir du dendron 16-G1 et des AuNPs 5, 5' et 5'', respectivement, selon la procédure générale de greffage. La

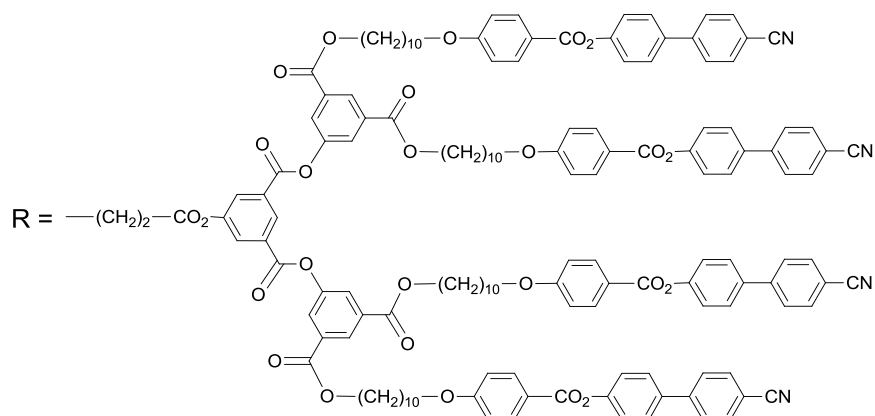
distribution en ligands de chacune de ces particules est la suivante : a) AuNPs **17-G1** : 30% d'unités dendritiques, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates ; b) AuNPs **17'-G1** : 15% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates ; c) AuNPs **17''-G1** : 70% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 20% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H).

Données analytiques des AuNPs 17-G1. RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,49 (br, *H*_{arom.}) ; 8,11 (br, *H*_{arom.}) ; 7,90 (br, *H*_{arom.}) ; 7,67 (br, *H*_{arom.}) ; 7,30 (br, *H*_{arom.}) ; 6,97 (br, *H*_{arom.}) ; 4,30 (br, CH₂O₂C et CH₂N_{triazole}) ; 4,02 (br, CH₂O) ; 3,41 (br, CH₂Br) ; 3,09 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 3,02 (br, CH₂C_{triazole}) ; 1,77 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,32 (br, *H*_{aliph.}) ; 0,89 (br, CH₃). TEM : diamètre des particules = 1,6 ± 0,6 nm. UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 255°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2227 (C≡N), 1728 (C=O).

Données analytiques des AuNPs 17'-G1. RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,50 (br, *H*_{arom.}) ; 8,12 (br, *H*_{arom.}) ; 7,93 (br, *H*_{arom.}) ; 7,68 (br, *H*_{arom.}) ; 7,32 (br, *H*_{arom.}) ; 6,98 (br, *H*_{arom.}) ; 4,31 (br, CH₂O₂C et CH₂N_{triazole}) ; 4,04 (br, CH₂O) ; 3,42 (br, CH₂Br) ; 3,12 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 3,03 (br, CH₂C_{triazole}) ; 1,79 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,31 (br, *H*_{aliph.}) ; 0,90 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 214°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2227 (C≡N), 1729 (C=O).

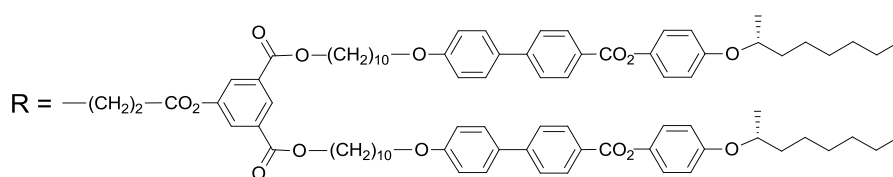
Données analytiques des AuNPs 17''-G1. RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,45 (br, *H*_{arom.}) ; 8,08 (br, *H*_{arom.}) ; 7,89 (br, *H*_{arom.}) ; 7,67 (br, *H*_{arom.}) ; 7,28 (br, *H*_{arom.}) ; 6,93 (br, *H*_{arom.}) ; 4,28 (br, CH₂O₂C et CH₂N_{triazole}) ; 3,99 (br, CH₂O) ; 3,36 (br, CH₂Br) ; 3,03 (br, CH₂CH₂C_{triazole} et CH₂C_{triazole}) ; 1,76 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,35 (br, *H*_{aliph.}) ; 0,88 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 291°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2225 (C≡N), 1725 (C=O).

Synthèse des AuNPs 17-G2



Les AuNPs **17-G2** sont préparées à partir des AuNPs **5** et du dendron **16-G2** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 10% d'unités dendritiques, 20% d'azido-, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,85 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,58 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,09 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,68 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,28 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,94 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,32 (br, CH₂N_{triazole}) ; 4,26 (br, CH₂O₂C) ; 3,98 (br, CH₂O) ; 3,41 (br, CH₂Br) ; 3,26 (br, CH₂N₃) ; 3,07 (br, CH₂CH₂C_{triazole} et CH₂C_{triazole}) ; 1,75 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,30 (br, $H_{\text{aliph.}}$) ; 0,89 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 366°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2225 (C≡N), 2095 (N₃), 1725 (C=O).

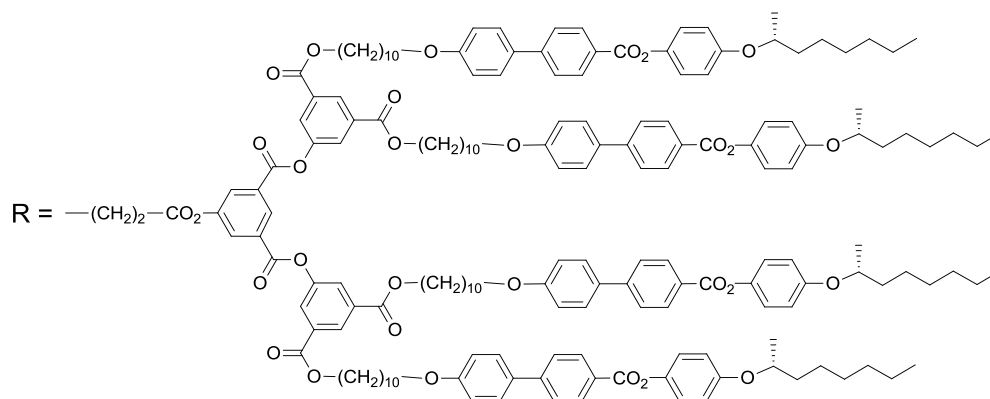
Synthèse des AuNPs 19-G1



Les AuNPs **19-G1** sont préparées à partir des AuNPs **5** et du dendron **18-G1** selon la procédure générale de greffage mais à l'abri de la lumière. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 30% d'unités dendritiques, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,45 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,89 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,64 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,55 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,07 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,27 (br, OCH(CH₃)CH₂, CH₂O₂C et CH₂N_{triazole}) ; 3,93 (br, CH₂O) ; 3,40 (br, CH₂Br) ; 3,09 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 3,00 (br,

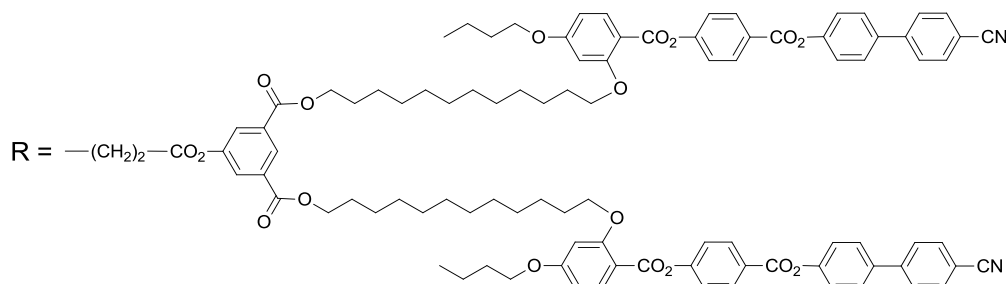
$\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$) ; 1,73 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,28 (br, $H_{\text{aliph.}}$ et CH_3) ; 0,88 (br, CH_3). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 331°C. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 1733 (C=O).

Synthèse des AuNPs 19-G2



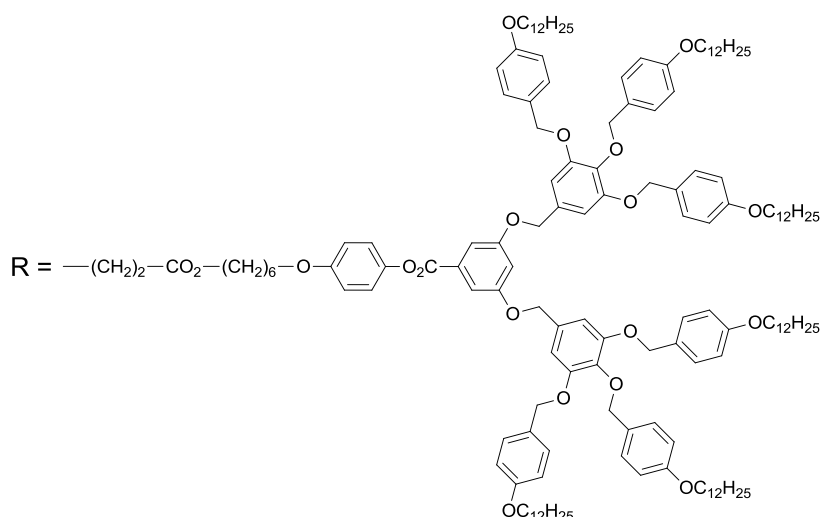
Les AuNPs **19-G2** sont préparées à partir des AuNPs **5** et du dendron **18-G2** selon la procédure générale de greffage mais à l'abri de la lumière. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 10% d'unités dendritiques, 20% d'azido-, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD_2Cl_2 , 400 MHz) : 8,86 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,54 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,14 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,02 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,60 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,54 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,07 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,90 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,30 (br, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ et $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 3,91 (br, CH_2O) ; 3,38 (br, CH_2Br) ; 3,23 (br, CH_2N_3) ; 3,09 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$ et $\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$) ; 1,72 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,28 (br, $H_{\text{aliph.}}$ et CH_3) ; 0,87 (br, CH_3). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 253°C. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2102 (N_3), 1724 (C=O).

Synthèse des AuNPs 21



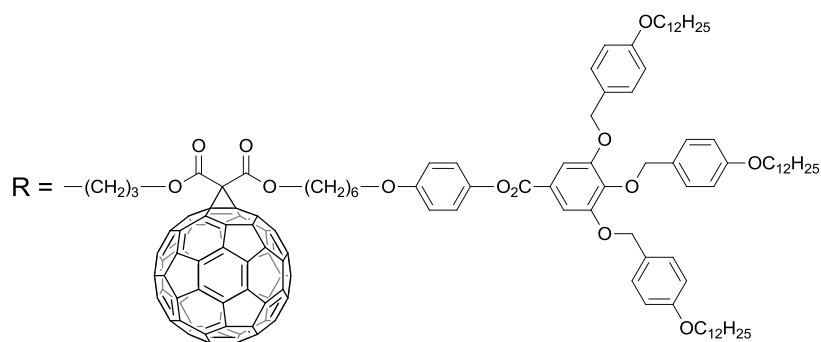
Les AuNPs **21** sont préparées à partir des AuNPs **5** et du dendron **20** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 30% d'unités dendritiques, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,43 (br, *H*_{arom.}) ; 8,22 (br, *H*_{arom.}) ; 7,97 (br, *H*_{arom.}) ; 7,87 (br, *H*_{arom.}) ; 7,68 (d, 4H, *H*_{arom.}) ; 7,33 (br, *H*_{arom.}) ; 6,51 (br, *H*_{arom.}) ; 4,25 (br, CH₂O₂C et CH₂N_{triazole}) ; 4,01 (br, CH₂O) ; 3,38 (br, CH₂Br) ; 3,09 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 3,01 (br, CH₂C_{triazole}) ; 1,76 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,24 (br, *H*_{aliph.}) ; 0,96 (br, CH₃) ; 0,88 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 277°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 2227 (C≡N), 1725 (C=O).

Synthèse des AuNPs **23**



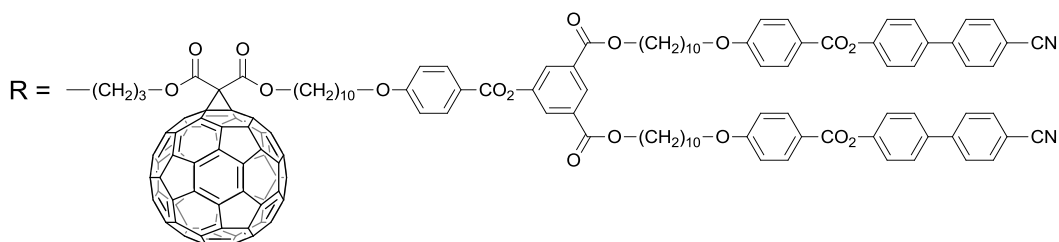
Les AuNPs **23** sont préparées à partir des AuNPs **5** et du dendron **22** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 30% d'unités dendritiques, 20% de bromo- et 50% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 7,38 (br, *H*_{arom.}) ; 7,20 (br, *H*_{arom.}) ; 6,81 (br, *H*_{arom.}) ; 6,71 (br, *H*_{arom.}) ; 4,83 (br, OCH₂Ar) ; 4,26 (br, CH₂N_{triazole}) ; 4,06 (br, CH₂O₂C) ; 3,86 (br, OCH₂CH₂) ; 3,39 (br, CH₂Br) ; 2,97 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 2,69 (br, CH₂C_{triazole}) ; 1,72 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O) ; 1,26 (br, *H*_{aliph.}) ; 0,87 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 302°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 1737 (C=O).

Synthèse des AuNPs 26-C₆₀



Les AuNPs **26-C₆₀** sont préparées à partir des AuNPs **5'** et du dendron **25-C₆₀** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 15% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 7,50 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,34 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,21 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,07 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,89 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,73 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 5,04 (br, CH₂OAr) ; 4,98 (br, CH₂OAr) ; 4,56-4,16 (br, CH₂O₂C, CO₂CH₂ et CH₂N_{triazole}) ; 3,93 (br, CH₂OAr et CH₂O) ; 3,61 (br, CH₂C_{triazole}) ; 2,30 (br, CH₂CH₂C_{triazole}) ; 3,41 (br, CH₂Br) ; 1,75 (br, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂O) ; 1,26 (br, $H_{\text{aliph.}}$) ; 0,87 (br, CH₃). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 191°C. IR (ν en cm⁻¹, KBr): 1734 (C=O).

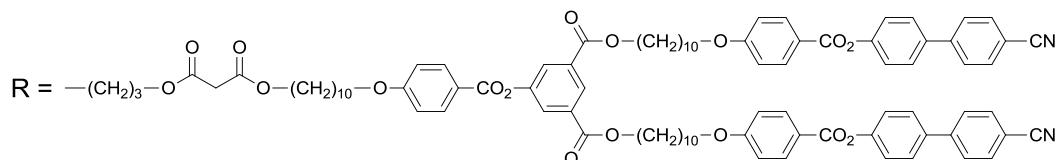
Synthèse des AuNPs 27-C₆₀



Les AuNPs **27-C₆₀** sont préparées à partir des AuNPs **5'** et du dendron **26-C₆₀** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 15% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN-¹H). RMN-¹H (δ en ppm, CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,53 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,10 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,03 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,71 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,67 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,65 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,30 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,96 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,50 (br, CO₂CH₂ et CH₂O₂C) ; 4,32 (br, CH₂O₂CAr et CH₂N_{triazole}) ; 4,01 (br, CH₂OAr) ; 3,58 (br, CH₂C_{triazole}) ; 2,31 (br,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$; 3,41 (br, CH_2Br) ; 1,77 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,33 (br, $H_{\text{aliph.}}$), 0,88 (br, CH_3). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 224°C. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1726 ($\text{C}=\text{O}$).

Synthèse des AuNPs 27-mal



Les AuNPs **27-mal** sont préparées à partir des AuNPs **5'** et du dendron **26-mal** selon la procédure générale de greffage. La distribution en ligands de ces particules est la suivante : 15% d'unités dendritiques, 10% de bromo- et 75% d'alcane-thiolates (pourcentages calculés à partir des RMN- ^1H). RMN- ^1H (δ en ppm, CD_2Cl_2 , 400 MHz) : 8,52 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,10 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 8,02 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,71 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,64 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 7,29 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 6,95 (br, $H_{\text{arom.}}$) ; 4,31 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ et $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$) ; 4,15 (br, CO_2CH_2) ; 4,08 (br, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,00 (br, CH_2OAr) ; 3,39 (br, CH_2Br) ; 3,35 (br, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 2,74 (br, $\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$) ; 2,00 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{triazole}}$) ; 1,76 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,32 (br, $H_{\text{aliph.}}$), 0,88 (br, CH_3). UV-Vis : faible bande plasmonique à 520 nm. TG : température de décomposition = 245°C. IR (ν en cm^{-1} , KBr): 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1728 ($\text{C}=\text{O}$).

8

Références

1. C. L. Brown, G. Bushell, M. W. Whitehouse, D. Agrawal, S. Tupe, K. Paknikar et E. R. Tiekink, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 245-250.
2. Z. Huaizhi et N. Yuantao, *Gold Bull.*, 2001, **34**, 24-29.
3. M. Gielen et E. R. T. Tiekink, *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*, John Wiley & Sons, Chichester, 2005.
4. M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
5. H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press, San Diego, 2000.
6. C. P. Poole Jr. et F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
7. S. Haslbeck, K. P. Martinek, L. Stievano et F. Wagner, *Hyperfine Interac.*, 2005, **165**, 89-94.
8. A. Ruivo, C. Gomes, A. Lima, M. L. Botelho, R. Melo, A. Belchior et A. Pires de Matos, *J. Cult. Herit.*, 2008, **9**, e134-e137.
9. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax et C. Higgitt, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 270-277.
10. C. A. Foss Jr. et D. L. Feldheim, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002.
11. A. S. Barnard et L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, 1544-1553.
12. Y. Yamamoto et H. Hori, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2006, **12**, 23-32.
13. I. Garzón, K. Michaelian, M. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal et J. Soler, *Phys Rev. Lett.*, 1998, **81**, 1600-1603.
14. C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens et R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 1873-1876.
15. U. Kreibitz et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
16. G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
17. E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 583-592.
18. M. C. Daniel et D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293-346.
19. M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1857, **147**, 145-181.
20. R. Zsigmondy et J. Alexander, *Colloids and the Ultramicroscope*, John Wiley & Sons, New York, 1909.
21. T. Svedberg, *The Formation of Colloids*, D. Van Nostrand Company, New York, 1921.
22. *All Nobel Prizes in Chemistry*, Nobelprize.org, [En ligne], Page consultée le 03 novembre 2011, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/.
23. G. Mie, *Annal. Phys.*, 1908, **330**, 377-445.
24. S. Eustis et M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 209-217.
25. J. Turkevich, P. C. Stevenson et J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55-75.
26. G. Frens, *Nature Physical Science*, 1973, **241**, 20-22.
27. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara et C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3559-3568.
28. P. E. Laibinis, R. G. Nuzzo et G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5097-5105.
29. R. G. Nuzzo, L. H. Dubois et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 558-569.
30. C. A. Widrig, C. Chung et M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **310**, 335-359.
31. Y. Li, J. Huang, R. T. McIver et J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2428-2432.
32. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin et R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801-802.
33. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans et R. W. Murray, *Langmuir*, 1998, **14**, 17-30.
34. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin et C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1655-1656.
35. M. J. Hostetler, A. C. Templeton et R. W. Murray, *Langmuir*, 1999, **15**, 3782-3789.
36. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2028-2045.
37. S.-Y. Lin, S.-W. Liu, C.-M. Lin et C. Chen, *Anal. Chem.*, 2001, **74**, 330-335.

38. Y. J. Kim, R. C. Johnson et J. T. Hupp, *Nano Letters*, 2001, **1**, 165-167.
39. S. O. Obare, R. E. Hollowell et C. J. Murphy, *Langmuir*, 2002, **18**, 10407-10410.
40. J. Liu et Y. Lu, *Org. Biomol. Chem.*, 2006, **4**, 3435-3441.
41. J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin et R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1959-1964.
42. R. A. Reynolds, C. A. Mirkin et R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3795-3796.
43. J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger et G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4640-4650.
44. T. A. Taton, R. C. Mucic, C. A. Mirkin et R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6305-6306.
45. C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2258-2272.
46. N. T. K. Thanh et Z. Rosenzweig, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 1624-1628.
47. R. Jin, G. Wu, Z. Li, C. A. Mirkin et G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1643-1654.
48. J. Liu et Y. Lu, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1627-1632.
49. J. Zheng, C. Zhang et R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 077402.
50. Z. Liu, L. Peng et K. Yao, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 2362-2365.
51. Y. Bao, C. Zhong, D. M. Vu, J. P. Temirov, R. B. Dyer et J. S. Martinez, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 12194-12198.
52. Z. Wang, W. Cai et J. Sui, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2012-2015.
53. K. G. Thomas et P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 888-898.
54. J. Lakowicz, C. Geddes, I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, K. Aslan, J. Lukomska, E. Matveeva, J. Zhang, R. Badugu et J. Huang, *J. Fluoresc.*, 2004, **14**, 425-441.
55. C. D. Geddes, *Metal-Enhanced Fluorescence*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2010.
56. M. De, P. S. Ghosh et V. M. Rotello, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4225-4241.
57. W. R. Glomm, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2005, **26**, 389-414.
58. Y. Cheng, A. C. Samia, J. D. Meyers, I. Panagopoulos, B. Fei et C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10643-10647.
59. I. Willner et E. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6042-6108.
60. P. K. Jain, X. Huang et I. H. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1578-1586.
61. E. Boisselier et D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1759-1782.
62. D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel et C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3280-3294.
63. N. Lewinski, V. Colvin et R. Drezek, *Small*, 2008, **4**, 26-49.
64. C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith et S. C. Baxter, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1721-1730.
65. D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
66. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
67. S. Singh et D. A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific, New Jersey, 2002.
68. L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, Dordrecht, 2011.
69. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess et V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
70. T. J. Slukin, D. A. Dunmur et H. Stegemeyer, *Crystals That Flow: Classic Papers From the History of Liquid Crystals* Taylor & Francis London, 2004.
71. P. Oswald et P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated By Experiments* Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
72. R. Virchow, *Virchow's Arch. Pathol. Anat. Physiol. Klin. Med.*, 1854, **6**, 562-572.
73. C. Mettenheimer, *Correspondenz-Blatt des Vereins für gemeinschaftliche Arbeiten zur Förderung der wissenschaftlichen Heilkunde*, 1857, **24**, 331-332.
74. J. Planer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1861, **118**, 25-27.
75. G. Valentin, *Die Untersuchung der Pflanzen- und der Thiergewebe in polarisirtem Lichte* W. Engelmann, Leipzig, 1861.
76. W. Loebisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1872, **5**, 510-514.
77. R. Rayman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1887, **47**, 898-899.
78. F. Reinitzer, *Liquid Crystals*, 1989, **5**, 7-18.
79. O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462-472.
80. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421-441.
81. D. Pauluth et K. Tarumi, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1219-1227.
82. H. Kawamoto, *Proc. of IEEE*, 2002, **90**, 460-500.
83. J. A. Castellano, *Liquid gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Scientific, Singapore 2005.
84. G. H. Heilmeier, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1976, **ED-23**, 780-785.
85. *Quarterly Global TV Shipment and Forecast Report*, DisplaySearch.com, [En ligne], Page consultée le 05 décembre 2011, <http://www.displaysearch.com/>.
86. D. Tanner, J. A. Fitzgerald et B. R. Philips, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, **28**, 649-654.
87. *DuPont™ Kevlar® - Uses & Applications*, DuPont.com, [En ligne], Page consultée le 05 décembre 2011, http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/uses_apps/index.html.
88. C. H. Legge, F. J. Davis et G. R. Mitchell, *J. Phys. II France*, 1991, **1**, 1253-1261.

89. R. A. Potyrailo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 702-723.
90. R. Zentel et M. Brehmer, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 598-599.
91. P. Palffy-Muhoray, *Phys. Today*, 2007, **60**, 54-60.
92. Consumer Products, AlphaMicron.com, [En ligne], Page consultée le 05 décembre 2011, http://www.alphamicron.com/consumer/what_is_etint.html.
93. S. L. Helfinstine, O. D. Lavrentovich et C. J. Woolverton, *Lett. Appl. Microbiol.*, 2006, **43**, 27-32.
94. R. N. Eidenschink et A. M. Häger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **304**, 513-517.
95. Y. Roichman, V. Wong et D. G. Grier, *Phys. Rev. E*, 2007, **75**, 011407.
96. T. Ikeda et O. Tsutsumi, *Science*, 1995, **268**, 1873-1875.
97. A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda et N. Tamai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7791-7796.
98. T. Yamamoto, A. Ohashi, S. Yoneyama, M. Hasegawa, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono et T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2308-2313.
99. M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray et M. Shelley, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 307-310.
100. I. W. Hamley, *Soft Matter*, 2010, **6**, 1863-1871.
101. M.-P. Pileni, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 685-693.
102. M. Brust, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 364-365.
103. F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R. E. Benfield, C. Amiens et B. Chaudret, *Faraday Discuss.*, 2004, **125**, 265-278.
104. J. Cheon, J.-I. Park, J.-S. Choi, Y. W. Jun, S. Kim, M. G. Kim, Y. M. Kim et Y. J. Kim, *PNAS*, 2006, **103**, 3023-3027.
105. M.-P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 3358-3371.
106. M.-P. Pileni, Y. Lalatonne, D. Ingert, I. Lisiacki et A. Courty, *Faraday Discuss.*, 2004, **125**, 251-264.
107. M.-P. Pileni, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1799-1809.
108. C. Novembre, D. Guérin, K. Lmimouni, C. Gamrat et D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 103314-103316.
109. P. Zijlstra, J. W. M. Chon et M. Gu, *Nature*, 2009, **459**, 410-413.
110. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser, *Science*, 2000, **287**, 1989-1992.
111. J.-S. Lee, Y.-M. Kim, J.-H. Kwon, H. Shin, B.-H. Sohn et J. Lee, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 178-183.
112. W. L. Leong, P. S. Lee, S. G. Mhaisalkar, T. P. Chen et A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 042906-042903.
113. J. Shi, S. Gider, K. Babcock et D. D. Awschalom, *Science*, 1996, **271**, 937-941.
114. A. Rizzo, C. Nobile, M. Mazzeo, M. De Giorgi, A. Fiore, L. Carbone, R. Cingolani, L. Manna et G. Gigli, *ACS Nano*, 2009, **3**, 1506-1512.
115. S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha et H. A. Atwater, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1501-1505.
116. A. Zabet-Khosousi et A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4072-4124.
117. D. S. Citrin, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1561-1565.
118. M. L. Brongersma, J. W. Hartman et H. A. Atwater, *Phys Rev. B*, 2000, **62**, R16356-R16359.
119. D. Greshnykh, A. Frömsdorf, H. Weller et C. Klinke, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 473-478.
120. C. Rockstuhl et T. Scharf, *J. Microsc.*, 2008, **229**, 281-286.
121. V. Yannopapas et E. Paspalakis, *J. Opt.*, 2010, **12**, 104017.
122. C. Helgert, C. Rockstuhl, C. Etrich, E.-B. Kley, A. Tünnermann, F. Lederer et T. Pertsch, *Appl. Phys. A*, 2011, **103**, 591-595.
123. J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal et X. Zhang, *Nature*, 2008, **455**, 376-380.
124. S. Mühlig, C. Rockstuhl, V. Yannopapas, T. Bürgi, N. Shalkevich et F. Lederer, *Opt. Express*, 2011, **19**, 9607-9616.
125. J. Petschulat, J. Yang, C. Menzel, C. Rockstuhl, A. Chipouline, P. Lalanne, A. Tünnermann, F. Lederer et T. Pertsch, *Opt. Express*, 2010, **14**, 14454-14466.
126. C. Menzel, T. Paul, C. Rockstuhl, T. Pertsch, S. Tretyakov et F. Lederer, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 035320.
127. T. J. Cui, D. R. Smith et R. Lui, *Metamaterials: Theory, Design, and Applications*, Springer, New York, 2010.
128. R. Marqués, F. Martín et M. Sorolla, *Metamaterials with Negative Parameters: Theory, Design and Microwave Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008.
129. D. R. Smith, J. B. Pendry et M. C. K. Wiltshire, *Science*, 2004, **305**, 788-792.
130. A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev et J. Petrovic, *Nature*, 2005, **438**, 335-338.
131. V. M. Shalaev, *Nat. Photon.*, 2007, **1**, 41-48.
132. S. Mühlig, M. Farhat, C. Rockstuhl et F. Lederer, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 195116.
133. D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr et D. K. Smith, *Science*, 2006, **314**, 977-980.
134. G. W. Milton et N.-A. P. Nicorovici, *Proc. R. Soc. A*, 2006, **462**, 3027-3059.
135. J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 3966-3969.
136. C. M. Soukoulis, S. Linden et M. Wegener, *Science*, 2007, **315**, 47-49.
137. D. Melville et R. Blaikie, *Opt. Express*, 2005, **13**, 2127-2134.
138. G. Schmid et U. Simon, *Chem. Commun.*, 2005, 697-710.
139. G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann et T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 179-185.
140. P. Alivisatos, P. F. Barbara, A. W. Castleman, J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Klein, G. L. McLendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp et M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1297-1336.
141. A. N. Shipway, E. Katz et I. Willner, *ChemPhysChem*, 2000, **1**, 18-52.

142. M. Fukuto, R. K. Heilmann, P. S. Pershan, A. Badia et R. B. Lennox, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3446-3459.
143. R. Shenhar, T. B. Norsten et V. M. Rotello, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 657-669.
144. R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter et M. J. Natan, *Science*, 1995, **267**, 1629-1632.
145. S.-W. Chung, D. S. Ginger, M. W. Morales, Z. Zhang, V. Chandrasekhar, M. A. Ratner et C. A. Mirkin, *Small*, 2005, **1**, 64-69.
146. M. K. Corbierre, J. Beerens, J. Beauvais et R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2628-2631.
147. E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray et S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3620-3637.
148. E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien et C. B. Murray, *Nature*, 2006, **439**, 55-59.
149. T. Hegmann, H. Qi et V. M. Marx, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2007, **17**, 483-508.
150. J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S. E. Lee et E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754-5787.
151. P. S. Kumar, S. K. Pal, S. Kumar et V. Lakshminarayanan, *Langmuir*, 2007, **23**, 3445-3449.
152. J. C. Payne et E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2717-2721.
153. M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky et D. A. Weitz, *Science*, 1999, **283**, 209-212.
154. S. Kumar, S. K. Pal, P. S. Kumar et V. Lakshminarayanan, *Soft Matter*, 2007, **3**, 896-900.
155. H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi et M. Ozaki, *Appl. Phys. Express* 2009, **2**, 121501-121503.
156. H. Qi et T. Hegmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 1731-1738.
157. S. Kumar et V. Lakshminarayanan, *Chem. Commun.*, 2004, 1600-1601.
158. H. Qi et T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4197-4205.
159. H. Qi, A. Lepp, P. A. Heiney et T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2139-2144.
160. G. M. Koenig, M.-V. Meli, J.-S. Park, J. J. de Pablo et N. L. Abbott, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 1053-1061.
161. H. Qi, J. O'Neill et T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 374-380.
162. V. M. Marx, H. Girgis, P. A. Heiney et T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2983-2994.
163. H. Qi, B. Kinkad, V. M. Marx, H. R. Zhang et T. Hegmann, *Chem. Phys. Chem.*, 2009, **10**, 1211-1218.
164. H. Qi, B. Kinkad et T. Hegmann, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 212-221.
165. E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, Y. Reznikov et H. Kresse, *Liquid Crystals*, 2003, **30**, 1235-1239.
166. O. Buchnev, E. Ouskova, Y. Reznikov, V. Reshetnyak, H. Kresse et A. Grabar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **422**, 47-55.
167. H. Yoshikawa, K. Maeda, Y. Shiraiishi, J. Xu, H. Shiraki, N. Toshima et S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**, 1315-1317.
168. P. A. Kossyrev, A. Yin, S. G. Cloutier, D. A. Cardimona, D. Huang, P. M. Alsing et J. M. Xu, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1978-1981.
169. S. Kaur, S. P. Singh, A. M. Biradar, A. Choudhary et K. Sreenivas, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 023120-023123.
170. L. A. Holt, R. J. Bushby, S. D. Evans, A. Burgess et G. Seeley, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 063712-063717.
171. Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko et J. West, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 1917-1919.
172. F. Haraguchi, K. Inoue, N. Toshima, S. Kobayashi et K. Takatoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, 796-797.
173. H. Qi et T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3288-3294.
174. S. Frein, J. Boudon, M. Vonlanthen, T. Scharf, J. Barberá, G. Süss-Fink, T. Bürgi et R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 2008, **91**, 2321-2337.
175. H. K. Bisoyi et S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 306-319.
176. M. Draper, I. M. Saez, S. J. Cowling, P. Gai, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon et J. W. Goodby, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1260-1278.
177. L. Cseh et G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13376-13377.
178. L. Cseh et G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 311-315.
179. X. Zeng, F. Liu, A. G. Fowler, G. Ungar, L. Cseh, G. H. Mehl et J. E. Macdonald, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1746-1750.
180. B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon et E. Terazzi, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3534-3539.
181. M. Wojcik, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pocięcha et E. Gorecka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5167-5169.
182. M. Wojcik, M. Kolpaczynska, D. Pocięcha, J. Mieczkowski et E. Gorecka, *Soft Matter*, 2010, **6**, 5397-5400.
183. H. Kolb, C., M. G. Finn et K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004-2021.
184. D. Srividhya, S. Manjunathan et S. Thirumarani, *E-J. Chem.*, 2009, **6**, 928-937.
185. C. Li et M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 5513-5518.
186. J.-L. M. Abboud, C. Foces, R. Notario, R. E. Trifonov, A. P. Volovodenco, V. A. Ostrovskii, I. Alkorta et J. Elguero, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 3013-3024.
187. J. E. Hein et V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1302-1315.
188. A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, 1893, **48**, 94-95.
189. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, **2**, 565-598.
190. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin et K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596-2599.
191. C. W. Tornøe, C. Christensen et M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057-3064.
192. B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia et V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8923-8930.

193. F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless et V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 210-216.
194. W. H. Binder et R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**, 15-54.
195. W. H. Binder et R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 952-981.
196. J. Iehl, R. Pereira de Freitas, B. Delavaux-Nicot et J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2008, 2450-2452.
197. 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 et S. P. Vincent, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3860-3862.
198. J. Iehl et J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4160-4162.
199. T. Zhang, Z. Zheng, X. Ding et Y. Peng, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 1716-1720.
200. E. Boisselier, L. Salmon, J. Ruiz et D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2008, 5788-5790.
201. W. Limapichat et A. Basu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **318**, 140-144.
202. W. J. Sommer et M. Weck, *Langmuir*, 2007, **23**, 11991-11995.
203. D. A. Fleming, C. J. Thode et M. E. Williams, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2327-2334.
204. M. Fischler, A. Sologubenko, J. Mayer, G. Clever, G. Burley, J. Gierlich, T. Carell et U. Simon, *Chem. Commun.*, 2008, 169-171.
205. J. L. Brennan, N. S. Hatzakis, T. R. Tshikhudo, N. Dirvianskyte, V. Razumas, S. Patkar, J. Vind, A. Svendsen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan et M. Brust, *Bioconjugate Chem.*, 2006, **17**, 1373-1375.
206. C. J. Thode et E. M. Williams, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **320**, 346-352.
207. R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. H. Chen, C. D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark et G. Wignall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12537-12548.
208. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar et R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **266**, 91-98.
209. S. Chen, A. C. Templeton et R. W. Murray, *Langmuir*, 2000, **16**, 3543-3548.
210. Y.-S. Shon, C. Mazzitelli et R. W. Murray, *Langmuir*, 2001, **17**, 7735-7741.
211. M. K. Corbierre et R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5691-5696.
212. P. J. G. Goulet et R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9582-9584.
213. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo et G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103-1169.
214. O. Kohlmann, W. E. Steinmetz, X.-A. Mao, W. P. Wuelfing, A. C. Templeton, R. W. Murray et C. S. Johnson, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 8801-8809.
215. A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia et L. Reven, *Langmuir*, 1996, **12**, 1262-1269.
216. A. Badia, L. Demers, L. Dickinson, F. G. Morin, R. B. Lennox et L. Reven, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11104-11105.
217. A. Badia, L. Cuccia, L. Demers, F. Morin et R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2682-2692.
218. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury et R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3713-3719.
219. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar et R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3706-3712.
220. L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, 2006, **22**, 32-41.
221. S. Link et M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **19**, 409-453.
222. S. Link et M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4212-4217.
223. M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 257-264.
224. M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 326-333.
225. H. Tan, T. Zhan et W. Y. Fan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 21690-21693.
226. A. R. Rothrock, R. L. Donkers et M. H. Schoenfish, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9362-9363.
227. A. Caragheorgheopol et V. Chechik, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5029-5041.
228. P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert et V. Chechik, *Langmuir*, 2004, **20**, 11536-11544.
229. P. Ionita et A. Caragheorgheopol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9048-9049.
230. Y. Song et R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7096-7102.
231. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, R. Baxter, G. Teobaldi et F. Zerbetto, *Langmuir*, 2003, **19**, 5172-5174.
232. R. Guo, Y. Song, G. Wang et R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2752-2757.
233. Y. Song, T. Huang et R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11694-11701.
234. A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri et R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3476-3477.
235. J. P. Collman, N. K. Devaraj et C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, 2004, **20**, 1051-1053.
236. M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings et E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 2456-2466.
237. B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich et R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2814-2831.
238. F. P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Technomic Pub. Co., Lancaster, 1993.
239. T. Chuard et R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 1996, **79**, 736-741.
240. T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch et H. Schönberger, *Chem. Commun.*, 1999, 2103-2104.
241. S. Gottis, Kopp, E. Allard et R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 2007, **90**, 957-962.
242. Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner et S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3351-3355.
243. P. Busson, H. Ihre et A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9070-9071.
244. R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby et K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**.
245. V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar et D. J. P. Yeardeley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1302-1315.
246. N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon et R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**.

247. T. Peterle, P. Ringer et M. Mayor, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3497-3506.
248. S. Guerra, *La chimie click au service des cristaux liquides : du concept à l'application*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2012.
249. C. Kopp, *Conception de matériaux dendritiques chiraux mésomorphes pour l'élaboration de commutateurs électroactifs basés sur le couple ferrocène/ferrocénium*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2010.
250. L. Vuong, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, *en préparation*.

9

Annexes

9.1 Nombre de ligands par nanoparticule

Le nombre de ligands par nanoparticule d'or est estimé à partir des données obtenues par TEM et par TG. Le calcul s'effectue en quatre étapes.

1) En considérant les AuNPs comme des objets sphériques, le nombre moyen d'atomes d'or par particule (N_{Au}) est calculé : $N_{Au} = 4/3\pi(d/2)^3/V_{Au} = 126$; où $V_{Au} = 17 \text{ \AA}^3$ (volume d'un atome d'or)[†] et $d = 16 \text{ \AA}$ (diamètre des AuNPs, déterminé par TEM).

2) La masse molaire totale du cœur d'or d'une nanoparticule (M_{Au}) est ensuite déterminée par : $M_{Au} = N_{Au} \times A_{Au} = 24'822 \text{ g/mol}$; avec $A_{Au} = 197 \text{ g/mol}$ (masse atomique de l'or).

3) D'après l'analyse par TG des AuNPs 1, qui indique que ces dernières sont constituées de 23% de matière organique (ligands) et 77% d'or, la masse molaire totale des ligands d'une nanoparticule (M_L) équivaut à : $M_L = M_{Au} \times (23/77) = 7'414 \text{ g/mol}$.

4) Finalement, le nombre de ligands par particule (N_L) est obtenu au moyen de la relation suivante : $N_L = M_L/MW_L = 43$; où $MW_L[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{S}] = 173 \text{ g/mol}$ (rappel : les AuNPs 1 ont été stabilisées par des décanethiolates).

[†] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath et W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 7036-7041.

9.2 Modélisations 3D

Afin de mieux visualiser les entités avec lesquelles nous avons travaillées durant cette thèse, les modélisations 3D ainsi que les longueurs correspondantes de quelques-unes d'entre elles sont présentées [Figure 9.1-7]. Ces modélisations ont été effectuées à l'aide du logiciel *HyperChem*.

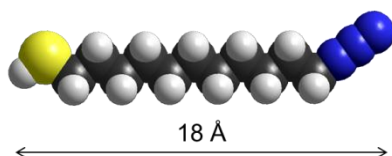


Figure 9.1 Modélisation de l'azido-ligand **9**.

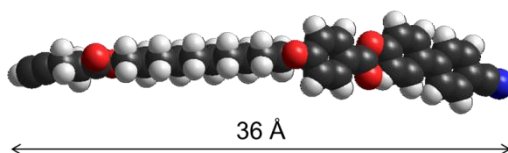


Figure 9.2 Modélisation du mésogène poly(arylester) cyanobiphenyle **16-G0**.

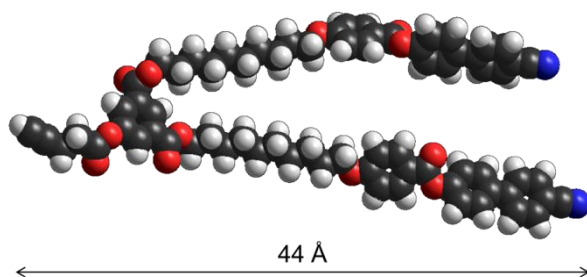


Figure 9.3 Modélisation du dendron poly(arylester) cyanobiphenyle de première génération **16-G1**.

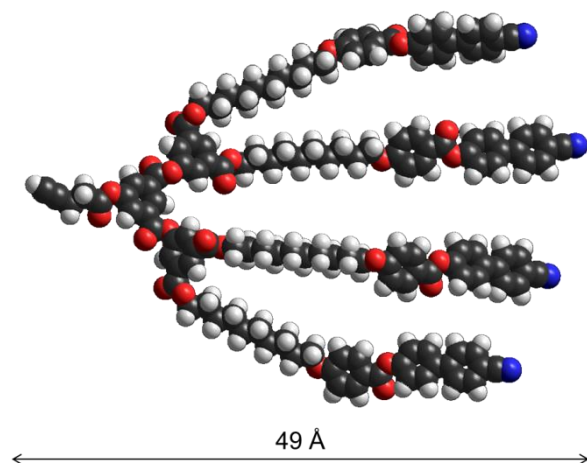


Figure 9.4 Modélisation du dendron poly(arylester) cyanobiphenyle de deuxième génération **16-G2**.

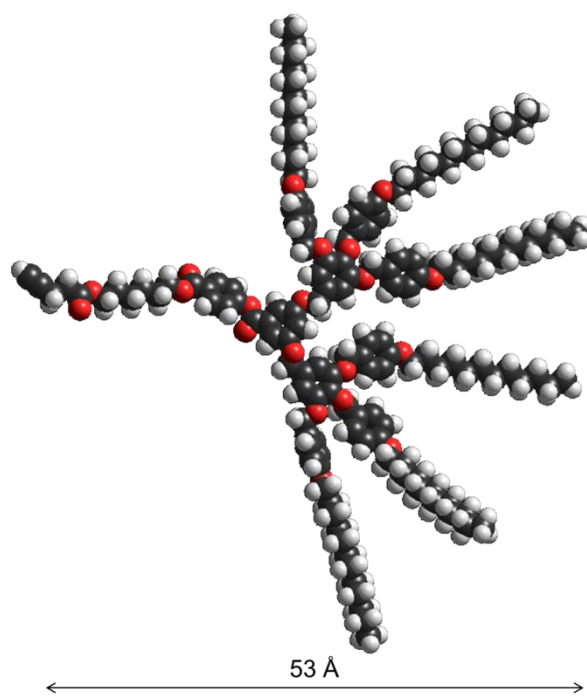


Figure 9.5 Modélisation du dendron poly(benzyléther) de deuxième génération **22**.

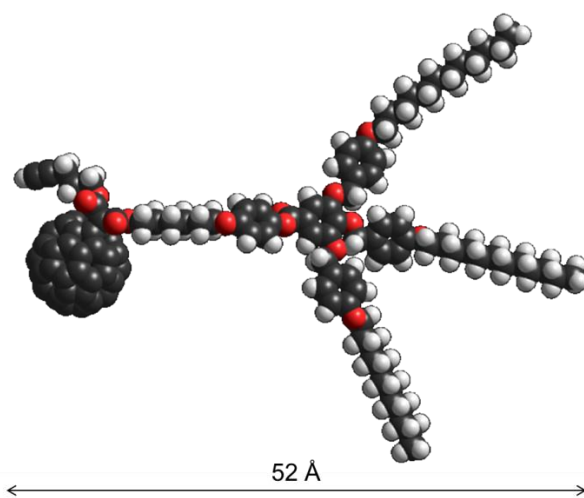


Figure 9.6 Modélisation du méthanofullérodendron poly(benzyléther) de première génération **24-C₆₀**.

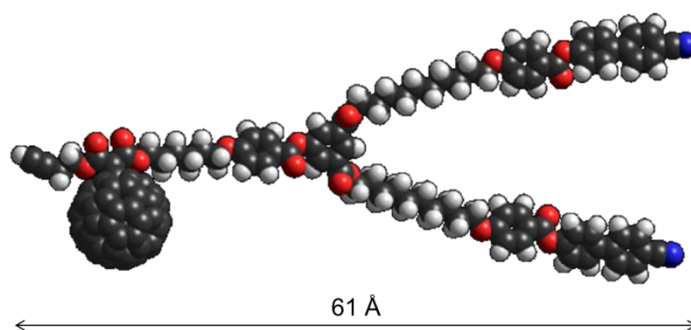
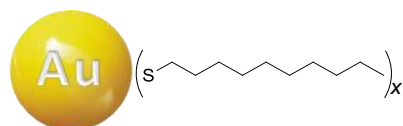


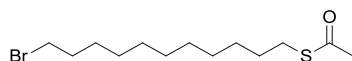
Figure 9.7 Modélisation du méthanofullérodendron poly(arylester) cyanobiphényle de première génération **25-C₆₀**.

9.3 Structures des composés

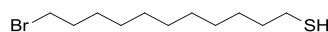
La présente annexe illustre les structures de tous les composés traités lors de cette thèse. Note : les numéros de code des nouveaux composés sont suivis d'un astérisque, tandis que ceux des composés non isolés sont suivis du symbole « # ».



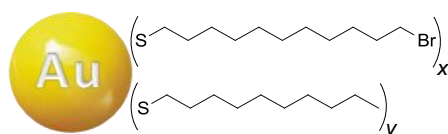
1



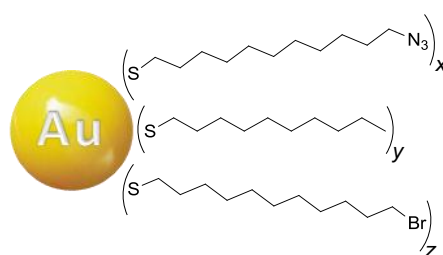
2



3



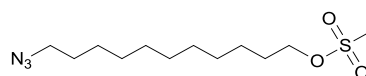
4 : $x/y = 50:50$ *
4' : $x/y = 25:75$ *
4'' : $x/y = 80:20$ *



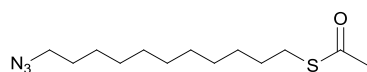
5 : $x/y/z = 30:50:20$ *
5' : $x/y/z = 15:75:10$ *
5'' : $x/y/z = 70:20:10$ *



6



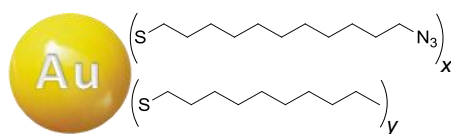
7



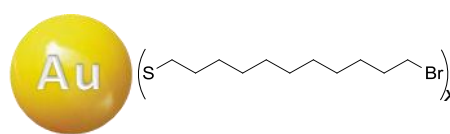
8



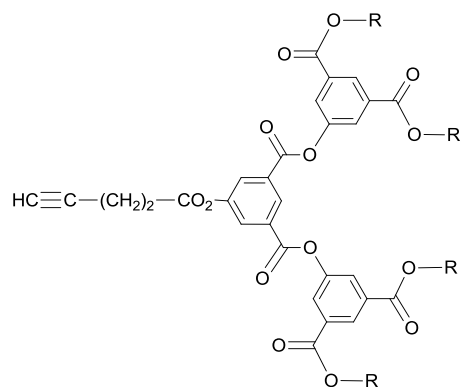
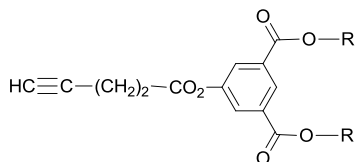
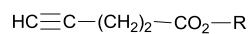
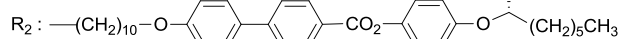
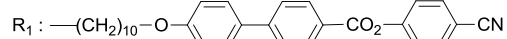
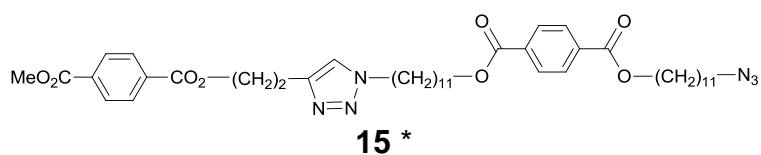
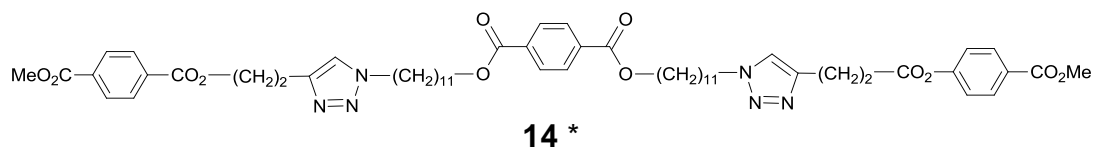
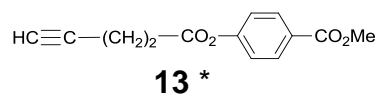
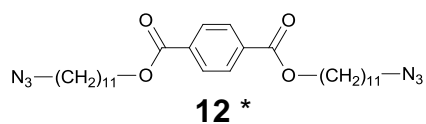
9



10 *



11 #



16-G0 (R = R₁)

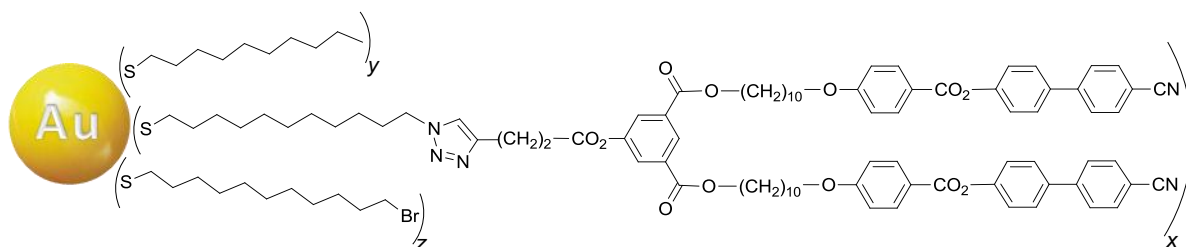
18-G0 (R = R₂)

16-G1 (R = R₁)

18-G1 (R = R₂)

16-G2 (R = R₂)

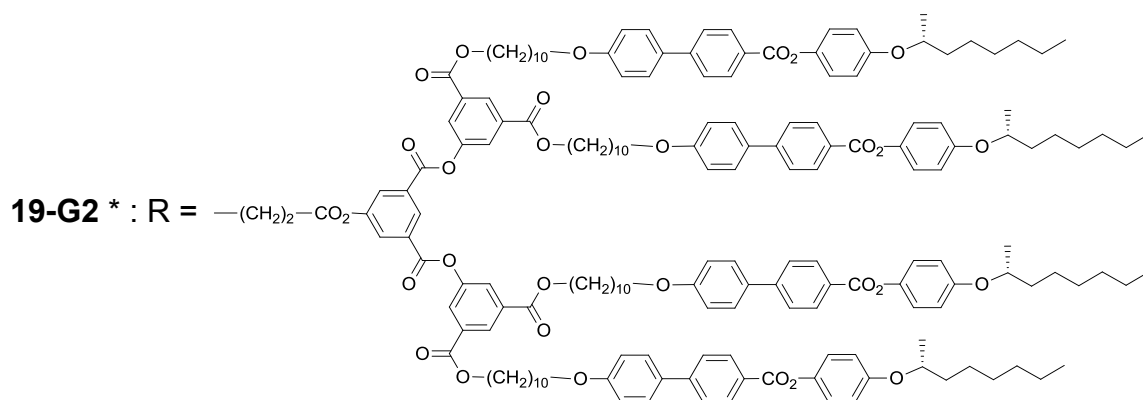
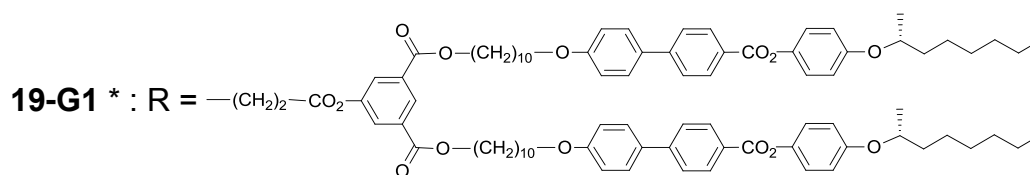
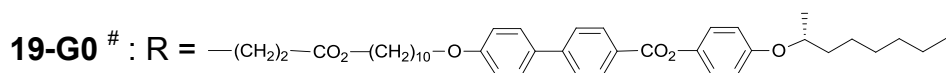
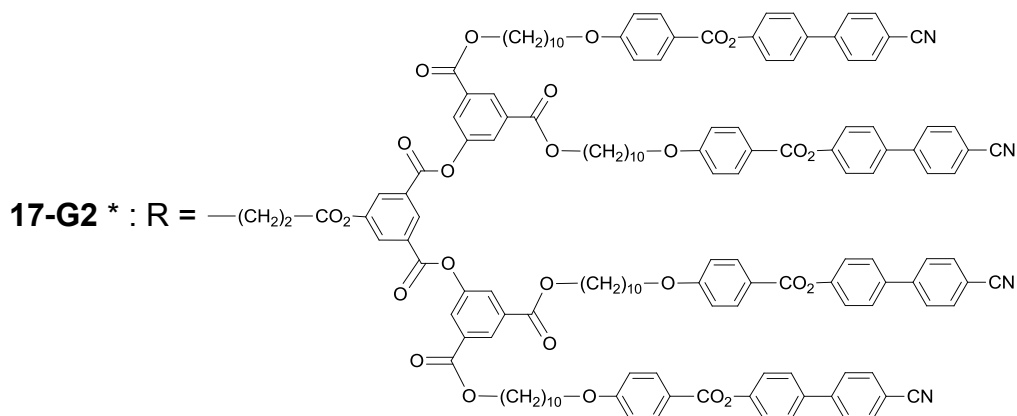
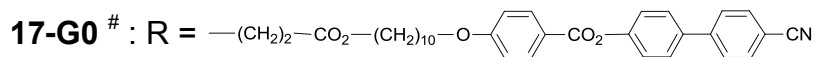
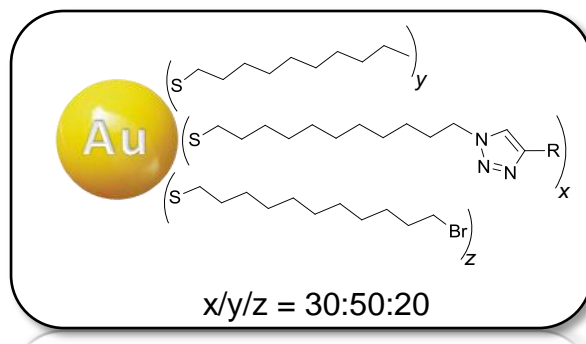
18-G2 (R = R₂)

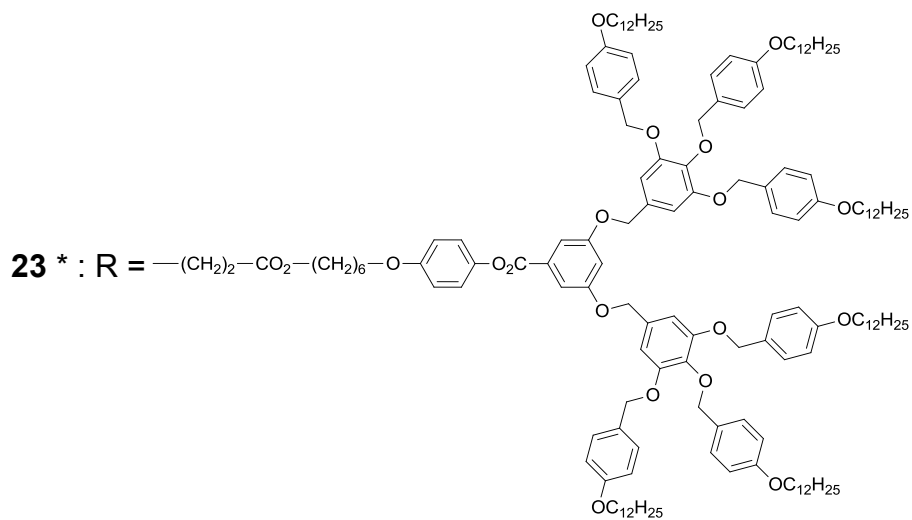
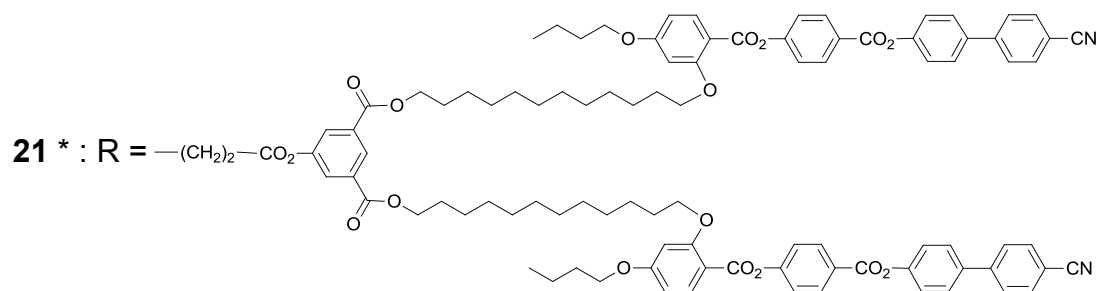
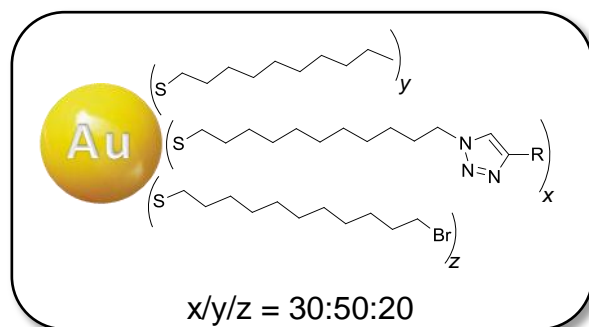
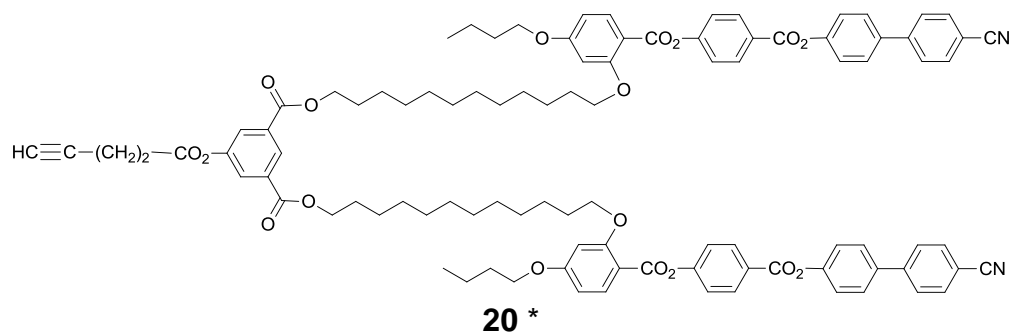


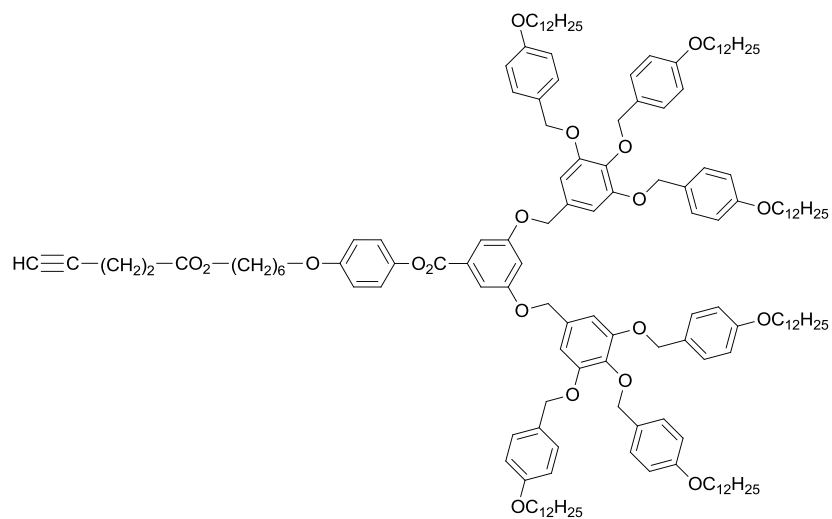
17-G1 * : x/y/z = 30:50:20

17'-G1 * : x/y/z = 15:75:10

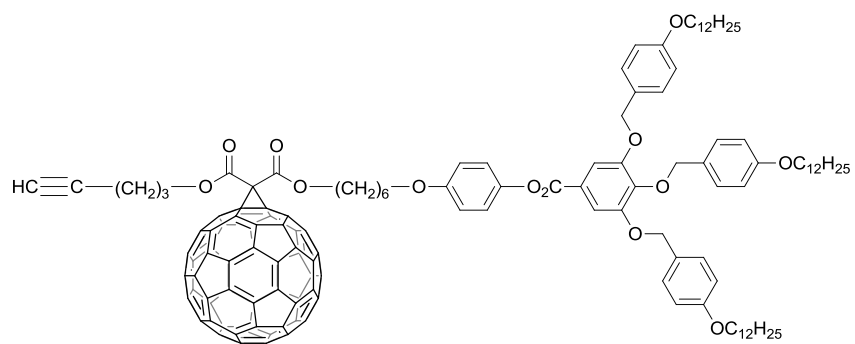
17''-G1 * : x/y/z = 70:20:10



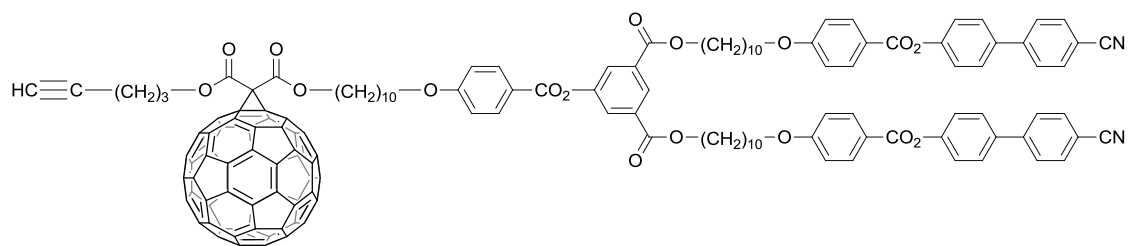




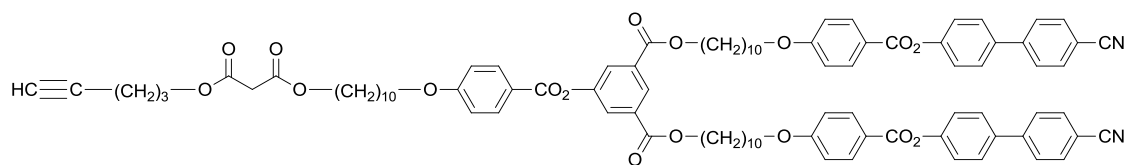
22



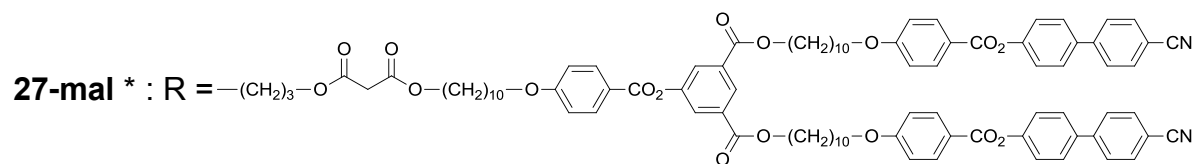
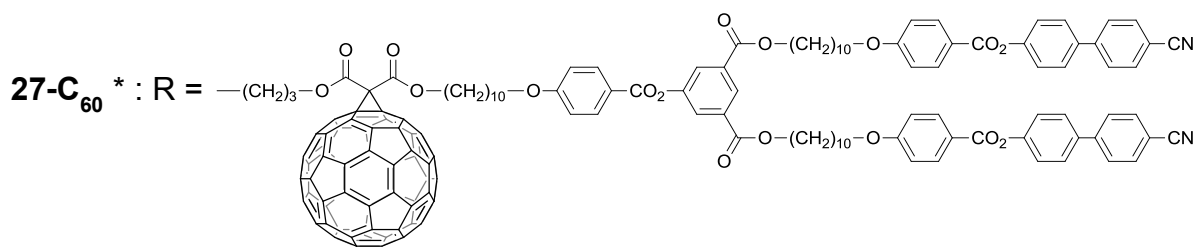
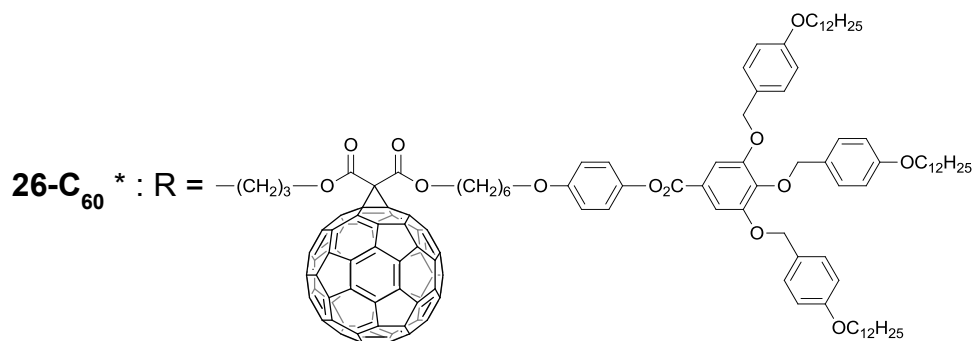
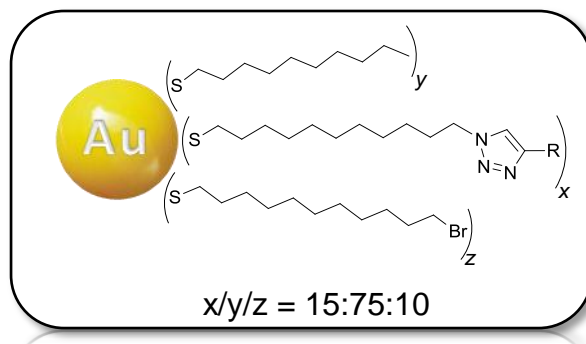
24-C₆₀



25-C₆₀



25-mal



unine

UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

2012

Institut de Chimie
Faculté des Sciences