



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Par :

Mlle Saïdi Soumia & Mlle Khemies Imene

Sur le thème

METHODE DE TURKEVICH POUR SYNTHETISER DES

SOLUTIONS COLLOÏDALES D'OR

Soutenu publiquement le 07 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr.H.ZIANI-CHERIF	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr.S.M.CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme.F.Z.ABDOUNE	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

**METHODE DE TURKEVICH POUR
SYNTHETISER DES Solutions
COLLOÏDALES D'OR**

Dédicaces

A mes très chers aimés parents, mes frères et sœurs ainsi qu'à mon fiancé, à tous mes proches, à mon binôme et chère amie « **KHEMIES Imene** » et à vous chers lecteurs.

SAIDI Soumia

Dédicaces

A mes très chers parents, sources de vie, d'amour et d'affection.

A ma sœur **Sara**, source de joie et de bonheur.

A toute ma famille et mes amies.

A **SAIDI Soumia**, chère amie avant d'être binôme.

A vous chers lecteurs.

KHEMIES Imene

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr BELKAID Tlemcen.

On remercie tout d'abord Mme ARABACHE khadidja, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen et le directeur du laboratoire LRM, de nous avoir acceptés au sein de son Laboratoire.

Ainsi qu'on tient à exprimer nos remerciements et notre gratitude à notre directeur de thèse, Mr CHABANE SARI Sidi Mohamed, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen pour son enthousiasme, son implication presque quotidienne et sa grande disponibilité. Ses connaissances scientifiques et sa capacité à les partager nous a été très bénéfiques lors de la réalisation de notre travail.

On est très sensible à l'honneur que nous a fait Mr. H. ZIANI-CHERIF. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, d'avoir accepté d'être président de ce jury.

Notre reconnaissance va également à Mme F.Z. ABDOUNE. Professeure à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail.

Notre remerciement touche également Mr. C. ZIANI CHERIF. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour ses précieux conseils accout de notre recherche.

Enfin on saisit cette occasion pour remercier Mr. BENABDELLAH Sid Ahmed, ingénieur de laboratoire, pour sa collaboration.

Liste des abréviations

ADN : Acide desoxyribonucléique

ARN : L'acide Ribo Nucléique

ARNm : L'acide ribonucléique messenger

CFC : Cristalline Cubique à Face Centré

CVD : dépôt de vapeur chimique

DRX : Diffractométrie de Rayons X

FIB : Focused Ion Beam

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NCsAu : Au nanocages

NPs : Nanoparticule

NPsAg : Nanoparticules d'argent

NPsAu : Nanoparticules d'or

NPsCeO₂ : Nanoparticules de l'oxyde de cérium

NPspt : Nanoparticules de platine

NpsZnO : Nanoparticules de monoxyde de Zinc

PIPS : Séparation de phases Induite par polymérisation

SPR : Surface Plasmon Résonance

VIH : virus de l'immunodéficience humaine

Sommaire

Introduction générale :	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Introduction :.....	4
1.2 La définition de nanotechnologie et nanoscience :	5
1.3 Les propriétés des nanoparticules :	5
1.3.1 Propriétés optiques :.....	5
1.3.2 Propriétés de surface :	6
1.3.3 Propriétés électroniques :.....	6
1.3.4 Propriétés mécaniques :.....	7
1.4 Les applications des nanoparticules métalliques :.....	7
1.5 Toxicité des nanoparticules :.....	8
1.5.1 Taille :	8
1.5.2 Chimie de surface :.....	9
1.5.3 Dosage :.....	9
1.6 Les nanoparticules métalliques :.....	10
1.7 Les méthodes de fabrication des nanoparticules métalliques :.....	10
1.7.1 Bottom –up :	10
1.7.2 Top –down :.....	13
1.8 Propriétés et application des nanoparticules métalliques :.....	13
1.8.1 Biologie :.....	14
1.8.2 Catalyse :	14
1.8.3 Optique :.....	14
1.9 Matériaux hybrides:	15
1.9.1Capteurs chimiques :.....	15
1.9.2 Matériaux poreux :.....	15
1.10 Nanoparticules hybrides :	15
1.10.1 Greffage de composé organique :.....	16
1.11 Les nanoparticules d’or :	16
1.11.1 Propriétés optiques :.....	17
1.11.2 l’intérêt de nanoparticule d’or :	18
1.12 Synthèse des nanoparticules d’or :.....	18

1.12.1 Réduction chimique en milieu aqueux :	19
1.12.2 Réduction chimique en milieu organique :	21
1.12.3 Synthèse de polyol :	22
1.12.4 Synthèse physique :	22
1.13 Les applications des nanoparticules d'or :	23
1.13.1 Utilisation des NpsAu dans le domaine médical :	23
1.13.2 Les NPsAu en catalyse :	28
1.13.3 Les NPsAu pour l'emballage :	28
1.14 Conclusion :	29
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	31
2.1 Produits chimiques :	31
2.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate :	32
2.3 Synthèse des nanoparticules sphériques par la méthode Slot :	32
2.4 Montage :	32
2.5 Partie A : Elaboration des nanoparticules d'or nue :	33
2.5.1 Protocole A :	33
2.6 Partie B : Le greffage de thiol sur les nanoparticules d'or nue :	33
2.6.1 Protocole B :	34
2.7 Caractérisations des nanoparticules d'or :	35
2.7.1 Spectroscopie UV-Visible :	35
2.7.2 Granulométrie laser :	36
2.8 Conclusion :	37
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	39
3.1 Caractérisation par Spectrométrie :	39
3.1.1 Spectroscopie UV-Visible :	39
3.1.2 Spectres d'absorption des colloïdales d'or du protocole A :	40
3.2 Caractérisation par Zétasizer :	41
3.2.1 Résultats de la DLS protocole A :	41
3.2.2 Résultat de Protocol B :	43
3.3 Conclusion :	47
CONCLUSION GENERALE :	49
LISTE BIBLIOGRAPHIQUE.....	52
ANNEXE	57

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Propriétés chimiques du tétrachloroaurique trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).	31
Tableau 2.2 : Propriétés chimiques de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).	31
Tableau 2.3 : Les propriétés de L'acide tannique ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$).	31

Liste des figures

Figure 1.1 : La coupe de Lycurgue. Le verre apparaît vert en lumière réfléchie (A) et rouge-violet en lumière transmise (B)	4
Figure 1.2 : Les nanoparticules dans le traitement du cancer	8
Figure 1.3 : Schémas représentatifs de deux approches « Bottom-up, Top-down »	10
Figure 1.4 : Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le nombre d'atomes de surface en fonction de la taille des nanoparticules	17
Figure 1.5 : Oscillation périodique du nuage électronique de la surface des nanoparticules d'or induite par une radiation incidente	18
Figure 1.6 : Réaction d'oxydoréduction entre l'or Au (III) et le tricitrate de sodium	19
Figure 2.1 : Schéma du montage pour la synthèse des nanoparticules d'or utilisant le citrate de sodium et l'acide tannique.....	32
Figure 2.2 : L'image représente le changement de la couleur incolore en couleur brune.	33
Figure 2.3 : La solution de nanoparticules d'or nue.....	34
Figure 2.4 : Les 4 échantillons de NPsAu greffées par le 2-mercaptoethane sulfonate.	35
Figure 2.5 : Le principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.....	36
Figure 3.1 : spectre UV-Visible de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.....	40
Figure 3.2 : Distribution de l'intensité obtenue par DLS pour le protocole A.....	41
Figure 3.3 : Distribution de volume obtenue par DLS pour le protocole A.....	41
Figure 3.4 : Distribution de nombre obtenue par DLS pour le protocole A.	42
Figure 3.5 : Distribution de nombre obtenue par DLS pour le protocole A après 8 semaines.	42
Figure 3.6 : Distribution de taille déterminée avec DLS pour le protocole B à différentes concentrations de marcaptoehane sulfonate.....	44
Figure 3.7: Les NPsAu greffées par différent concentration 2-mercaptoethan sulfonate.	45
Figure 3.8: La variation de la taille des nanoparticules d'or en fonction de la Concentration de 2-mercaptoethane sulfonate de sodium (protocole B).....	45
Figure 3.9: Comparaison de diamètre des NPsAu avant et après la fonctionnalisation.	46

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Après la révolution industrielle, la nanotechnologie est largement considérée comme la base de la révolution technologique.

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures (physiques, chimiques ou biologiques) à des échelles caractéristiques comprises entre 1 et 100 nm (nanomètre). Les nanotechnologies sont devenues un domaine de grand intérêt suite à la présentation intitulée « There's a Plenty of Room at the Bottom » faite par **Richard P. Feynman** lors d'un congrès de la société américaine de physique en Californie en 1959.

Les nanosciences s'intéressent donc à la même échelle, et par conséquent partagent et développent des outils communs qui auront des applications dans de nombreux domaines à l'avenir, par exemple les nanoparticules dans les matériaux composites, les nanotechnologies dans la construction.

Les nanoparticules les plus largement utilisées dans de multiples domaines sont les nanoparticules d'or, que l'on trouve dans de nombreuses applications telles que l'optique, l'électronique, le magnétisme, la catalyse et la médecine, comme le cancer, dans lequel la maladie est actuellement la principale cause de décès dans le monde. Le traitement du cancer est l'un des sujets médicaux les plus importants aujourd'hui, et les chercheurs travaillent dur pour développer des systèmes de vectorisation. Le système implique l'utilisation de nanoparticules d'or comme véhicule ou vecteur de molécules thérapeutiques ayant une affinité envers les tissus tumoraux. Ce ciblage passif évite que le principe actif n'atteigne les cellules saines, réduisant ainsi les effets secondaires.

Pour assurer l'utilisation des nanoparticules d'or dans les applications médicales, elles doivent être compatibles avec les systèmes biologiques. La stabilité et la fixation des ligands ou stabilisants sur les particules jouent un rôle essentiel à cet égard. Les ligands doivent s'accrocher cluster des particules tout en conservant leur stabilité colloïdale dans les milieux biologiques. La fonctionnalité thiol est couramment utilisée pour fonctionnaliser les surfaces d'or à cette fin. Contenant à la fois une fonction adhérente et une fonction hydrophile, ce

stabilisant doit être fonctionnel pour réussir à interagir avec les nanoparticules et à les dissoudre dans l'eau.

Dans ce travail, nous souhaitons réaliser la synthèse des nanoparticules d'or (Au-NPs) par la méthode chimique dite méthode de Turkevich ayant des tailles inférieures à 15 nm. Le citrate de sodium est utilisé comme agent réducteur et l'acide tannique et le 2-mercaptoéthanesulfonate comme agents stabilisants.

Le premier chapitre comporte la terminologie et les bases théoriques de la nucléation et de la croissance des nanoparticules, et résume les principales méthodes de synthèse de nanoparticules en milieu liquide, basées sur la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse de nanoparticules d'or, en utilisant l'acide tannique et le citrate de sodium comme agents réducteurs. Les nanoparticules d'or ont été fonctionnalisées par un thiol bifonctionnel en particulier le 2-mercaptoéthanesulfonate de sodium, conduisant à des nanoparticules compatibles avec nos besoins.

Le troisième chapitre présente la synthèse et les résultats des caractérisations par UV-Vis et par granulométrie laser suivis de discussions.

Enfin, une conclusion générale est donnée avec une proposition de perspectives

CHAPITRE 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction :

Le début de la chimie des colloïdes remonte au milieu du 19^{ème} siècle, lorsque **Michael Faraday** présenta sa découverte en 1852 lors d'une conférence à la Royal Society (1). Au début du 20^{ème} siècle, **Wilhelm Oswald** a contribué au développement de la science des colloïdes d'or (2), dans laquelle les suspensions de nanoparticules d'or colloïdales sont connues depuis l'antiquité pour leur couleur rouge, par exemple la Coupe Lycurgue (3) (Figure 1.1).



Figure 1.1 : La coupe de Lycurgue. Le verre apparaît vert en lumière réfléchie (A) et rouge-violet en lumière transmise (B) (3).

Parfano et al, ont démontré que l'or, bien que chimiquement inerte, a des propriétés catalytiques intéressantes (4), les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendantes largement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de l'environnement local. Parmi les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'or, la méthode Turkevich la plus populaire est basée sur la réduction du sel d'or HAuCl_4 en solution aqueuse, en utilisant du citrate de sodium comme agent réducteur, qui a à la fois des effets de réduction et de stabilisation, il permet de contrôler son volume et d'empêcher la formation d'agrégats (5, 6).

1.2 La définition de nanotechnologie et nanoscience :

Le mot "nano" signifie "nain" en Grec et fait référence à l'échelle de taille dans le système métrique. La nanotechnologie est la manipulation d'atomes et de molécules individuels pour construire des structures complexes, en contrôlant leur forme et leur taille à l'échelle nanométrique. Les nanosciences se concentrent sur les propriétés uniques associées aux nanomatériaux (ensemble d'atomes ou de molécules). Les nanosciences sont en fait l'étude d'objets/particules et de leurs phénomènes à de très petites échelles, allant d'environ 1 à 100 nm, s'intéressent donc à la même échelle de nanotechnologie (7). Les experts se prêtent au jeu toujours risqué de définir les nanosciences et les nanotechnologies et leurs impacts potentiels sur la santé et l'environnement. Dans le domaine de la santé, la technique vise à développer des virus comme les fullerènes et les buckyballs, qui devraient désactiver le VIH et le cancer à l'avenir. En agriculture, les nanoparticules et les nanoémulsions ont été utilisées pour améliorer certains traits des plantes. Cela comprend le génie génétique pour obtenir des semences de meilleure qualité (8).

L'une des premières et des plus naturelles questions posées lorsque commencer à s'occuper des nanoparticules est « pourquoi les nanoparticules sont-elles si intéressantes ? Pourquoi utiliser ces structures extrêmement petites, difficiles à manipuler et à synthétiser, surtout par rapport à leurs homologues macroscopiques ?

1.3 Les propriétés des nanoparticules :

Les nanoparticules sont généralement définies comme des particules d'une taille comprise entre 1 nm et 100 nm qui ont des propriétés complètement différentes et nouvelles. La réduction à l'échelle nanométrique modifie de nombreuses propriétés, telles que les surfaces, l'optique, l'électronique, la mécanique.

1.3.1 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'excitation collective des électrons de conduction générés par l'interaction avec le rayonnement électromagnétique. Ces propriétés sont observées dans les particules d'or, d'argent et de cuivre en raison de la présence d'électrons de conduction. Le champ électrique du rayonnement incident fait apparaître des dipôles électriques dans les

particules. Pour compenser cet effet, la force créée dans la nanoparticule, a une fréquence de résonance unique (9).

1.3.2 Propriétés de surface :

Les nanoparticules ont des propriétés particulières, dues notamment à la proportion importante d'atomes présents en surface par rapport au nombre d'atomes du cœur qui composent la particule. En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, à mesure que la taille des particules diminue, leur rapport surface/volume augmente et la proportion d'atomes de surface parmi tous les atomes qui composent une nanoparticule augmente également. La partie réactive de la particule étant située à sa surface, l'effet sur la surface n'est plus négligeable par rapport à l'effet sur le volume. Dans les dimensions macroscopiques, les atomes de surface d'une particule sont négligeables par rapport à tous les atomes qui composent la particule. Dans ce cas, les atomes de surface n'affectent pas les propriétés de la particule. Lorsque la taille des particules diminue, les propriétés des nanoparticules changent, telles que l'énergie de surface spécifique. Par conséquent, une augmentation de la proportion d'atomes à la surface des particules améliorera leur capacité catalytique pour les réactions biologiques et chimiques (10).

Les nanoparticules sont de forme sphérique, de sorte que l'équation du rapport surface/volume peut s'écrire :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad s = 4\pi R^2 \quad \text{donc} \quad \frac{s}{v} = \frac{3}{R}$$

Exemple :

$$R_1 = 0.8 \text{ nm} \quad \frac{s}{v} = \frac{3}{0.8} = 3.75 \text{ nm}^{-1}$$

$$R_2 = 0.08 \text{ nm} \quad \frac{s}{v} = \frac{3}{0.08} = 37.5 \text{ nm}^{-1}$$

Donc, à partir de cet exemple, on peut déduire que plus la taille des particules diminue plus que le rapport s/v augmente.

1.3.3 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des nanoparticules métalliques sont intermédiaires entre celles des atomes qui présentent des états discrets et celles des métaux massifs qui

présentent des structures électroniques dans des bandes d'énergie. La résistance électrique augmente avec la diminution de la taille des particules en raison du pourcentage élevé d'atomes à la surface des particules (10).

1.3.4 Propriétés mécaniques :

Dans le domaine du nanomètre, on observe une augmentation de la limite d'élasticité, par conséquent, les nanoparticules ont une bonne ductilité. Les nanoparticules ont aussi une dureté très grande (10).

1.4 Les applications des nanoparticules métalliques :

Les nanoparticules sont souvent associées à la sophistication et ont de nombreuses applications dans divers domaines, où les nanoparticules de silice amorphe, également connues sous le nom d'additif alimentaire E551, servent d'agents anti agglomérants et aident à maintenir la texture des produits en poudre et de la pâte dans l'industrie alimentaire (11). Dans les crèmes solaires, les nanoparticules, en particulier le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, ont trouvé une nouvelle utilisation. Ces minuscules particules sont capables d'empêcher les rayons UV nocifs de pénétrer dans la peau et sont de couleur complètement claire. Il en résulte une protection supérieure pour l'utilisateur. La cosmétique est le principal domaine d'application de ces nanoparticules (12).

Des études ont montré que les NPsZnO ont une grande puissance en matière d'applications biologiques, y compris des fonctions antibactériennes et antidiabétiques, en raison de leur grande surface et de leur capacité à générer de l'oxygène pour imprégner les membranes cellulaires bactériennes, tuant ainsi les bactéries (13).

Dans les secteurs des sciences de la vie et de l'environnement, les nanoparticules ont gagné en popularité en raison de leur petite taille de 1 à 100 nm, qui est plus petite que les virus. Cette qualité unique offre de multiples avantages.

Le problème avec le cancer, c'est une rébellion des cellules du soi, ce qui rend difficile de cibler uniquement les cellules cancéreuses dans les traitements. Il faut le repérer rapidement, puis il est souvent traité par chimiothérapie ou en enlevant la tumeur elle-même, identifiée par des nanoparticules utiles qui recherchent des signes organiques et inorganiques (Figure 1.2).

Les systèmes d'administration de médicaments peuvent grandement bénéficier des progrès de la recherche sur les nanoparticules avec un avenir prometteur (14-15).

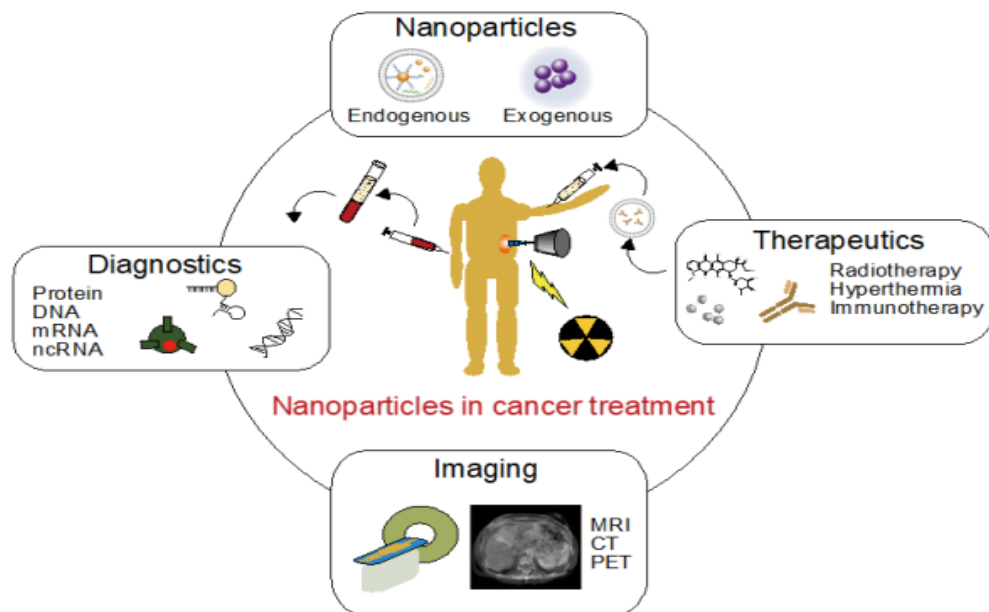


Figure 1.2 : Les nanoparticules dans le traitement du cancer (14).

1.5 Toxicité des nanoparticules :

L'utilisation généralisée des nanotechnologies a attiré l'attention des autorités sanitaires et de la communauté scientifique sur les problèmes de toxicité associés à leur utilisation. Cela a créé un nouveau sous-domaine de la toxicologie "nano-toxicologie". La toxicité des NPs à base de métaux dépend de leurs propriétés physicochimiques, telles que la taille, la forme, la dose et la chimie de surface (16).

1.5.1 Taille :

La réduction de la taille à l'échelle nanométrique augmente la surface spécifique, de sorte qu'une grande quantité de produits chimiques peuvent se fixer à la surface, entraînant une augmentation des effets toxiques (17). Un exemple de ceci est le type de mécanisme dans le mucus où les nanoparticules absorbées voyagent à travers les tissus avant d'atteindre la circulation sanguine.

Dans la muqueuse gastrique et le tissu lymphoïde, **Huke et al**, ont découvert que 33 % des nanoparticules étaient de 50 nm, 26 % étaient de 100 nm et 10 % étaient de 500 nm. Fait intéressant, les entérocytes ont uniquement absorbé des nanoparticules

inférieures à 100 nm, tandis que les particules supérieures à 500 nm n'ont pas été absorbées (18).

1.5.2 Chimie de surface :

En plus de la taille et de la forme, la chimie de surface est un autre facteur qui affecte de manière significative la toxicité. Des études ont montré que la charge de surface est étroitement liée à la toxicité des nanoparticules, mais les nanoparticules chargées positivement sont plus toxiques que les nanoparticules chargées négativement ou neutres (19-20).

À mesure que la charge de surface des NPs augmente, leurs interactions électrostatiques avec les cellules deviennent plus fortes. Plus l'interaction électrostatique entre les NPs et les cellules est longue et importante, plus l'absorption endocytaire des NPs dans les cellules est importante (21), et plus la cytotoxicité est élevée par arrêt du cycle cellulaire et induisant l'apoptose (22).

1.5.3 Dosage :

Le concept de dosimétrie et de réponse aux nanoparticules est primordial pour comprendre la relation entre l'identité structurelle des nanoparticules, l'activité biologique et la réponse chimique qui contribuent aux résultats de toxicité dose-dépendante. L'instabilité de la dose des nanoparticules affecte le transport et le biotraitement des micronutriments après exposition et l'absorption cellulaire et donc entraîner une nanotoxicité (23).

Dans une autre étude, **Labrador-Rached et al**, ont étudié la cytotoxicité des nanoparticules de platine et les résultats ont montré que des doses élevées de nanoparticules de platine induisaient une cytotoxicité dans les hépatocytes humains (24).

Malgré leur petite taille, les nanomatériaux ont un impact considérable sur la vie humaine et les écosystèmes en raison de la diversité des types de nanoparticules et des facteurs qui les affectent. Par conséquent, l'incorporation de nanomatériaux doit être soigneusement considérée, car la manière dont ils sont incorporés dans les produits influe fortement leur rejet dans l'environnement.

1.6 Les nanoparticules métalliques :

Les métaux (Au, Ag, Cu, Fe et Zn) possèdent un éclat brillant, une ténacité et la capacité de faire vibrer le son. De plus, ils sont d'excellents conducteurs d'électricité et de chaleur, ont des points de fusion et d'ébullition élevés et forment des cations lors de réactions chimiques. Quant à leurs propriétés chimiques, elles incluent des propriétés électropositives puisqu'elles forment avec l'oxygène des oxydes basiques ou amphotères.

Les métaux de transition peuvent perdre 1, 2 ou 3 électrons d'une orbitale. Les oxydes métalliques (solubles dans l'eau) ont les propriétés de base d'interagir avec les acides pour former des sels et de l'eau. Les scientifiques ont démontré l'efficacité des nanoparticules métalliques inorganiques dans de nombreux rapports sur leur synthèse et leurs applications, qui ont des propriétés et des tailles optoélectroniques plus importantes que les métaux en vrac ainsi qu'une surface spécifique, une réactivité, une efficacité et des changements fonctionnels (25-27).

1.7 Les méthodes de fabrication des nanoparticules métalliques :

Les méthodes utilisées pour fabriquer les nanostructures se divisent en deux groupes : une approche descendante (Top-down) et ascendante (Bottom-up). Selon le type et les caractéristiques souhaitées de la nanostructure à réaliser (Figure 1.3).

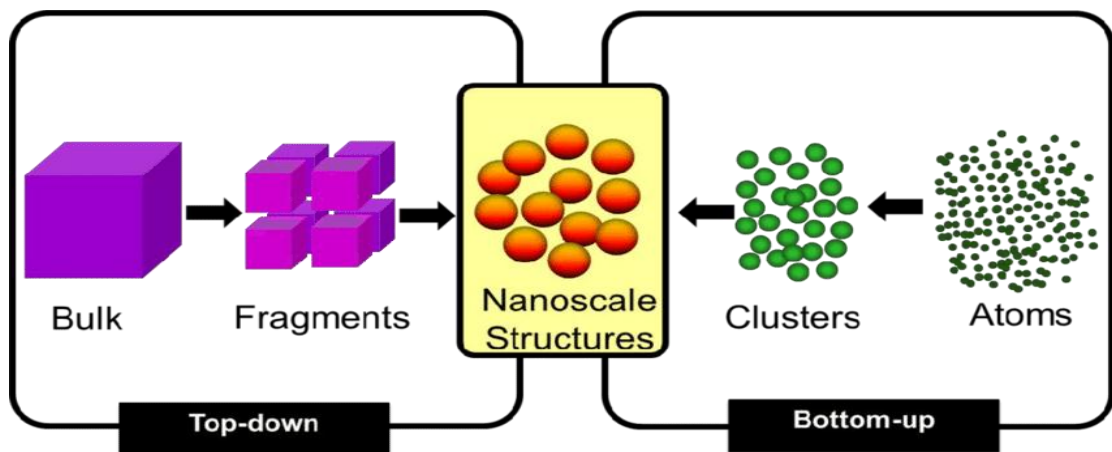


Figure 1.3 : Schémas représentatifs de deux approches « Bottom-up, Top-down » (28).

1.7.1 Bottom –up :

L'approche ascendante implique des structures qui sont fabriquées atome par atome ou molécule par molécule par le biais d'interactions covalentes ou supramoléculaires. Plusieurs études du groupe de **Turkevich** proposant une voie

reproductible de formation de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurique par du citrate de sodium, afin de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique (29), ils sont parvenus à obtenir une particule composée de trois étapes : nucléation, croissance et enfin agglomération.

Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale) :

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique est sans doute la technique la plus couramment utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques, composée de Précurseurs de métaux, agents réducteurs et stabilisants (30-31).

La réduction photochimique :

Dans la réduction photochimique, une réaction se produit lorsque la lumière UV est continuellement irradiée dans de l'eau ou de l'éthylène glycol.

Au cours de cette réaction, le sel d'or absorbe la lumière UV et crée un état électronique excité qui réagit avec l'agent réducteur. Le sel métallique est progressivement réduit en ions, formant l'atome. Un polymère régulateur de surface PVA (poly alcool vinylique) ou PVP (polyvinylpyrrolidone) se lie à la surface des particules, isolant des ions et arrêtant simultanément la croissance des particules (32-33).

La réduction sonochimie :

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons. Le liquide soumis aux ondes sonores forme des microcavités dont les volumes augmentent et diminuent alternativement en fonction de la fréquence du champ appliqué. Du fait de l'échange thermique entre ces microcavités et le milieu sont relativement lents, créant des températures et des pressions très élevées. Ce sont donc des sites de réactions très spécifiques (34-36). La sonochimie est une approche intéressante pour la préparation de nanoparticules métalliques en présence de polymères tels que le PVP qui agissent comme stabilisants (37).

La réduction par radiolyse :

Les nanoparticules métalliques sont synthétisées par radiolyse, où un solvant polaire contenant des ions métalliques est exposé à un rayonnement ionisant. Cette approche n'est pas isolée et comprend de multiples procédures ou mécanismes. Les solutés précurseurs utilisés en synthèse radiolytique, comme ceux en synthèse par réduction chimique, sont le plus souvent des ions ou des complexes métalliques Mz^+ multivalents qui se réduisent en atomes sous irradiation grâce aux espèces réductrices déployées. La pénétration des rayonnements ionisants dans les milieux liquides polaires entraîne l'excitation et l'ionisation des molécules de solvant (38-39).

Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique :

La synthèse physique est basée sur la nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance de particules par condensation. Par conséquent, la vapeur saturée peut être produite de différentes manières en fonction des propriétés chimiques du matériau. La vapeur sursaturée peut être produite en phase gazeuse. Elle peut croître uniformément sur la surface, où il peut se développer de manière hétérogène sur la phase gazeuse en contact avec la surface. Les méthodes physiques offrent des matrices hôtes plus diverses et la capacité de contrôler plus facilement la taille, la forme et l'environnement local des nanoparticules. La synthèse physique des nanoparticules peut être réalisée à partir de précurseurs solides, liquides ou gazeux (40).

La pyrolyse laser :

Dans le cadre d'applications photovoltaïques, des nanoparticules comme le TiO_2 dopé avec des nanotubes de carbone ont été synthétisées par la méthode pyrolyse laser (41). De plus, cette méthode a également été appliquée pour créer des nanoparticules constituées de silicium recouvert de carbone qui convient au stockage d'énergie dans les batteries lithium-ion (42).

La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD) :

Les processus CVD sont peut-être l'approche ascendante la plus couramment utilisée pour la fabrication de nanotubes, de nanofils et de nanoparticules. Aujourd'hui il

a été développé à l'origine comme un nouveau procédé de fabrication pour la production efficace de divers produits d'ingénierie notamment les revêtements céramiques nanocomposites et les composants critiques dans de nombreuses industries telles que les semi-conducteurs, la céramique et l'exploitation minière (43). Le principe repose sur la décomposition de précurseurs gazeux attachés. Il adhère et s'accumule sur les substrats (plaquette de silicium ou lamelle de quartz). Généralement, des catalyseurs sont déposés à la surface du substrat et permettent d'activer des réactions chimiques entre le substrat et des précurseurs gazeux (44-46).

1.7.2 Top –down :

En revanche, l'approche descendante tourne autour du broyage et de la fragmentation des matériaux massifs, il s'agit principalement de techniques de mécanosynthèse, d'usinage ou encore de lithographie, cette dernière permet de maîtriser l'organisation des NPs (47), réduisant ainsi la surface totale, ce mécanisme est plus susceptible de fonctionner dans le cas de métaux fragiles (48).

Mécano synthèse :

Comme son nom l'indique, l'énergie mécanique est utilisée pour réduire la taille des grains des matériaux (broyage des poudres métalliques). Dans cette méthode, la taille et la morphologie des particules ne peuvent pas être contrôlées, car la structure est progressivement fractionnée jusqu'à l'obtention de particules de taille nanométrique.

Les tailles de particules obtenues avec ce procédé vont de 0,5 à 10 micromètres (49).

Lithographie :

La lithographie consiste à répliquer des motifs de plus en plus petits, facilitant ainsi le contrôle de la morphologie et de la texture des nano-objets sur les surfaces, contrairement aux méthodes poudres. La qualité des nanostructures fabriquées n'est pas toujours parfaite en raison des défauts (cristallins) créés lors de la préparation (50-52).

1.8 Propriétés et application des nanoparticules métalliques :

L'importance des nanoparticules consiste dans leurs propriétés et applications visuelles, biologiques et catalytiques. Comprendre les propriétés spécifiques des nano-

objets est essentiel pour la fabrication et l'optimisation, par exemple, ils sont utilisés pour produire des robots à l'échelle nanométrique qui peuvent être utilisés pour éliminer les caillots sanguins.

1.8.1 Biologie :

L'infection bactérienne est la principale cause d'infection chronique entraînant la mort depuis l'antiquité, et de nos jours, les NPs telles que les NPs_{Au}, les NPs_{Ag} et d'autres métaux sont souvent préférés comme agents antimicrobiens en raison de leurs surfaces bien développées qui assurent un contact maximal avec l'environnement. La petite taille des nanoparticules métalliques leur permet de pénétrer facilement les membranes cellulaires pour affecter les processus intracellulaires (53), car elles contiennent de puissants inhibiteurs de souches résistantes aux médicaments tels que *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* résistant à l'ampicilline, érythromycine (54).

L'activité antibactérienne potentielle des NPs_{Au} synthétiques a été rapportée par **Balagurunathan et al**, utilisant *S. viridogènes*, qui a montré une bonne activité antibactérienne contre *S. aureus* et *E. coli* (55).

Samundeeswari et al, ont montré que les NPs_{Ag} synthétisés par *S. albogriseolus* pouvaient être utilisés comme agents antibactériens possibles pour éliminer les micro-organismes pathogènes (56).

1.8.2 Catalyse :

Les nanoparticules métalliques sont connues pour agir comme catalyseurs de diverses réactions chimiques. Par conséquent, les nanoparticules métalliques de tailles comprises entre 1 et 10 nm agissent comme des catalyseurs efficaces, car la fraction d'atomes de surface augmente avec la diminution de la taille des particules. Les nanoparticules métalliques doivent être stabilisées dans des conditions catalytiques pour éviter la formation d'agrégats en solution (57).

1.8.3 Optique :

Lorsque la taille des nanoparticules est réduite, leurs propriétés optiques changent, comme les nanoparticules d'or, qui peuvent être obtenues sous forme colloïdale par synthèse chimique, les chercheurs soulignent que la taille et la forme des nanoparticules affectent les propriétés d'émission dans le domaine visible (changement de couleur.) Une

fois dilué dans la solution, il prend une couleur rouge à violette (taille réduite). D'autres couleurs comme le vert et le bleu peuvent être obtenues en jouant avec leurs formes (58).

1.9 Matériaux hybrides:

Les matériaux hybrides (59), résultent de l'association de composés inorganiques et organiques pour former des entités mélangées qui bénéficient des propriétés originales.

Le grand avantage de ces composés est qu'ils combinent les propriétés des matrices inorganiques (mécaniques, magnétiques, électriques, optiques, etc...) avec celles des molécules organiques (réactivité, taille et forme moléculaire, etc...).

Ces derniers peuvent ainsi ajouter des propriétés spécifiques à celles des matrices inorganiques (réactivité chimique, propriétés physiques pour améliorer la solubilité dans certains solvants, propriétés de fluorescence pour la détection, etc...). Cette nouvelle entité se situe à l'interface de la chimie organique et inorganique. La recherche a parcouru un long chemin au cours de la dernière décennie. Entre autres domaines d'application, on peut notamment citer :

1.9.1 Capteurs chimiques :

Le but des capteurs chimiques est de fournir une réponse réversible rapide, sensible et sélective à toute excitation. Les matériaux hybrides sont de plus en plus utilisés car ils permettent de répondre pleinement à ces exigences.

1.9.2 Matériaux poreux :

L'une des principales difficultés dans la fabrication de matériaux poreux est le contrôle du nombre, de la taille et de la forme des pores. Les matériaux hybrides permettent un meilleur contrôle de ses différents paramètres en ajustant la taille et la forme des molécules organiques insérées à la taille requise pour les pores.

1.10 Nanoparticules hybrides :

Ces composés sont issus du mariage entre les nanotechnologies et les matériaux hybrides. Ce sont des nanoparticules inorganiques greffées avec des molécules organiques.

La présence de ligands organiques greffés à la surface des nanoparticules présente de nombreux avantages, il s'agit de stabiliser la suspension colloïde en empêchant leur

agrégation. Il favorise leur séparation unique en limitant leur croissance. Du fait de la molécule organique elle-même, il introduit de nouvelles propriétés (réactivité, solubilité, propriétés optiques, etc.).

1.10.1 Greffage de composé organique :

Le greffage de molécules organiques à la surface de nanoparticules ouvre la voie à de nouvelles applications. La grande variété de molécules à notre disposition ouvre de larges horizons pour la création de nanoparticules hybrides. Les liaisons de composés organométalliques les plus répandues sont les liaisons or-thiol et argent-thiol.

En profitant de l'affinité particulière de l'or avec le soufre, des dérivés thiols peuvent être greffés sur des nanoparticules d'or via des liaisons covalentes assez fortes (60-61). Dans cette étude, nous avons choisi le 2-mercaptoéthanesulfonate de sodium, une molécule organique thiolée, comme stabilisant car sa polarité (sulfonate) correspond mieux à une dispersion des nanoparticules dans une phase aqueuse, bien que le facteur de gêne stérique soit à exploiter.

1.11 Les nanoparticules d'or :

L'or est un métal de transition appartenant au groupe « 11 » du tableau périodique, et sa composition atomique est $[\text{Xe}]4f_{14}5d_{10}6s_1$ (62). Contrairement à d'autres métaux, l'or est relativement mou mais possède toujours une conductivité électrique et des propriétés thermiques élevées. Les atomes d'or prennent une forme cristalline en utilisant la méthode cubique face centre (CFC). L'or est apprécié depuis des siècles pour sa malléabilité, sa brillance et sa faible réactivité, souvent utilisé pour les pièces de monnaie et les ornements.

Les nanoparticules en mélange homogène dans un liquide appelé nanoparticules colloïdales sont stabilisées par des ligands ou des tensioactifs. Parmi les autres métaux précieux, les atomes d'or bien organisés le rendent plus électronégatif. Au^{+3} , Au^+ et Au^0 représentent divers états d'oxydation largement connus. Composé d'une quantité spécifique d'atomes, le noyau métallique affiche une structure polyédrique qui suit une forme cohérente.

Structurellement, le cœur métallique présente une géométrie régulière de forme polyédrique composée d'un nombre caractéristique d'atomes. **Fink et al**, ont proposé une

représentation de cet empilement démontrant que les plus grosses nanoparticules contiennent une plus petite proportion d'atomes de surface (voir Tableau 1.4) (63). Depuis l'antiquité, les nanoparticules d'or sont utilisées pour leurs propriétés de coloration dans la verrerie, y compris celles trouvées dans les cathédrales et d'autres types de verre (64). En outre, des matériaux à base de nanoparticules d'or sont utilisés dans certains médicaments (purification du sang et autres médicaments) (65).






Cluster					
Nombre de couches	1	2	3	4	5
Nombre d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes de surface	12	42	92	162	252
Pourcentage d'atomes de surface	92%	76%	63%	52%	45%

Figure 1.4 : Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le nombre d'atomes de surface en fonction de la taille des nanoparticules (64).

1.11.1 Propriétés optiques :

En raison de leurs propriétés uniques, les nanoparticules d'or ont fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années ces propriétés dépendent de la taille et de la forme et diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs (66-67). L'origine physique de ces propriétés est liée à la résonance plasmonique de surface (SPR). Les NPs Au sphériques présentent une gamme de couleurs (par exemple, marron, orange, rouge et violet) en solution aqueuse à mesure que la taille du noyau augmente de 1 à 100 nm, et présentent généralement des tailles de pic d'absorption relative de 500 à 550 nm (68). Cette bande d'absorption est causée par des oscillations collectives de la conduction électronique causées par l'excitation résonnante des photons incidents (Figure 1.5), appelée « Bande de Plasmons de Surface » cependant, cette bande est absente à la fois dans les petites nanoparticules ($d < 2$ nm) et dans les matériaux massifs (69). Le phénomène n'est pas seulement affecté par la taille, mais aussi par la forme, le solvant, les ligands de surface, la charge du noyau et même la proximité d'autres nanoparticules.

La surface de la bande plasmon s'élargit en raison de l'agrégation de nanoparticules qui provoque un décalage significatif vers le rouge de la fréquence SPR.

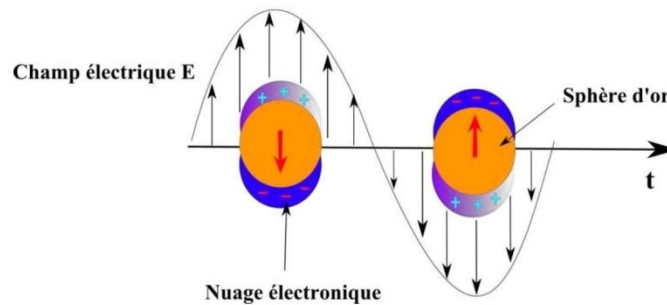


Figure 1.5 : Oscillation périodique du nuage électronique de la surface des nanoparticules d'or induite par une radiation incidente (69).

1.11.2 l'intérêt de nanoparticule d'or :

Nous avons décidé de fabriquer des nanoparticules en or pour un certain nombre de raisons. L'excellente biocompatibilité et la faible toxicité de ces particules en font un excellent choix pour une utilisation dans le corps humain, de plus, leurs résonances plasmoniques, leurs propriétés de surface accordables et leur fluorescence les rendent vraiment uniques (70-72). Les nanoparticules d'or offrent un large éventail d'utilisation, de la détection d'éléments environnementaux à la mise en œuvre dans des thérapies médicales. Ceci est dû à leur technique de production simple et à leur capacité à se fixer aux molécules de soufre. Un certain nombre de méthodes de synthèse ont été développées pour produire des nanoparticules d'or, en commençant par des particules stables avec des tailles accordables allant de 2 à 200 nm, selon l'application.

1.12 Synthèse des nanoparticules d'or :

La synthèse de nanoparticules avec une distribution de taille étroite est depuis longtemps d'intérêt scientifique et technologique depuis la production de sols d'or par **Faraday** en 1857, selon les exigences d'applications données telles que les chimio-biocapteurs, les catalyseurs et les circuits électriques. Pour répondre aux besoins spécifiques de ces applications, différents procédés de synthèse ont été développés utilisant des réducteurs chimiques dans des solvants aqueux et non aqueux.

La taille des NPsAu obtenue peut-être contrôler par de la quantité de réducteur utilisé.

1.12.1 Réduction chimique en milieu aqueux :

La méthode de Turkevich :

Toutes les synthèses d'NPsAu se fait par la réduction de HAuCl_4 , les NPsAu stabilisés au citrate ont été considérés comme les plus populaires depuis longtemps, depuis leur introduction par **Turkevich** en 1951. Avec cette méthode, il est possible de générer des nanoparticules d'or de nature modérément monodispersées. Ils possèdent généralement un diamètre compris entre 10 et 20 nm et la distribution de taille est relativement étroite. Si la quantité de citrate de sodium utilisée diminué, la concentration des ions citrate qui sont cruciaux pour maintenir la stabilité des particules diminue également. Ce qui provoque l'agrégation de petites particules plus grosses (73).

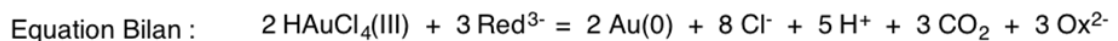
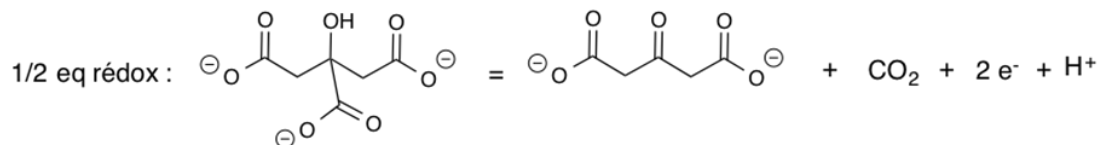


Figure 1.6 : Réaction d'oxydoréduction entre l'or Au (III) et le tricitrate de sodium (74).

En 1973, **Frens** (75) a publié une amélioration. Une large gamme de tailles d'NPsAu (15 à 150 nm) a été obtenue en contrôlant le rapport sel d'or /citrate trisodique.

Récemment, plusieurs groupes de recherche ont amélioré la méthode Turkevich frrens pour faciliter l'application pratique des NPsAu stabilisés au citrate. Où une étude remarquable sur le mécanisme de la méthode multi-étapes de Turkevich-Frens a été publiée par le groupe de **Kumar** (76). La première étape de ce processus en plusieurs étapes impliquant des réactions séquentielles et parallèles est l'oxydation de l'acide citrique en dicarboxyacétone. Par conséquent, dans la méthode Turkevich-Frens, le véritable stabilisant NPsAu n'est pas le citrate lui-même, mais l'acétonedicarboxy résultant de l'oxydation du citrate. Sur cette base, des NPsAu presque monodispersés

avec des tailles allant de 20 à 40 nm ont été synthétisés en faisant varier le pH de la solution (77–78). D'autres améliorations de la méthode Turkevich comprenaient le contrôle de la température de réaction (79), l'introduction d'un éclairage fluorescent (80) et l'utilisation d'ultrasons de haute puissance (81-82). Un résultat intéressant du groupe **Punts** (83) sur les NPsAu stabilisés au citrate publié en 2010 est l'utilisation de D₂O comme solvant au lieu de H₂O lors de la synthèse des NPsAu. Une étude récente dirigée par **JW Slot** a rendu le NPAu inférieur à 10 nm en ajoutant de l'acide tannique lors de la synthèse des NPsAu.

En raison du faible pouvoir réducteur de l'acide citrique, la préparation des NPsAu est réalisée sous reflux selon la méthode de Turkevich. Cette synthèse est réalisée à 60°C et plus, l'acide tannique joue un rôle dans la stabilisation du NPsAu en raison de sa grande taille (longue chaîne carbonée). Cette méthode permet de générer des suspensions de NPsAu de tailles très différentes en modifiant simplement le rapport acide tannique/citrate de sodium (84).

Méthode de Murphy :

En utilisant des réducteurs inorganiques et des amines organiques, ont réussi à préparer des nanoparticules d'or monodispersé d'un diamètre de 10 à 50 nm en solution aqueuse, avec deux possibilités, soit en présence ou en l'absence de tensioactifs. L'acide ascorbique est l'un des agents réducteurs les plus couramment utilisés. Dans cette réaction, les ions Au sont complexés avec des molécules de surfactant telles que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), mais ne sont pas directement réduits par l'acide ascorbique, il suffit l'ajout de graines d'or ou d'une petite quantité d'agent réducteur puissant qui conduit à la croissance de diverses morphologies de nanostructures d'or à température ambiante (85). La deuxième synthèse peut avoir lieu en absence du tensioactif donc le sel H_{AuCl}₄ est assuré par l'acide ascorbique, ce dernier fait réduire les atomes d'or Au³⁺ en Au⁰⁺, les NpsAu obtenues, dont de forme sphérique et de taille contrôler par de pH de l'acide ascorbique (86).

Méthode de Perrault et Chan :

Pour la réalisation de nanoparticules d'or monodispersé de 50 à 200 nm de diamètre dans une solution aqueuse, **Perrault** et **Chan** ont utilisé l'hydroquinone pour

réduire HAuCl_4 dans une solution aqueuse qui contient des graines de nanoparticules d'or. Ce processus est similaire à celui utilisé dans le développement de films photographiques, dans lequel les grains d'argent à l'intérieur le film se développe à travers l'ajout d'argent réduit à leur surface. De même, les nanoparticules d'or peuvent catalyser la réduction des ions Au à leur surface. La présence d'un stabilisant tel que le citrate entraîne une croissance contrôlée des particules. En règle générale, les graines d'or sont produites par réduction du citrate. La méthode de réduction de l'hydroquinone étend la plage de taille des particules sphériques monodispersées. Cette méthode peut produire des particules d'au moins 50 à 200 nm (87).

1.12.2 Réduction chimique en milieu organique :

Synthèse de Brust :

La stabilisation des nanoparticules d'or avec des ligands organothiols a été rapportée pour la première fois en 1993 par **Mulvaney** et **Giersig** (88). La méthode Brust-Schiffrin pour la synthèse de petits clusters d'or et de nanoparticules de diamètres compris entre 1,5 et 5,2 nm (13), a depuis eu un impact énorme sur le domaine des nanoparticules d'or car elle permet la synthèse facile de nanoparticules d'or stable à la chaleur et à l'air avec une dispersion réduite et une taille contrôlable. En effet, ces clusters monocouches protégés peuvent être isolés et redispersés à plusieurs reprises dans des solvants organiques courants sans agrégation ou décomposition irréversible, et ils peuvent être facilement manipulés et fonctionnalisés, comme des composés organiques et moléculaires stables (89).

Cette procédure implique généralement trois étapes : le transfert de phase des précurseurs d'or d'une solution aqueuse à la phase organique en utilisant un sel d'ammonium à longue chaîne (par exemple le bromure (TOAB)), réduction d'Au (III) à Au(I) par thiol par la formation d'intermédiaires d'or-thiol et une réduction supplémentaire d'Au (I) à Au (0) par un deuxième réducteur (par exemple NaBH_4) (90).

La synthèse des clusters Au_{55} est également classée dans cette méthode. $\text{Au}_{55}(\text{PPH}_3)_{12}\text{Cl}_6$ a été synthétisé avec succès par la réduction de PPH_3AuCl dans le benzène ou le toluène par le borane gazeux (B_2H_6) en tant qu'agent réducteur au lieu de NaBH_4 , car

B_2H_6 non seulement a réduit directement Au (I) à Au (0), mais aussi à la lié l'excès de PPH_3 pour former PPH_3BH_3 et les a retirées des clusters (91).

1.12.3 Synthèse de polyol :

Le procédé polyol impliquait à l'origine la réduction de sels métalliques pour produire des particules de métal et d'oxyde métallique (92). Un composé métallique ou un sel est dispersé dans un diol à longue chaîne telle que l'éthylène glycol, qui agit à la fois comme solvant et agent réducteur. Après réduction, les particules résultantes sont monodispersées et non agglomérées sur une gamme de taille relativement large allant de quelques nanomètres à des micromètres.

Le PVP (poly(vinylpyrrolidone)) est un réactif de modification de surface représentative pour contrôler cinétiquement le taux de croissance de diverses facettes pour former des nanostructures d'or anisotropes en raison de son excellente capacité d'adsorption (93).

Le procédé polyol synthétisé des polyèdres d'or, des nanobâtonnets et des nanofils dans différentes conditions de réaction (94-96).

1.12.4 Synthèse physique :

En plus de la synthèse chimique des nanoparticules, elles peuvent également être obtenues par des méthodes physiques. Ces synthèses commencent souvent par le même principe de production d'atomes métalliques en phase gazeuse, suivi d'une condensation contrôlée en nanoparticules. Ces synthèses de vapeurs métalliques sont réalisées dans un milieu dispersant souhaité des nanoparticules.

Il est réalisé à partir de particules métalliques en suspension dans une solution adaptée ou sous forme de film immergé dans la solution par exposition aux UV à l'aide d'un laser.

Par exemple, les ions argent en solution sont réduits en atomes et fusionnent pour former des particules plus grosses. Ainsi, des nanoparticules à faible dispersé en taille avec des diamètres de 1,7 nm et 3,4 nm ont pu être obtenues par irradiation laser à 532 nm d'or métallique dans une solution diluée (97).

1.13 Les applications des nanoparticules d'or :

1.13.1 Utilisation des NpsAu dans le domaine médical :

Au cours du dernier demi-siècle, les NPsAu ont été développés de plusieurs manières. La synthèse des NPsAu est maintenant plus fiable et donne des rendements élevés. Ces NPsAu ont des caractéristiques distinctes, à savoir des caractéristiques électriques et optiques dépendantes de la taille et de la forme, et la surface peut être modifiée avec des ligands contenant des groupes fonctionnels. Avec l'aide de ces groupes fonctionnels pour contenir des ligands et d'autres biomolécules, telles que des anticorps, des protéines etc. Les nanoconjugués d'or nouvellement formés ont un champ de recherche plus large en thérapeutique (98). Les NPsAu fournissent des matériaux utiles pour diverses applications biomédicales, méthodes de détection et bioélectronique. Dans le diagnostic des maladies, le processus de liaison des analytes aux NPsAu peut modifier les propriétés physicochimiques des NPsAu.

NPsAu en imagerie et diagnostique :

Les nanoparticules métalliques raffinées (Or) sont de plus en plus utilisées en imagerie pour visualiser les compartiments sous-cellulaires clés ou pour le diagnostic. Pour l'imagerie in vivo, une avidité élevée des NPs dans la liaison à la cible ou leur livraison de charge utile et leur capacité de multiplexage avec des agents thérapeutiques et d'autres agents sont hautement souhaitées.

De plus, la capacité des NPs à entraîner des changements dans les ondes électromagnétiques ou sonores pour transmettre des signaux biologiques aux dispositifs de surveillance est également souhaitée. Parmi les diverses NPs métalliques, en raison de leur numéro atomique élevé, de leur coefficient d'absorption des rayons X élevé et de leurs propriétés optiques uniques, les nanoparticules d'or ont reçu une attention considérable. Cela rend ce nanomatériau idéal pour la microscopie électronique, la tomodensitométrie ou les approches de biodétection colorimétrique la tomodensitométrie (TDM), un système non invasif est fondée sur l'exploitation du balayage des rayons X, son atténuation dans les tissus et la reconstruction d'images informatisées pour obtenir des informations morphologiques et vasculaires dans le corps .Ceci est obtenu en raison du fait que divers tissus ont des affinités différentes pour

absorber les rayons X . L'un des facteurs clés déterminant l'efficacité des agents de contraste CT est un numéro atomique élevé - plus il est élevé, meilleur est le contraste CT qui en résulte. Cela fait des NPsAu des candidats idéaux pour les agents de contraste CT, car le numéro atomique élevé de l'or ($Z = 79$) peut induire une forte suppression des rayons X. Les nanoparticules d'or sont également considérées comme des agents de tomodensitométries idéales pour le sang en raison de leur capacité à franchir les barrières biologiques et à rester dans le flux sanguin pendant une période prolongée. Ainsi, les NPsAu, avec leurs propriétés optiques uniques issues de la résonance plasmonique de surface (SPR), sont considérées comme un excellent outil de diagnostic biomédical en raison de leurs grandes sections transversales d'absorption et de diffusion lorsqu'elles sont excitées .Les approches diagnostiques basées sur les nanotechnologies se sont également révélées être une alternative prometteuses aux méthodes conventionnelles et peu coûteuses de détection des ARNm dans les fluides corporels ou les échantillons de tissu .En 2019, des recherches ont été menées sur l'utilisation de nanoparticules d'or dans le diagnostic du cancer du sein. **Chauhan et al** ont utilisé des NPs d'or sphérique fonctionnalisées au GBCA et un aptamère ADN ciblant le cancer pour l'imagerie IRM. Ils ont montré une absorption accrue de l'agent de contraste avec des lignées cellulaires de cancer du sein pertinent par rapport à des homologues de contrôle non ciblés. L'utilisation de nanoparticules d'or dans le traitement du cancer dépend de leur taille et donc de leur capacité à pénétrer les tissus. La taille influe également sur l'accumulation des nanoparticules, la toxicité systémique et la demi-vie. Il a été démontré que les nanoparticules d'or dites ultra-petites, c'est-à-dire, les nanoparticules d'or de taille <10 nm, en particulier, ont une grande capacité de pénétration dans les tissus, une faible toxicité et une meilleure efficacité d'épuration rénale. **Chen et al**, ont utilisé des nanoparticules d'or très petites comme agent de contraste pour l'imagerie. Ils ont obtenu des nanoparticules d'or marqué au cuivre qui ont présenté une clairance rénale efficace et rapide. Les nanoparticules d'or peuvent donc être potentiellement utilisées pour le diagnostic des maladies rénales (99).

NPsAu pour la vectorisation des médicaments :

L'administration précise de nano-composites aux tissus malades, la surveillance du taux de libération des médicaments et de la zone de libération, l'amélioration de la

biodisponibilité des médicaments sur les sites cibles, l'amélioration de la solubilité et de la stabilité des médicaments ne sont que quelques-unes des caractéristiques attrayantes des médicaments obtenus grâce à l'utilisation de nanoparticules qui a réduit la mortalité.

Des NPsAu ciblées ont été sélectionnées comme supports non toxiques et non immunogènes pour transférer le médicament dans des cellules cancéreuses résistantes aux médicaments sans effets secondaires significatifs (100). Une variété de médicaments peut être connectés aux NPsAu par liaison directe, ligands et adsorption, réalisables grâce à la liaison hydrogène et a des forces telles que van der Waals et les interactions électrostatiques. La liaison or pour libérer des médicaments dans les cellules cancéreuses est généralement plus viable avec la liaison -N que -S. En raison d'une interaction plus forte entre Au et S (101). D'autre part, la forme et la morphologie des NPsAu sont efficaces pour charger et transférer des médicaments. Dans ce domaine, les NCsAu creux connus pour être le meilleur vecteur des médicaments parmi les autres nanostructures (102). D'autres défis qui doivent être surmontés lors de l'administration de médicaments antimicrobiens sont leur faible solubilité dans l'eau, clairance dans le sang, dégradation rapide et cytotoxicité pour les tissus sains. Les NPsAu sont utilisées dans le diagnostic et à des fins thérapeutiques dans ce cas en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que leur grand rapport surface-volume, petite taille, stabilité à des températures élevées et la forte réactivité aux cellules vivantes. Un nouveau système d'administration a été développé dans lequel chaque NPsAu est entouré de nombreuses fractions médicaments, agissant comme un groupe individuel contre les organismes microbiens et capable de pénétrer efficacement la paroi cellulaire. La livraison localisée de molécules antibiotiques est possible grâce à la capacité de NPsAu à les transporter en grande quantité directement dans les cellules.

Traitement du cancer :

L'un des problèmes les plus importants dans le traitement du cancer est que les cellules cancéreuses peuvent détruire les cellules saines. Par exemple, en radiothérapie, le site du rayonnement peut être limité, cependant, le rayonnement peut également endommager certaines cellules saines, entraînant des effets secondaires graves pour les patients. Ainsi, une approche ciblant uniquement les cellules cancéreuses est devenue

l'une des frontières de la recherche sur le cancer ces dernières années. Les nanoparticules (NPsAu) en particulier ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs bonnes propriétés plasmonique, de leur synthèse facile, de leur capacité à fonctionnaliser avec différents matériaux aux fins prévues, de leur faible toxicité, de leur biocompatibilité élevée et de leur accès facile à ses nano-dimensions. Ces particules d'or sont si petites (un centième de la taille d'un globule rouge) qu'elles peuvent traverser les barrières physiologiques normales ou les tissus solides. Non seulement ils aident à l'imagerie des cellules cancéreuses, mais ils peuvent également tuer les tumeurs cancéreuses en les chauffant. Pour permettre aux nanoparticules d'or de se développer directement dans les tumeurs cancéreuses, le polyéthylène glycol a été utilisé comme support pour les ions d'or, qui sont essentiellement un sel d'or dissous dans un liquide. Lorsque ce transporteur atteint la cellule cancéreuse, le microenvironnement acide de la cellule convertit l'or des nanoparticules d'or ionique en nanoparticules. Un autre avantage des nanoparticules d'or, qui absorbent la lumière et libèrent ensuite l'énergie sous forme de chaleur. Cette propriété pourrait faire des nanoparticules un outil idéal pour la thérapie de précision contre le cancer. Parce que les nanoparticules d'or peuvent être intentionnellement insérées dans les cellules cancéreuses puis exposées à la lumière, elles peuvent tuer sélectivement les cellules cancéreuses avec de la chaleur. L'utilisation de nanoparticules d'or a montré une vision claire dans le développement de nouvelles méthodes pour la thérapie rapide du cancer. Les chercheurs espèrent qu'avec la présence de nanoparticules d'or en médecine et l'émergence de nouvelles techniques de diagnostic du cancer, ces nanoparticules seront une bonne alternative au traitement traditionnel de cette maladie (103).

Utilisation de nanoparticules d'or dans les vaccins contre la maladie à coronavirus :

L'endurance de l'humain au cours des 3 dernières années est devenue un différend en raison de l'épidémie de Covid 19. L'Organisation mondiale de la santé a rapporté le 9 juin 2020 que, sur 136 vaccins candidats, 16 étaient des nano vaccins en cours d'essais cliniques (104). Les protéines S sont l'objectif principal de la production de vaccins contre le virus Corona car elles jouent un rôle dans sa pathogénèse. **Chen et al** ont réalisé une étude utilisant des particules synthétiques du type viral comme outil de vaccination

efficace dans un modèle aviaire d'infection par le virus Corona. Des particules de type virus synthétique ont été préparées en incubant les nanoparticules d'or de 100 nm dans la protéine virale optimale solution concentrée. En comparaison avec le virus entier inactivé, les pseudos-particules virales synthétiques ont produit une meilleure protection antivirale (105). Les NPs en général sont les plus préférées lorsqu'il s'agit de détruire un virus mortel. Ceci est principalement dû à leur taille nanométrique et à la flexibilité de modifier une nanoparticule en fonction du virus. L'extérieur de ce virus est recouvert de protéines sous forme de pointes qui infectent nos cellules. On dit que le matériel génétique de ce virus est le ARNm. C'est l'une des principales raisons d'utiliser une nanoparticule pour tuer ce virus. La nanoparticule tendance à imiter un virus. C'est une bonne chose car cela nous donne la possibilité d'attaquer directement le virus sans affecter les cellules voisines. La voie principale de ces virus est d'attaquer notre système respiratoire en se liant aux cellules du système respiratoire et en les affectant à l'aide de pics protéiques à l'heure actuelle, il n'existe aucun moyen thérapeutique confirmé de détruire ces virus à l'aide de NP, mais il est bien connu que les NPs sont le moyen de détruire le virus efficacement (106).

En ophtalmologie :

Les nanoparticules d'or possèdent un intérêt particulier en ophtalmologie en raison de plusieurs caractéristiques les nanoparticules d'or présentent un intérêt particulier en ophtalmologie en raison de plusieurs propriétés. Premièrement, leur potentiel mucoadhésif est l'un des principaux atouts qui les distinguent des autres vecteurs de médicaments décrits en ophtalmologie. La nanotechnologie pourrait accélérer les progrès de l'imagerie et de la thérapie ophtalmiques, et les nanoparticules sont déjà utilisées pour l'administration oculaire de médicaments car elles peuvent être conçues pour transcender les barrières physiques et anatomiques de l'œil (107-108). Les NPs Au présentaient des propriétés optiques intéressantes attribuées à l'effet de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), dont les paramètres peuvent être facilement ajustés en ajustant la géométrie et la taille des nanostructures, et peuvent être déplacés de la région visible du spectre vers la région proche infrarouge du spectre. Dans le cas de la tomographie par cohérence optique, les nanoparticules d'or améliorent la rétrodiffusion de la lumière et améliorent la qualité de l'image, et dans l'imagerie

photoacoustique, elles augmentent l'absorption de la lumière, améliorant ainsi les performances photoacoustiques (109-110). Cependant, la recherche se poursuit pour comprendre le potentiel des nanoparticules d'or dans ce domaine et pour améliorer la mise en œuvre clinique de leurs résultats prometteurs.

1.13.2 Les NPsAu en catalyse :

L'intérêt des chercheurs pour l'activité catalytique des nanoparticules d'or est apparu notamment après les travaux de **Haruta** et **al** à la fin des années 1980, la capacité des nanoparticules d'or à catalyser l'oxydation aérobie du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) même à température ambiante (entre -70°C et +25°C)(111). Outre cette réactivité, les nanoparticules d'or possèdent également une réactivité particulière lorsqu'elles sont exposées à la lumière, induisant des propriétés photocatalytiques. Ces propriétés particulières de l'or nanométrique résultent d'un phénomène appelé résonance plasmon. Citons par exemple les nanoparticules du type AuPd, le palladium est utilisé pour ses propriétés catalytiques intrinsèques et l'or permet un chauffage localisé sous irradiation lumineuse, ce qui améliore la sélectivité par rapport au chauffage classique du mélange réactionnel (112). La recherche s'est également intéressée au couplage de nanoparticules d'or à des semi-conducteurs intrinsèquement photocatalytiques, tels que le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO), le trioxyde de tungstène (WO₃) et autres. L'utilisation de nanoparticules en solution présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients en effet, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer et à coalescer, ce qui réduit leurs performances catalytiques. De plus, ils sont difficilement récupérables du milieu réactionnel. Pour résoudre ce problème, des nanoparticules d'or peuvent être déposées sur des substrats solides chimiquement inertes tels que l'hydrotalcite (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆4H₂O), l'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂) ou le cérium (CeO₂) etc... (113- 114).

1.13.3 Les NPsAu pour l'emballage :

L'or, en tant que substance précieuse, a été tenu en haute estime tout au long de l'histoire humaine. En raison des propriétés uniques et spéciales des atomes d'or, la chimie de l'or a reçu une grande attention. Ces dernières années, il y a eu un intérêt intense pour l'application d'emballage contenant différentes nanoparticules en raison de l'impact sur la durée de conservation, la barrière aux gaz et les propriétés mécaniques

(115-116). De plus, l'effet des NPs sur l'inhibition de la croissance bactérienne a suscité de nouvelles études évaluant la taille, la forme et la concentration des NPs dans les emballages (117). Selon le produit alimentaire, le type de substrat d'emballage est très important. Avec l'ajout de NP métalliques (tel que l'argent, le cuivre, le TiO_2 et l'or) dans les matrices polymères, les propriétés mécaniques, la résistance à la chaleur, les propriétés de barrière aux gaz et les propriétés antimicrobiennes sont considérées comme améliorées par rapport aux polymères usuels (118-119). De plus, certaines de ces NPs augmentent la résistance de l'emballage, comme la résistance thermique et mécanique à haute pression. Des exemples de tels revêtements alimentaires comprennent les emballages à revêtement antifongique pour les cerises, les emballages de viande crue antimicrobiens à base de zéolite d'argent et les revêtements antioxydants pour les champignons (120, 121). Les NPs Au ont suscité un grand intérêt dans les industries de l'emballage médical et alimentaire en raison de leur activité thérapeutique, de la nature inerte et non toxique des NPs d'or et de leurs propriétés catalytiques d'oxydation (119).

1.14 Conclusion :

Cette étude bibliographique révèle l'importance du choix de la méthode de préparation et du support pour obtenir des particules d'or de taille faible qui permet de fonctionnaliser des thiols pour l'utiliser dans divers domaines. Les deux approches << Top down >> et << Bottom up >> sont les techniques principales pour la synthèse des nanoparticules métalliques, malgré les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse par les méthodes chimiques reste la plus fiables et efficaces.

Parmi les nanoparticules les plus utilisées dans le domaine médical, catalytique, et même dans l'emballage sont les nanoparticules d'or grâce à leurs non-toxicités, biocompatibilité et leurs fonctionnalités polyvalentes.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter l'élaboration des nanoparticules par la synthèse des nanoparticules d'or utilisant le citrate de sodium et leur fonctionnalisation par le 2-marcaptoethane sulfonate de sodium.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Produits chimiques :

Nous avons utilisé le sel d'or (+3) le tétrachloroaurate trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ commercialisé par Sigma que nous avons conservé à + 4°C. L'agents réducteur utilisé est : le Citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à 99 % de pureté provenant de Aldrich. L'acide tannique $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ à 95 %. Le 2-mercaptoéthanesulfonate de sodium ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}^{3-}$, Na^+).

Formule	La masse molaire	La masse volumique	Point d'ébullition	Point Fusion	Solubilité
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393.96g/mol	3.90 g.cm ⁻³	200 °C	30 °C	Eau

Tableau 2.1 : Propriétés chimiques du tétrachloroaurique trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Formule	La masse molaire	La masse volumique	Point d'ébullition	Point Fusion	Solubilité
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 94.11g/mol	1,70 g.cm ⁻³	309,60 °C	300 °C	Eau

Tableau 2.2 : Propriétés chimiques de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Formule	La masse molaire	La masse volumique	Point Fusion	Solubilité
$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	1 701,19 g/mol	0,30 à 0,50 g.cm ⁻³	210 °C	Eau

Tableau 2.3 : Les propriétés de L'acide tannique ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$).

Les différentes solutions doivent normalement être préparées dans l'eau Ultra Pure (UP). Son degré de pureté est obtenu par différentes techniques, essentiellement par les procédés membranaires qui sont les plus répandus, particulièrement l'osmose inverse. Dans notre étude, à défaut de disponibilité d'eau ultra pure nous avons utilisé l'eau distillée disponible dans le laboratoire.

Après l'élaboration des nanoparticules d'or, nous avons procédé à une première fonctionnalisation par le 2-mercaptoethane sulfonate de sodium de masse molaire

164.18g/mol. Le choix de ce produit thiolé est purement arbitraire. Notre objectif est de démontrer la faisabilité de cette fonctionnalisation par la liaison forte qui s'établit entre un élément métallique (Au) et un élément organique (S) est une liaison forte dite du type covalent.

2.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate :

La synthèse proposée par **Turkevich** (5), implique l'agent réducteur doux citrate de sodium (triacide) et l'acide tétrachloroaurique comme précurseur de l'or, Cette synthèse nécessite de chauffer la solution. Aucun stabilisant n'est ajouté car le citrate de sodium agit à la fois comme agent réducteur et stabilisant.

2.3 Synthèse des nanoparticules sphériques par la méthode Slot :

En raison de sa simplicité, la méthode Slot et Geuze est largement utilisée qui revête une importance considérable. Grâce à l'utilisation du citrate de sodium et de l'acide tannique comme stabilisant, les sels d'or en phase aqueuse subissent un processus de réduction, formant des NPsAu sphériques à distribution de taille étroite. Une combinaison d'acide tannique, de citrate trisodique, de sel d'or et d'eau ultra pure sont utilisés dans cette synthèse.

2.4 Montage :

Dans ce montage, on a utilisé : deux réfrigérants à eau et deux ballons biocols de 500 mL, dans deux casseroles à bain d'huile (l'huile est meilleure que l'eau. Servent aussi à maintenir la température) sous tenu par deux supports sur deux plaques chauffantes (Figure 2.1).



Figure 2.1 : Schéma du montage pour la synthèse des nanoparticules d'or utilisant le citrate de sodium et l'acide tannique.

2.5 Partie A : Elaboration des nanoparticules d'or nue :

2.5.1 Protocole A :

En dissolvant 10,4 mg ($2,64 \times 10^{-5}$ mol) de sel d'or dans 80 mL d'eau distillée tout en le mettant dans un ballon bicol de 500 mL, chauffé à 60 °C (Figure a).

L'autre solution contenant 41,7 mg ($1,42 \times 10^{-4}$ mol) de citrate de sodium et 10,2 mg d'acide tannique ($5,99 \times 10^{-6}$ mol) dissous dans 20 mL d'eau distillée, puis versée dans un autre ballon bicol de 500 mL, chauffée à 60 °C (Figure b). En versant le contenu du deuxième ballon bicol dans le premier, on constate un changement instantané de la couleur incolore en couleur brune (Figure c), Laisser à 60 °C durant une heure et sous agitation modérée, puis réchauffée jusqu'à l'ébullition pendant 30 min pour bien homogénéiser la solution.

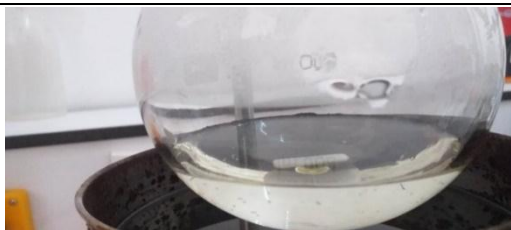


Figure a : Solution de sel d'or



Figure b : Mélange de (citrate + Acide tannique).

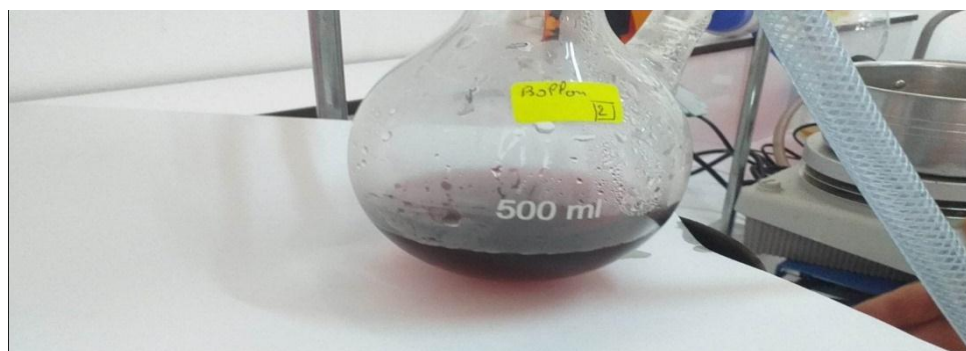


Figure c : Solution colloïdale contenant les nanoparticules.

Figure 2.2 : L'image représente le changement de la couleur incolore en couleur brune.

2.6 Partie B : Le greffage de thiol sur les nanoparticules d'or nue :

L'objectif de cette étude est de développer des nanoparticules hybrides organiques/inorganiques constituées d'un cœur métallique formé d'atomes d'or. Ces

particules doivent avoir une taille comprise entre 5 et 20 nm, non toxiques et stables en solution aqueuse. Cette dernière condition nécessite l'utilisation des molécules organiques appelées espaceurs.

Une molécule organique thiolée et polarisée à l'autre extrémité de sa chaîne carbonée est recherchée en tant que stabilisant. Ainsi le mercaptoethane sulfonate de sodium correspond à ce descriptif.

2.6.1 Protocole B :

La fonctionnalisation des nanoparticules d'or nues est réalisée par simple ajout de petits volumes d'une solution de 2-mercaptoethane sulfonate de sodium ($5.23 \cdot 10^{-2}$ mol/L), celle-ci est préparée par dissolution de 51,60 mg de 2-mercaptoethane dans 6 mL d'eau distillée.

On remplit 4 mL de la solution d'or Dans cinq tubes à essai, nous gardons un tube comme référence (Figure 2.3) puis dans les tubes numérotés 1,2,3 et 4 on ajoute respectivement des concentrations de solution de 2-mercaptoethane sulfonate de sodium $1.57 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $2.62 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $5.23 \cdot 10^{-5}$ mol/L et $7.85 \cdot 10^{-5}$ mol/L (Figure 2.4).



Figure 2.3 : La solution de nanoparticules d'or nue.

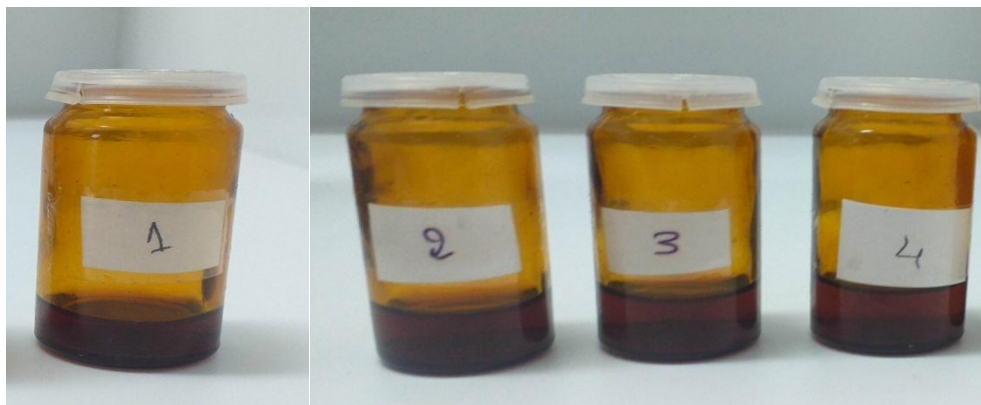


Figure 2.4 : Les 4 échantillons de NPs Au greffées par le 2-mercaptoethane sulfonate.

2.7 Caractérisations des nanoparticules d'or :

Les propriétés de base qui reposent sur la caractérisation des NPs sont les propriétés optiques, la taille, la forme (morphologie) et la charge de surface.

Les nanoparticules d'or ont attiré l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques. Par conséquent, la caractérisation physico-chimique des NPs synthétisées est importante avant de les appliquer dans divers domaines et de déterminer leurs utilisations finales.

Différentes techniques sont utilisées pour caractériser les nanoparticules synthétisées. Une méthode non invasive est la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour mesurer la distribution en taille des nanoparticules synthétiques, et mesurer le maximum d'absorbance des nanoparticules synthétiques par spectrométrie UV-Vis.

Aucune de ces méthodes d'elle-même n'est parfaite, c'est pourquoi il faut utiliser plusieurs méthodes, chacune étant complémentaire à l'autre. Dans cette étude nous avons utilisé deux méthodes, la spectrométrie UV-Vis et la granulométrie laser.

2.7.1 Spectroscopie UV-Visible :

La transition UV-Visible (UV de 185 à 400 nm et visible de 400 à 800 nm) est une analyse qualitative et quantitative, ce dernier est très employé beaucoup plus que l'analyse qualitative grâce à l'utilisation de la loi de Beer – Lambert qui permet de déterminer la concentration et l'absorbance de diverses solutions tels que le dosage de NPs Au dans l'eau.

Loi de Beer – Lamber (122) :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon c l$$

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction L / mol.cm.

C : Concentration.

l : Longueur de la cuve en cm.



Figure 2.5 : Le principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.

Il faut d'abord vérifi e les conditions opératoires de la loi de Beer-Lambert :

Solution dilu e $c < 10^{-2}$ molaire, absence d'interaction solvant -soluté, lumière monochromatique et enfin éviter de travailler avec une absorbance $A > 1,5$.

2.7.2 Granulométrie laser :

L'analyse granulométrique est une technique qui examine la distribution des différentes particules qui composent un échantillon en fonction de leur taille. Cette technique permet de déterminer la stabilité des nanoparticules d'or via le potentiel z eta.

Le potentiel z eta affecte directement la nature des interactions entre les particules et les électrolytes, mais aussi la stabilité des émulsions et des suspensions colloïdales. La charge de surface des nanoparticules d'or dépend également de leur environnement, c' est-à-dire dépend de la nature des charges des molécules qui l'entourent lorsque les particules sont dans un liquide.

La réaggrégation de diverses nanoparticules a été mesurée à l'aide d'un analyseur de nanoparticules Zetasizer. L'instrument mesure la taille à l'aide d'un processus appelé "diffusion dynamique de la lumière (DLS)" pour mesurer le mouvement brownien et le relier à la taille des particules. Pour ce faire, les particules sont irradiées par une lumière laser et le changement d'intensité de la lumière diffusée est analysé. Le DLS est sensible à l'intensité de la lumière diffusée par les particules. Les grosses particules diffusant plus de lumière que les particules plus petites. Par conséquent, cette technique est une excellente pour étudier la stabilité des dispersions de nanoparticules, puisque le DLS est très sensible à la présence d'agrégats. L'analyseur de nanoparticules et le logiciel Zetasizer ont tous deux été fournis par Malvern instruments (123).

2.8 Conclusion :

Les techniques d'analyse deviennent être utilisées dans cette étude permettent de confirmer et de caractériser les nanoparticules d'or synthétisées, les deux méthodes principales deviennent être utilisées sont : la spectroscopie UV-Vis et la granulométrie laser.

Pour confirmer la formation de NPsAu en solution, sa monodispersée et sa distribution homogène, nous utilisons la spectroscopie UV-Vis et la granulométrie laser. Cela donne le diamètre des nanoparticules d'or et vérifie la stabilité colloïdale.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**3.1 Caractérisation par Spectrométrie :**

Dans cette partie, nous nous concentrons sur la synthèse chimique de nanoparticules d'or sphérique par la méthode citrate de sodium/acide tannique en solution aqueuse pour contrôler la distribution de taille. Ces particules sont obtenues en réduisant Au^{3+} avec différents agents réducteurs et le principe de cette synthèse est la formation d'ions Au^0 . Les germes de nanoparticules se forment lorsque ces ions sont réduits en Au^0 , Ainsi la concentration en ions Au^{3+} diminue fortement au cours de la réaction, entraînant une augmentation de la taille des particules. Par conséquent, au fur et à mesure que la taille des particules augmente, il y a moins d'ions en solution, ce qui ralentit le taux de croissance jusqu'à ce qu'un niveau de réduction complète soit atteint. Les ions réduits ont tendance à s'agréger en nanoparticules. En l'absence de ligands dans le milieu, cette aggrégation se poursuit jusqu'à ce que l'or métallique précipite. L'agglomération peut être contrôlée par plusieurs paramètres, notamment la quantité et la nature du réducteur et du stabilisant, la vitesse d'agitation, la concentration du réducteur et même le taux d'ajout.

3.1.1 Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre d'absorption UV-visible permet de confirmer la formation des nanoparticules d'or, le spectre devrait être obtenu et enregistré par un spectrophotomètre de Shimadzu UV-2550 dans le domaine de 400 à 900 nm.

A première vue après la synthèse, l'échantillon apparaît rouge donc on peut dire que l'absorbance probable est comprise entre 450 nm et 600 nm.

Les nanoparticules de métaux nobles ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre. Cette bande d'absorption dite " bande plasmon " (BP) permet d'identifier les caractéristiques des nanoparticules. En fonction de la largeur et de la position de cette bande, on peut déduire des informations sur l'homogénéité et la taille des nanoparticules (124).

Généralement, les particules de métaux nobles sont constituées de deux bandes importantes, une de valence (couche d) et l'autre de conduction, la couleur des NPsAu se produit à cause de la transition interbandes et cela est associé à l'absorption d'un photon dans le domaine visible.

Par exemple, la couleur jaune de l'or dans le visible provient des transitions dites interbandes, qui amènent les électrons des bandes d remplies vers les bandes de conduction ouverte (Sp), au-dessus du niveau de Fermi (125).

3.1.2 Spectres d'absorption des colloïdales d'or du protocole A :

Le spectre UV-visible du mélange en solution aqueuse de 10,4 mg du sel précurseur d'or d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de citrate de sodium ainsi que de l'acide tannique, correspondante au protocole A, présente une bande d'absorption centrée sur 526 nm, ce qui correspond bien à la coloration brune de la solution. Cette information nous confirme la formation de nanoparticules d' Au^0 (Figure 3.1 spectre a).

Nous avons prélevé un d'un collègue « BENAROUS Samiha » (126) après 7 ans de stockage de la solution à $+4^\circ\text{C}$. L'étude de l'échantillon par UV-Vis, montre qu'il y avait formation d'agrégats de nanoparticules d'or ce qui explique l'absence de la bande dans le domaine 500 à 600 nm (Figure 3.1 spectre b).

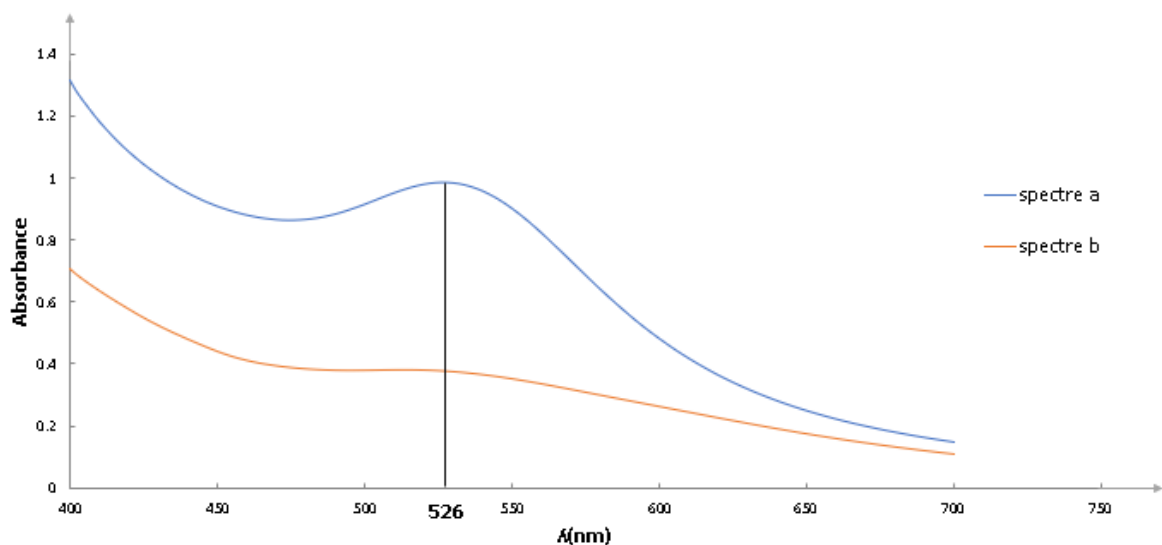


Figure 3.1 : spectre UV-Visible de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

3.2 Caractérisation par Zétasizer :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la DLS est une technique permettant de déterminer la distribution granulométrique des particules en suspension en solution, sans vérifier la morphologie physique des particules. On ne connaît que la distribution granulométrique dans le solvant.

3.2.1 Résultats de la DLS protocole A :

Les propriétés et l'utilisation des nanoparticules dépendent de la taille et de la forme. La caractérisation de la solution de NPsAu par granulométrie a été réalisée au laboratoire LRM et les résultats sont présentés dans les figures ci-dessous :

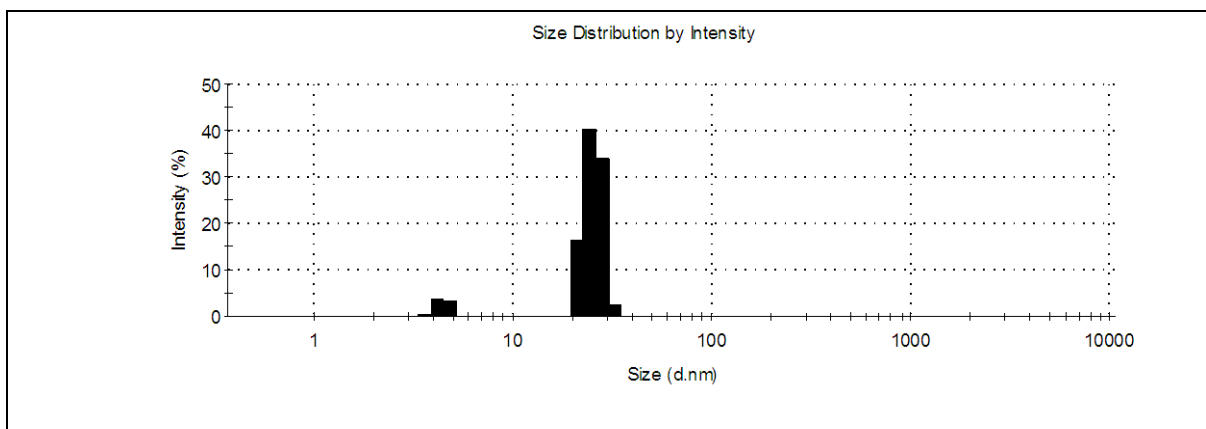


Figure 3.2 : Distribution de l'intensité obtenue par DLS pour le protocole A.

La distribution d'intensité décrit la quantité de lumière diffusée par des particules de différentes tailles. La figure 3.2 montre que l'échantillon est polydispersé (taille moyenne 24.36 nm), qui contient de grosses particules, des agrégats et de la poussière.

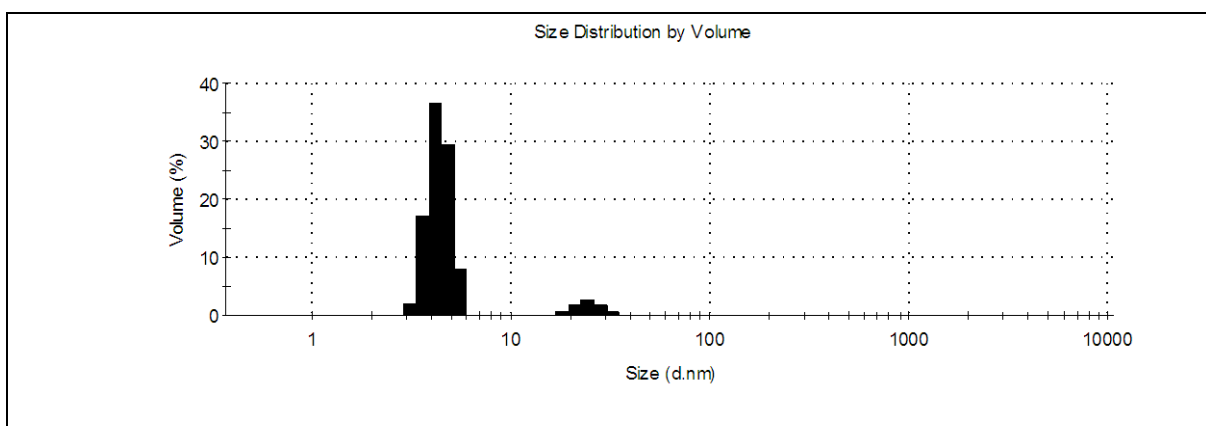


Figure 3.3 : Distribution de volume obtenue par DLS pour le protocole A.

Le diagramme de la distribution de volume montre le volume total de particules de différentes tailles avec une taille moyenne de 4.19 nm.

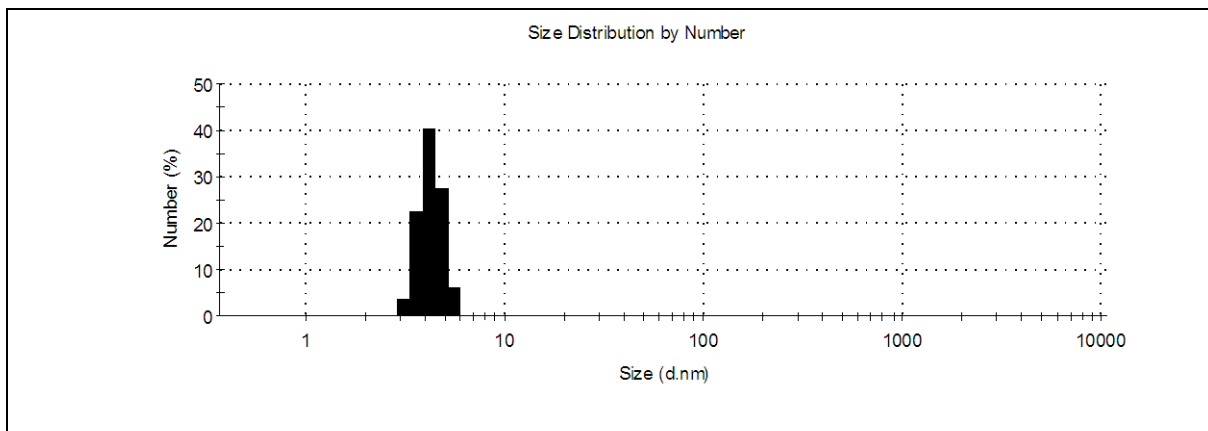


Figure 3.4 : Distribution de nombre obtenue par DLS pour le protocole A.

Sur cette figure, on observe la formation d'un seul pic, ce qui confirme la monodispersité du NPsAu formé avec une taille moyenne de 4,19 nm.

La distribution du nombre met l'accent sur les particules plus petites, tandis que la distribution de l'intensité met l'accent sur les particules plus grosses.

Les distributions de taille en volume et en nombre ne peuvent être utilisées que pour estimer les quantités relatives de matière dans différents pics.

On constate dans la figure 3.5 une augmentation du volume de 4,19 nm à 11,75 nm, qui n'a été observée qu'après 8 semaines de fabrication. Ce qui explique la formation des agrégats des nanoparticules d'or.

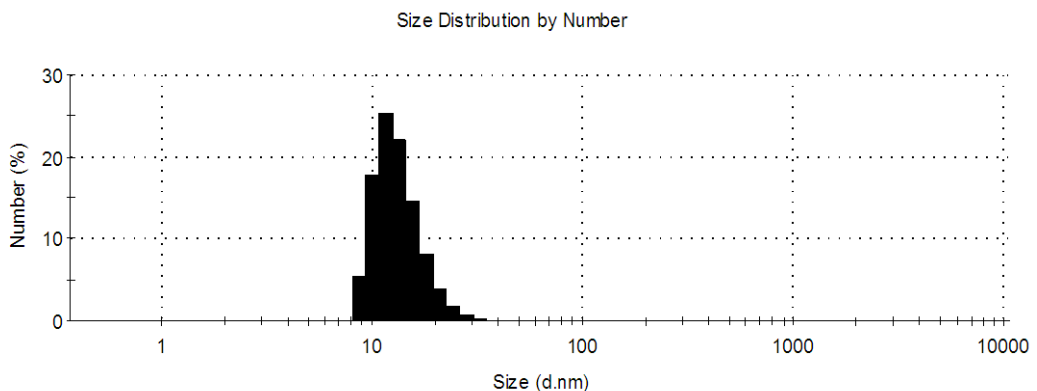


Figure 3.5 : Distribution de nombre obtenue par DLS pour le protocole A après 8 semaines.

3.2.2 Résultat de Protocol B :

Les nanoparticules d'or ont été préparées par réduction de HAuCl_4 , à l'aide de citrate de sodium en présence d'acide tannique selon le protocole décrit dans la partie expérimentale.

Nous avons poursuivi nos études par le greffage du 2-mercaptoethane sulfonate de sodium sur la surface de NPsAu nue. Pour cela, on a mélangé une quantité de particules d'Or à une solution de 2-mercaptoethane sulfonate de sodium. Il est connu que les thiols possèdent une forte affinité envers l'Or (Au). Ainsi, nous avons exploité la présence des groupements thiol (-SH) présents dans la molécule 2-mercaptoethane sulfonate de sodium qui se lie à la surface des NPsAu par des liaisons covalentes. Seulement 33% des atomes de surface sont réellement accessibles. Selon **Paik** (127). Cette valeur est comprise entre 25 et 33 %.

De la même manière, nous avons étudié la distribution granulométrique mesurée du protocole B.

L'analyse granulométrique des solutions obtenues nous donne un pic monodisperse dont la taille moyenne en nombre est de 13.54 nm (Figure 3.6).

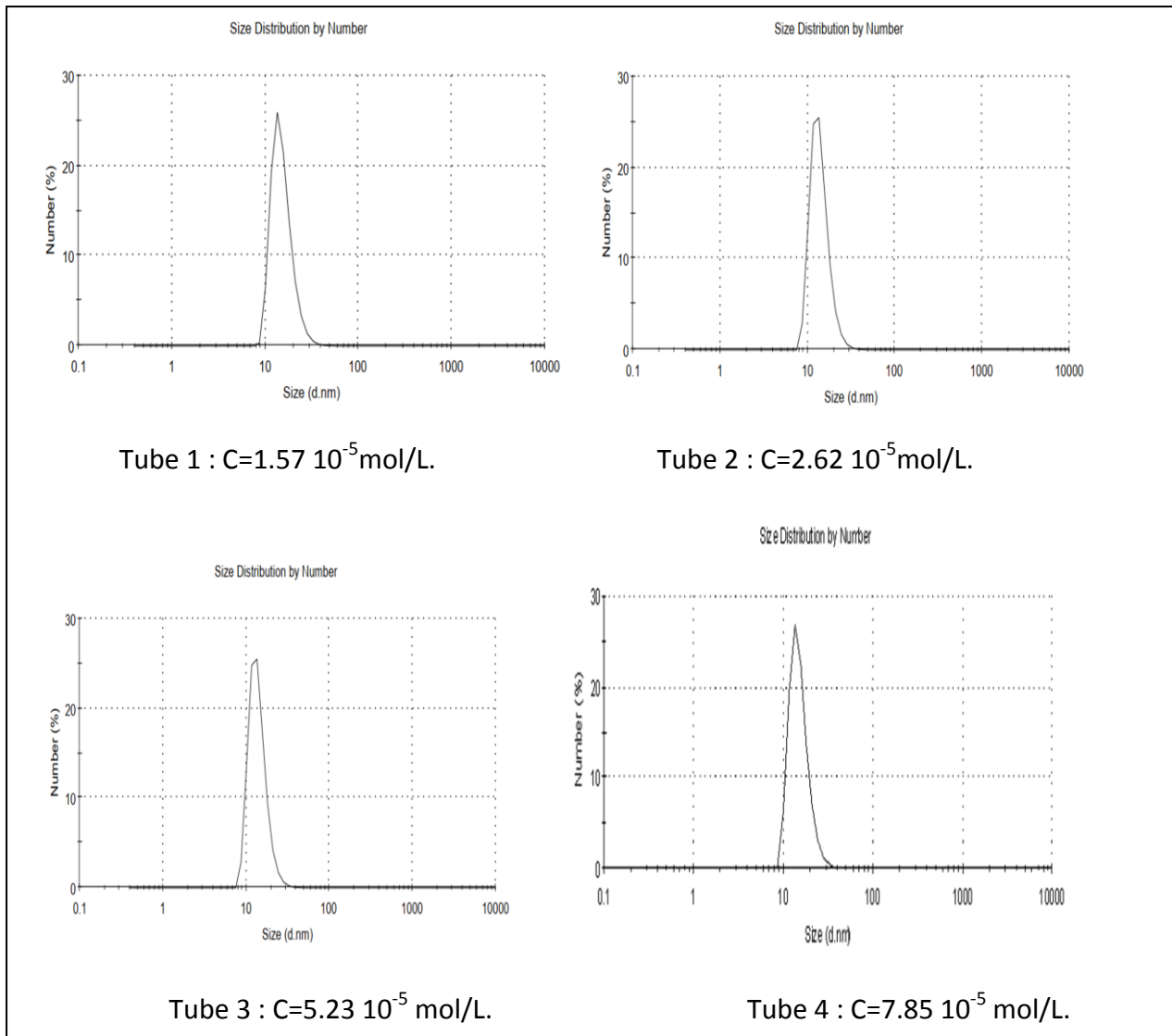


Figure 3.6 : Distribution de taille déterminée avec DLS pour le protocole B à différentes concentrations de mercaptoehane sulfonate.

L'étude de la stabilité des nanoparticules greffées au 2-mercaptoéthane sulfonate de sodium (Figure 3.7) par granulométrie a montré que la taille des nanoparticules d'or passait de 11,70 nm à 13,54 nm et restait stable avec différentes concentrations de 2-mercaptoéthanesulfonate de sodium (Figure 3 .8). Cette stabilité indique que le thiol enrobe les NPsAu (Figure 3.9), c'est-à-dire la formation d'un film monocouche est cela pour trois considérations :

- L'or (Au) est un métal relativement inerte, il résiste à la contamination atmosphérique.
- Il présente une interaction spécifique très forte pour les sulfures.
- Les alcanes thiols à longue chaîne forment un film monocouche uniforme.

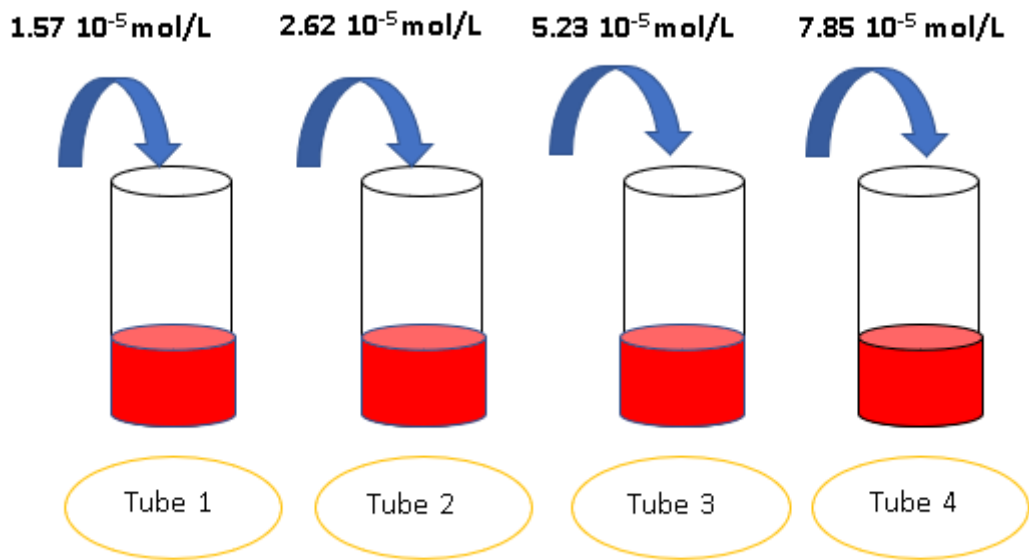


Figure 3.7: Les NPsAu greffées par différent concentration 2-mercaptoethan sulfonate.

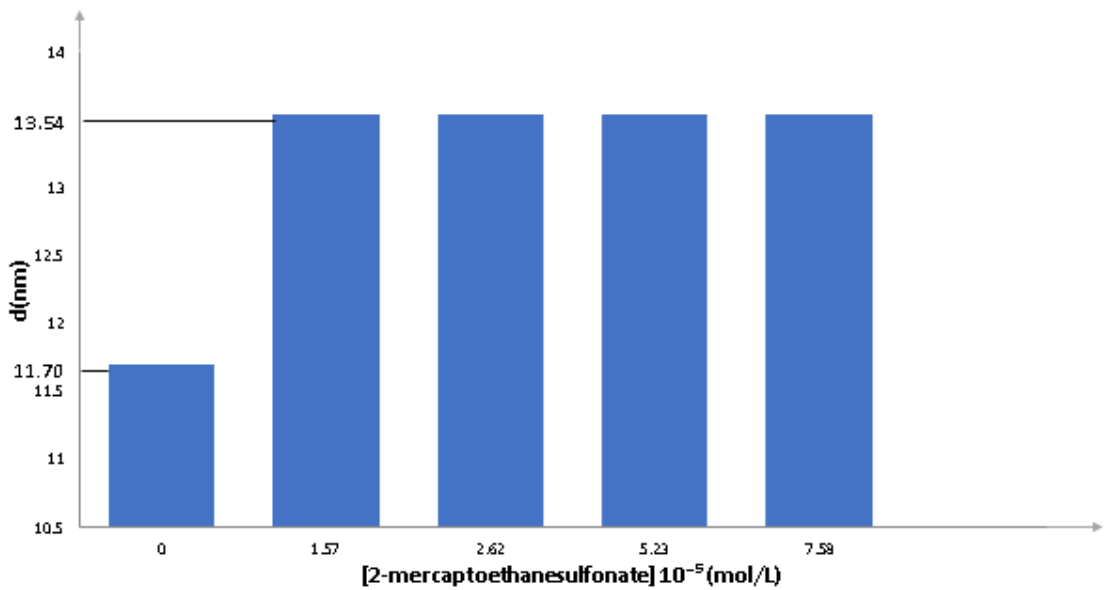


Figure 3.8: La variation de la taille des nanoparticules d'or en fonction de la Concentration de 2-mercaptoethane sulfonate de sodium (protocole B).

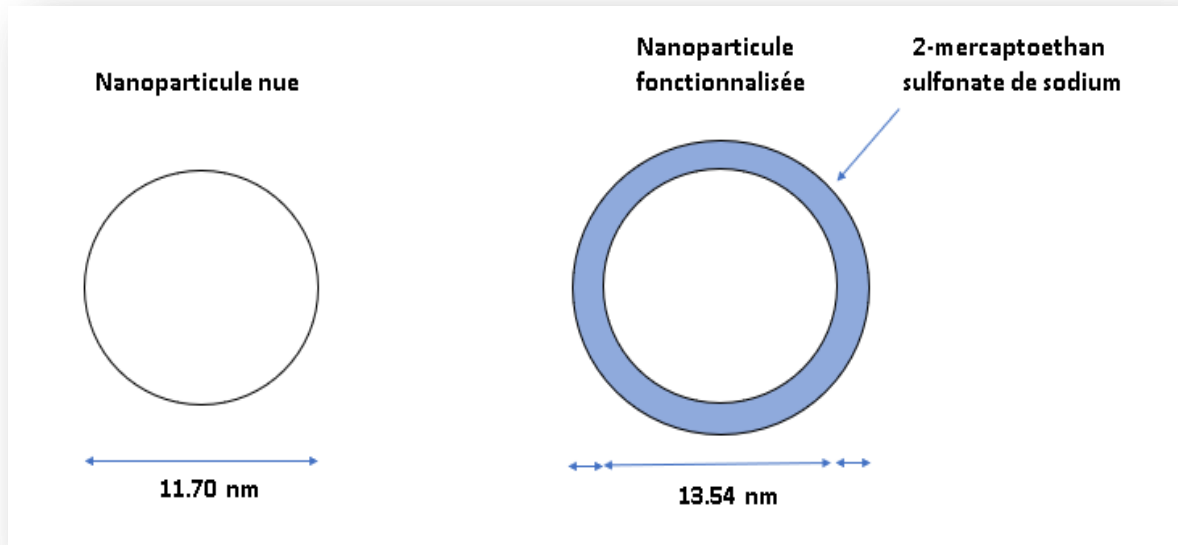


Figure 3. 9: Comparaison de diamètre des NPsAu avant et après la fonctionnalisation.

Dans cette étude nous avons élaboré des nanoparticules d'or par la méthode de turkevich dite méthode citrate. L'utilisation de l'acide tannique lors de la synthèse a permis de diminuer la taille des nanoparticules. Nous avons ensuite réalisé la fonctionnalisation en greffant en surface des molécules 2-mercaptoethane sulfonate utilisée comme molécule de thiol modèle.

Ce greffage est basé sur la forte affinité connue par les chercheurs chimistes à l'atome du soufre (élément organique) envers l'atome d'or Au (élément métallique) d'où l'appellation nanoparticule hybride organique- inorganique.

Les résultats ont montré qu'effectivement une couche de thiol est formée et qui enrobe la surface de la nanoparticule. Ceci est confirmé par l'augmentation de la taille qui passe de 11.70 nm à 13.54 nm.

Une deuxième fonctionnalisation de manière contrôlée et homogène pour justifier leurs nombreuses applications dans le domaine de l'imagerie, du diagnostic, en électronique, en optique, en catalyse ou en bio- ingénierie.

Une utilisation importante des nanoparticules d'or en médecine, en particulier dans le domaine de la thérapie du cancer, où des nanoparticules d'or dispersibles peuvent être

greffées en solution aqueuse. Le greffage peut être effectué en deux étapes : d'abord, un greffage primaire des thiols, des stabilisateurs (le 2-mercaptoéthane sulfonate et l'acide thiomaléique) et une molécule d'espaceur (4-mercaptophénol), alors que le greffage du mercaptoethanesulfonate et de l'acide thiomaléique à leur surface a permis d'obtenir les fonctionnalités requises de solubilité et de protection. D'autre part, le caractère nucléophile des noyaux phénoliques du mercaptophénol permet de greffer un fluorescent (pour suivre l'évolution des nanoparticules dans l'organisme pour la détection). Ceci ouvre la voie pour le greffage de l'acide folique indispensable dans la reconnaissance sélective des cellules cancéreuses.

Les nanoparticules d'or peuvent jouer le rôle de transporteur sélectif de principes actifs. Une fois introduits au cœur de la cellule, ils seraient libérés par une initiation électromagnétique ce qui augmenterait l'efficacité des traitements thérapeutiques.

3.3 Conclusion :

La méthode de synthèse utilisant le citrate de sodium conduit à des nanoparticules biocompatibles, stables, et solubles dans l'eau mais de taille relativement importante (15 nm). L'utilisation de l'acide tannique a permis de réduire considérablement la taille à (4-7 nm). La couverture de la surface des nanoparticules à un certain pourcentage des sites surfaciques accessibles par le greffage du mercaptoéthane sulfonate a permis d'obtenir des solutions colloïdales de nanoparticules d'or de faible diamètre stables.

Dans la méthode Turkevich, les nanoparticules ainsi formées sont stabilisées par des composés tels que les ions citrate. Les solutions préparées ont été caractérisées par spectrophotométrie UV-Vis et par granulométrie laser (zétasizer). Le spectre d'absorption a montré une forte absorption des nanoparticules d'or dans la région visible (centrée en vert). Le maximum de la bande est de 526 nm. Ces résultats indiquent la formation de nanoparticules d'or de différentes tailles. Des mesures de zétasizer nous ont permis de déterminer la taille moyenne et la distribution de taille des nanoparticules d'or qui est en moyenne de 11.70 nm et qui passent après la fonctionnalisation à 13.54 nm.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un enjeu économique et technologique majeur pour les entreprises de l'industrie pharmaceutique à l'industrie chimique. Du fait de l'activité de surface des nanotechnologies, les domaines d'application des nanotechnologies s'élargissent chaque jour. Des nanoparticules de métaux nobles ont été synthétisées et ont suscité l'intérêt en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques.

Comme le montre l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, les nanoparticules métalliques sont utilisées dans un large éventail d'application, et elles peuvent être obtenues par diverses méthodes, chacune présentant des avantages et des inconvénients. Les approches « Descendante » et « Ascendante » ont tendance à converger sur la gamme de tailles et de formes des nano-objets. Néanmoins, l'approche « Bottom-up » apparaît plus riche en matière de matériaux, de diversité structurale et de contrôle des nano-états, tandis que l'approche « top-down » permet d'obtenir un plus grand nombre de matériaux. Mais son contrôle sur le nano-état s'est avéré plus délicat. Les méthodes « Bottom-up » utilisent des procédés de production chimiques et physiques, tandis que les méthodes "Top-down" nécessitent principalement l'utilisation de méthodes mécaniques. Malgré tous les avantages de certaines de ces techniques, la synthèse de nanoparticules métalliques par des techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude. Nous avons réussi à obtenir des nanoparticules d'or en utilisant un mélange citrate/acide tannique comme agent réducteur et stabilisant.

La fonctionnalisation de surface des nanoparticules d'or est une étape importante à laquelle souvent succède directement à la synthèse. C'est un processus intermédiaire et essentiel en vue de l'utilisation de ces particules. Pour cela un ligand thiol (2-mercaptoethan sulfonate de sodium) a été utilisé, pour permet de contrôler la taille des nanoparticules d'or lors de leur synthèse. Ils assurent également la stabilité colloïdale des suspensions de nanoparticules. Les nanoparticules d'or présentent de nombreux

CONCLUSION GENERALE

avantages en raison de leurs biocompatibilités, activité biologique et leurs tailles inférieures à 10 nm ce qui produit des propriétés optiques, car il est capable de franchir les barrières du corps humain en raison de sa taille et de son activité de surfaces uniques, ce qui l'a rendu utilisable dans le développement du traitement de maladies telles que : la vectorisation des médicaments, le traitement de cancer, et l'imagerie ...

Les applications croissantes de la nanotechnologie sont évidemment attribuées aux propriétés uniques des noyaux de nanoparticules, notamment leur absence de toxicité et de leurs caractéristiques optiques, sensorielles, catalytiques et biomédicales.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. FARADAY M. "Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light". Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857, n° 147, p. 145.
2. gold nanoparticle research before and after the Brust-Schiffrin method
departamento de química física, universidade de vigo, 36310 vigo, spain accepted 3rd september 2012.
3. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine Molecules 2020, 25, 112.
4. PARRAVANO, G. Surface reactivity of supported gold II. Hydrogen transfer between benzene and cyclohexane. Journal of Catalysis, 1970, 18(3), 320-328.
5. TURKEVICH J., STEVENSON P. C. and HILLIER J. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". Discussions of the Faraday Society, 1951, n° 11, p. 55-57.
6. TURKEVICH J. "Colloidal gold part I: historical and preparative aspects, morphology and structure". Gold Bulletin, 1985, n° 18, p. 86-91.
7. ESSENTIALS IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY NARENDRA KUMAR SUNITA KUMBHAT by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2016.
8. Utilisation de la nanotechnologie Dans le développement d'engrais organiques et de pesticides Revue internationale des sciences et de la société, 2022, volume 4, numéro 4.
9. Michel WAUTELET/Les nanoparticules inorganiques/10 oct. 2004.
10. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued Faculté de la Technologie Mise en œuvre et valorisation de nanoparticules d'oxyde de fer obtenu par méthode verte, 17/06/2021.
11. S. Dekkers, et al, Presence and risks of nanosilica in food products. Nanotoxicology, 2011, 5(3), 393-405.
12. G. Nohynsk, et al. Grey Goo on the Skin? Nanotechnology, Cosmetic and Sunscreen Safety Critical Reviews in Toxicology, 2007, 37:251-277.
13. Synthesis of Different Nanoparticles for Biological Application Journal of Physics: Conference Series ICAMM 2021.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

14. Fujita, H.; Ohta, S.; Nakamura, N.; Somiya, M.; Horie, M. Progress of Endogenous and Exogenous Nanoparticles for Cancer Therapy and Diagnostics. *Genes* 2023, 14, 259.
15. N.D. Donahue et al. / *Advanced Drug Delivery Reviews* 2019, 143, 68–96.
16. Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization R. Nagarajan, editor, T. Alan Hatton, editor; sponsored by the ACS Division of Colloid and Surface Chemistry 2008.
17. Linkov, F.K. Satterstrom, L. Corey, Nanotoxicology and nanomedicine: making hard decisions. *Nanomedicine: NBM* 2008;4:167-171.
18. Hyuk Suh W, Suslick SK, Stucky Galen D et al Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. *Prog Neurobiol* 2009, 87(3) :133–170.
19. - McNeil, Scott E, ruoroparticle therapeutics : a persohal perspective. s.l. : WIREs Nanomed Nanobiotechnol, 2009. Vol.1, 264-271.
20. Goodman et al Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains *Bioconjugate Chem*, 2004, Vol. 15, No. 4.
21. Chusuei, C. C., Wu, C.-H., Mallavarapu, S., Hou, F. Y. S., Hsu, C.-M., Winiarz, J. G., ... Huang, Y.-W. (Cytotoxicity in the age of nano: The role of fourth period transition metal oxide nanoparticle physicochemical properties. *Chemico-Biological Interactions*, 2013, 206(2), 319–326.
22. Cytotoxic effects and the mechanism of three types of magnetic nanoparticles on human hepatoma BEL-7402 cells Kai et al. *Nanoscale Research Letters* 2011.
23. From Dose to Response: In Vivo Nanoparticle Processing and Potential Toxicity L. Tran et al. (eds.), *Modelling the Toxicity of Nanoparticles, Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2017, Vol. 947.
24. Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review Ayse Busra Sengul Eylem Asmatulu Springer Nature Switzerland AG 2020.
25. Azharuddin, M., Zhu, G. H., Das, D., Ozgur, E., Uzun, L., Turner, A. P., & PATRA, H. K. A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles. *Chem. Commun.*, 2019, 55, 6964–6996.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

26. Srinoi P, Chen YT, Vittur V, Marquez MD, Lee TR Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. *Appl Sci (Switzerland)* 2018,7.
27. Seetharaman PK, Chandrasekaran R, Gnanasekar S, Chandrakasan G, Gupta M, Manikandan DB, Sivaperumal S Antimicrobial and larvicidal activity of eco-friendly silver nanoparticles synthesized from endophytic fungi *Phomopsis liquidambaris*. *Biocatal Agric Biotechnol*, 2018, vol 16. P22–30.
28. R S Rawat J. Phys.: Conf. Ser. 591 012021, 2015.
29. J. Turkevitch, G. Kim, "Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size," *Science*, 1970, vol. 169, no. 3948, pp. 873-879.
30. C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
31. J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1999, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44.
32. Han. M. Y and Quek. C. H., *Langmuir*, 2000, 16, 362-367.
33. Pietrobon. B and Kitaev. V., *Chem. Mater*, 2008, 20, 5186-5190.
34. Okitsu. K, Mizukoshi. Y, Bandow. H, Maeda. Y, Yamamoto. T and Nagata. Y., *Ultrason.Sonochem.*, 1996, 3, S249-S251.
35. Mastai. Y, Polsky. R, Koltypin. Y, Gedanken. A and Hodes. G., *J. Am. Chem. Soc*, 1999, 121, 10047-10052.
36. Suslick. K. S, Hammerton. D. A and Cline. R. E., *J. Am. Chem. Soc*, 1986, 108, 5641- 5642.
37. Nemamcha. A, Rehspringer. J-L and Khatmi. D., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 383-387.
38. Belloni J., Mostafavi M., Remita H., Marignier J.-L., Delcourt M.-O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids, *New J. Chem.*, 1998, 22, p. 1239.
39. Les agrégats, précurseurs des nanoparticules Jacqueline Belloni et Mehran Mostafavi *l'actualité chimique* - janvier-février 2011 - n° 348-349.
40. Swihart. M.T., *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, 2003, 8, 127-133.

41. J. Wang, Y. Lin, M. Pinault, A. Filoramo, M. Fabert, B. Ratier, J. Bouclé, and N. HerlinBoime, "Single-Step Preparation of TiO₂/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 1, pp. 51–56.
42. J. Sourice, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Porcher, C. Haon, A. Bordes, E. De Vito, A. Boulineau, S. Jouanneau Si Larbi, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud, "One- ~ 205 ~ Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol 7, p 6637-6647 .
43. Sabzi, M.; Mousavi Anijdan, S.H.; Shamsodin, M.; Farzam, M.; Hojjati-Najafabadi, A.; Feng, P.; Park, N.; Lee, U. A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms. *Coatings* 2023, 13, 188.
44. Grimes. C.A, Qian. D, Dickey. E. C, Allen. J. L and Eklund. P. C., *J. Appl. Phys.*,2000, 87, 5642-5644.
45. Chopra. N, Bachas. L. G and Knecht. M. R., *Chem. Mater.*,2009, 21, 1176-1178.
46. Combemale. L, Leconte. Y, Portier. X-P, Herlin-Boime. N and Reynaud.C., *J. Alloys and Compounds*, 2009, 483, 468-472.
47. Isabelle Lampre, Hynd Remita. Nanoparticules métalliques et rayonnements ionisants : synthèse et applications. *L'Actualité Chimique*, 2021.
48. Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles, Universidade de Sao~ Paulo, Av., Sao Paulo *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 16114.
49. Ball-milling: the behavior of graphite as a function of the dispersal media, *Carbon*. Vol 40, 2002, Pages 2887-2896.
50. Buckmaster.R, Hanada. T, Kawazoe. Y, Cho. M-W, Yao. T, Urushihara. N and Yamamoto. A., *Nano Lett.*,2005, 5, 771-776.
51. Shen.H, Chen. B, Lu. G, Ning. T, Guan. D, Zhou. Y and Chen. Z., *Nanotechnology*, 2006, 17, 4274-4277
52. Asoh.H, Arai.F and Ono.S., *Electrochem. Commun.*,2007, 9, 535-539.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

53. Krutyakov YA, Kudrinskiy AA, Olenin AY, Lisichkin GV. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russ Chem Rev* 2008, 77 :233–57.
54. Baptista et al Nano-Strategies to Fight Multidrug Resistant Bacteria “A Battle of the Titans.” *Frontiers in Microbiology*, 2018, vol 9.
55. Balagurunathan R, Radhakrishnan M, Brajendran RB, Velmurugan D. Biosynthesis of gold nanoparticles by actinomycete *Streptomyces viridogens* strain HM10. *Indian J Biochem Biophys*, 2011, vol 48,331–335.
56. Samundeeswari A, Dhas SP, Nirmala J, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles using actinobacterium *Streptomyces albogriseolus* and its antibacterial activity. *Biotechnol Appl Biochem* 2012, 59 :503–507.
57. Harish K K, Nagasamy V, Himangshu B, Anuttam K. Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomed J Sci &Tech Res* 2018, 4(2).
58. Salem Marhaba. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. *Physique [physics]*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
59. P. JUDENSTEIN, C. SANCHEZ, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, p511-525.
60. M.BRUST, M. WALKER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, p801-802,.
61. R. NUZZO, D. ALLARA, *J.A.C.S.* 1983, 105, p4481-4483.
62. J.C. Fierro-Gonzalez et B.C. Gates, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16999-17002.
63. J.D. Aiken, R.G. Finke, *J. Mol. Catal, A: Chem*, 1999, 145, 1.
64. S.J. Fleming, *Roman Glass: Reflections on Cultural Change*, University of Pennsylvania, Press Incorporated, 1999.
65. R.R. Arvizo, S. Bhattacharyya, R.A. Kudgus, et al, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 2943-2970.
66. M.A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* (2001) 34, 257.
67. M.A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* (2004) 37, 326.
68. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 7238–7248.
69. V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, *Materials Science and Engineering: R: Reports* (2009) 65, 1.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

70. X. Dai, X. Zhao, Y. Liu, B. Chen, X. Ding, N. Zhao, F.-J. Xu, *Small* 2021, 17, 2006004.
71. M. Jorns, D. Pappas, *Nanomater* 2021, 11, 1448.
72. K. Nejati, M. Dadashpour, T. Gharibi, H. Mellatyar, A. Akbarzadeh, *J. Clust. Sci.* 2021, 1.
73. J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* (1951) 11, 55.
74. culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-inorganique/quelques-syntheses-de-nanoparticules-d-or.
75. G. Frens, *Nature : Phys. Sci.* (1973) 241, 20.
76. S. Kumar, K.S. Gandhi, R. Kumar, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) 46, 3128.
77. C. Li, D. Li, G. Wan, J. Xu, W. Hou, *Nanoscale Res. Lett.* (2011) 6, 440.
78. B.-K. Pong, H.I. Elim, J.-H. Chong, W. Ji, B.L. Trout and J.-Y. Lee, *J. Phys. Chem. C* (2007) 111, 6281.
79. A. Rohiman, I. Anshori, A. Surawijaya, I. Idris, *AIP Conf. Proc.* (2011) 1415, 39.
80. J.H. Kim, B.W. Lavin, R.D. Burnett, B.W. Boote, *Nanotechnology* (2011) 22, 285602.
81. L.M.C. Aguilera, M.F. Romano, M.L.A. Gil, I.N. Rodriguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.M.P. Santander, *Untrason. Sonochem.* (2011) 18, 789.
82. C.H. Su, P.L. Wu, C.S. Yeh, *J. Phys. Chem. B* (2003) 107, 14240.
83. I. Ojea-Jimenez, F.M. Romero, N.G. Bastus, V. Puentes, *J. Phys. Chem. C* (2010) 114, 1800.
84. Slot, J. W.; Geuze, H. J., A method to prepare isodisperse colloidal gold sols in the size range 3–17 NM. *Ultramicroscopy* 1984, 15 (4), 383.
85. N.R. Jana, L. Gearheart and C.J. Murphy, *Langmuir* (2001) 17, 6782.
86. O. Spalfa, F. Testard, J. Han, g. Ab6cassis etQ, RonE Cinitique et mdconisme de crotssonce oe ndnoparticules d'or suivis par UVSMS ond XANES. s.l. j published by EDP Sciences,2013. Vol.6, 10 1051-01010.
87. S.D. Perrault and W.C.W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) 131, 17042.
88. M. Giersig and P. Mulvaney, *Langmuir* (1993) 9, 3408.
89. 13. M. Brust, J. Fink, D.Bethell, D.J. Schiffrin and C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Com-mun.* (1995) 1655.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

90. F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics* (1989) 32, 198.
91. G. Schmid, *Chem. Soc. Rev.* (2008) 37, 1909.
92. N. Zheng, J. Fan and G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 6550.
93. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004) 43, 3673.
94. D. Seo, C.I. Yoo, J.C. Park, S.M. Park, S. Ryu and H. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008) 47, 763.
95. D. Seo, J.H. Park, J. Jung, S.M. Park, S. Ryu, J. Kwak and H. Song, *J. Phys. Chem C* (2009) 113, 3449.
96. D. Seo, J.C. Park and H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 14863.
97. L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1/ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON SPÉCIALITÉ CHIMIE INORGANIQUE/96-2006.
98. Milan, J.; Niemczyk, K.; Kus-Li'skiewicz, M. *Treasure on the Earth—Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. Materials* 2022, 15, 3355.
99. J.H. Lee, J.W. Choi, *Application of plasmonic gold nanoparticle for drug delivery system, Curr. Drug Targets* (2018) 19, 271–278.
100. Y. Cheng, A.C. Samia, J. Li, M.E. Kenney, A. Resnick, C. Burda, *Delivery and efficacy of a cancer drug as a function of the bond to the gold nanoparticle surface, Langmuir* (2010) 26, 2248–2255.
101. T. Sun, Y. Wang, Y. Wang, J. Xu, X. Zhao, S. Vangveravong, R.H. Mach, Y. Xia, *Using SV119-gold nanocage conjugates to eradicate cancer stem cells through a combination of photothermal and chemo therapies, Adv. Healthc. Mater.* (2014) 3, 1283–1291.
102. Ahangari, A.; Salouti, M.; Heidari, Z.; Kazemizadeh, A.R.; Safari, A.A. *Development of gentamicin-gold nanospheres for antimicrobial drug delivery to Staphylococcal infected foci. Drug Deliv.* 2013, 20, 34–39.
103. Masoomeh Yari Kalashgrani a*, Negar Javanmardib *Multifunctional Gold nanoparticle: as novel agents for cancer treatmentJ. Adv. Appl. NanoBio Tech* 2022, Volume 3, Issue 3, Pages: 1-6.
104. WHO. *Draft landscape of COVID-19 candidate vaccines. World Health Organization. R & D Blue Prints. Accessed Jul 2020.*

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

105. Chen, H. W., Huang, C. Y., Lin, S. Y., Fang, Z. S., Hsu, C. H., Lin, J. C., Chen, Y. I., Yao, B. Y., & Hu, C. M. Synthetic virus-like particles prepared via protein corona formation enable effective vaccination in an avian model of coronavirus infection. *Biomaterials*, 2016, 106, 111–118.
106. Alphandéry, E. The potential of various nanotechnologies for coronavirus diagnosis/treatment highlighted through a literature analysis. *Bioconjugate Chemistry*, 31(8), 2020, 1873–1882.
107. Kannan, R.M.; Xu, Q.; Kambhampati, S.P. Nanotechnology approaches for ocular drug delivery. *Middle East Afr. J. Ophthalmol.* 2013, 20, 26–37.
108. Kamaledin, M.A. Nano-ophthalmology: Applications and considerations. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2017, 13, 1459–1472.
109. Meleppat, R.K.; Zhang, P.; Ju, M.J.; Manna, S.K.K.; Jian, Y.; Pugh, E.N.; Zawadzki, R.J. Directional optical coherence tomography reveals melanin concentration-dependent scattering properties of retinal pigment epithelium. *J. Biomed. Opt.* 2019, 24, 066011.
110. Das, D.; Sharma, A.; Rajendran, P.; Pramanik, M. Another decade of photoacoustic imaging. *Phys. Med. Biol.* 2020, 66, 05TR01.
111. MASATAKE H., TETSUHIKO K., HIROSHI S. & NOBUMASA Y, “Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C”, *Chem. Lett.* 1987, 16, pp. 405-408.
112. HUANG X., LI Y., CHEN Y., ZHOU H., DUAN X. & HUANG Y, “Plasmonic and catalytic AuPd nanowheels for the efficient conversion of light into chemical energy”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, pp. 6063-6067.
113. KE X., ZHANG X., ZHAO J., SARINA S., BARRY J. & ZHU H, “Selective reductions using visible light photocatalysts of supported gold nanoparticles”, *Green Chem.* 2013, 15, pp. 236-244.
114. HALLET-TAPLEY G., SILVERO J., BUENO-ALEJO C., GONZÁLEZ-BÉJAR M., MCTIERNAN Ch., GRENIER M., NETTO-FERREIRA J. C. & SCAIANO J, “Supported gold nanoparticles as efficient catalysts in the solvent less plasmon mediated oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohol”, *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117, pp. 12279-12288.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

115. Paidari S, Goli M, Anari ES, Haghdoost NS Evaluation the effects of nanosilver composites synthesized using sol-gel method on inoculated *Vibrio parahaemolyticus* to pink shrimp. *Acta Sci Nutr Health* 2019, 3(2):47–51.
116. Eddin AS, Ibrahim SA, Tahergorabi R Egg quality and safety with an overview of edible coating application for egg preservation. *Food Chem*, 2019, 296 :29–39.
117. Issa A, Ibrahim S, Tahergorabi R Sweet potato starch/clay nanocomposite film: new material for emerging biodegradable food packaging. *MOJ Food Processing Technology*, 2016, 3(3) :00073.
118. Anvar A, Haghghat Kajavi S, Ahari H, Sharifan A, Motallebi A, Kakoolaki S, Paidari S Evaluation of the antibacterial effects of Ag-TiO₂ nanoparticles and optimization of its migration to sturgeon caviar (Beluga). *Iran J Fish Sci*, 2019, 18(4) :954–967.
119. Yeh Y-C, Creran B, Rotello VM Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale* 2012, 4(6) :1871–1880.
120. Ahari H, Karim G, Anvar SA, Paidari S, Mostaghim SA, Mazinani AS Method for producing antimicrobial nanofilms packaging cover based on titanium dioxide through extrusion for extension of food shelf-life. *Google Patents*, 2020.
121. Kurtjak M, Vukomanović M, Suvorov D Antibacterial nanocomposite of functionalized nanogold and gallium-doped hydroxyapatite. 2017, *Mater Lett* 193 :126–129.
122. Universitylib/spectroscopie-ultra-violet-visible/3 août 2021.
123. Characterisation of Colloidal Gold Using Dynamic Light Scattering © Malvern Instruments Ltd. 2007.
124. P. N. Njoki, I-Im S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, Jin Luo, C.-J. Zhong, "Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles," *J. Phys. Chem. C.*, 2007 vol. 111, no. 40, pp. 14664-14669.
125. Prashant. k. Jain, Ivan H. El-Sayed, and M.A. El,Sayed. nonotoddy. 2007.2.18-29.
126. BENAROUS samiha élaboration et caractérisation de nanoparticule d'or colloïdales par voie chimique bottom, 2016.
127. Paik, W.K.; Eu, S.; Lee, K., Chon, S., Kim, M., *Langmuir*, 2000, 16, 10198.

ANNEXE

Description des nanoparticules

Une fois la taille moyenne des nanoparticules déterminée, il est possible d'en déduire :

- le nombre N_{Au} d'atomes d'or par nanoparticules.
- le nombre N_s d'atomes d'or surfacique par nanoparticules.
- le nombre N_{max} de sites réellement accessibles.
- le pourcentage $\%_{max}$ de sites accessibles par rapport au nombre total d'atomes d'or.

La nanoparticule d'or (Au) est assimilée à une sphère de diamètre $d=2r$ dans laquelle les atomes d'or sont empilés selon le mode Cubique Faces Centrées. La compacité c de cet empilement est $c=0.74$; le rayon de l'atome d'or est $r_0=1.46 \text{ \AA}$.

Le diamètre moyen de la nanoparticule étant déterminé, nous pouvons calculer le nombre d'atomes d'or total N_{Au} constituant cette sphère à partir de la compacité c :

$$C = \frac{N_{Au} \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r_0^3}{4/3 \cdot \pi \cdot (d/2)^3} = \frac{\text{(volume réellement occupé)}}{\text{volumr total de la nanoparticule}}$$

Donc :

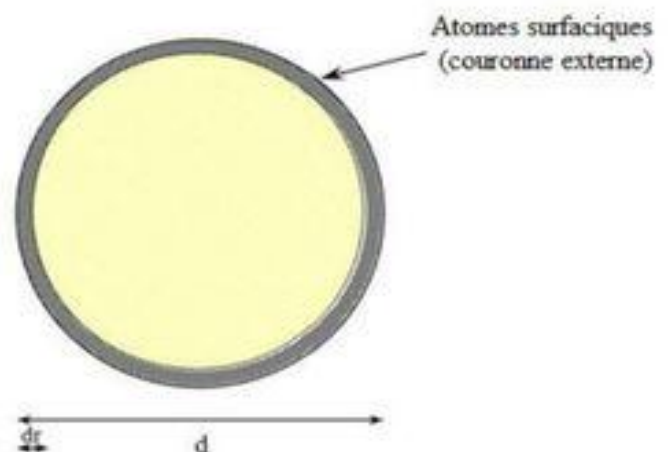
$$N_{Au} = (c/8) \cdot (d / r_0)^3$$

Le nombre d'atome surfacique N_s Situé dans la couronne externe de la nanoparticule est calculé comme suit :

La surface S d'une nanoparticule vaut en première approximation :

$$4S = dv/dr ; \text{ sachant que}$$

$$dv = (N_s \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r_0^3) / c = \text{Volume de la couronne externe}$$



$d_1=2.r_0$ = Largeur de la couronne externe Par définition la surface $S= \pi.d^2/4$

Donc :

$$N_s = 3/2. c. (d / r_0)^2$$

Il faut aussi considérer que seulement 1/3 des atomes de surface n'est accessible. On déduit donc facilement le nombre de sites réellement accessibles

$$N_{\text{accès}} = 1/2. c. (d / r_0)^2$$

En appliquant ces résultats aux deux types de nanoparticules que nous avons formé, nous obtenons les résultats suivants :

Nanoparticules de protocole A (après 8 semaines).	Nanoparticules de protocole B
$d= 11.70 \text{ nm}$	$d= 13.54 \text{ nm}$
$N_{Au}=47603 \text{ Atomes}$	$N_{Au}=73780 \text{ Atomes}$
$N_s = 7128 \text{ Atome}$	$N_s = 9546 \text{ Atome}$
$N_{acc}=2376 \text{ Atomes}$	$N_{acc}=3182 \text{ Atomes}$

Résumé

Les nanoparticules sont généralement définies comme des particules discrètes dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles peuvent être dispersées dans de l'eau (Hydrosols) ou des solvants organiques, selon les conditions de préparation et l'agent d'enrobage entourant les particules. Les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques de ces nanoparticules colloïdales par rapport à leurs matériaux en vrac et homologues moléculaires augmentent rapidement le nombre d'applications potentielles. De plus, les réseaux structuraux à une, deux et trois dimensions, assemblés à partir de sphères colloïdales monodisperses avec des tailles bien ajustées et des propriétés bien définies (surface et volume) démontrent également de nombreuses applications.

L'élaboration de nanoparticules d'or sphériques a été réalisée en utilisant un agent réducteur, le citrate de sodium et en présence de stabilisants, l'acide tannique et le 2-mercaptoéthane sulfonate de sodium. La structure, la fonctionnalisation et la synthèse des nanoparticules d'or, généralement constituées d'une monocouche recouverte d'une couche protectrice organique, font l'objet de plusieurs études ces dernières années. L'agrégation et la dispersion des nanoparticules d'or en solution colloïdale constituent le problème majeur pour leurs applications potentielles.

Les spectres d'absorption optique des NPs_{Au} ont été réalisés dans le domaine du visible (400 à 800 nm). La concentration de la solution colloïdale d'or est constante. Les résultats de la caractérisation par la granulométrie laser (Zetasizer) montrent que les solutions colloïdales sont monodisperses et que la taille des nanoparticules est inférieure à 15 nm et a une valeur autour de 4,2 nm.

Mots clés : Nanoparticules d'or, agrégation, dispersion, fonctionnalisation, citrate de sodium.

Abstract

Nanoparticles are generally defined as discrete particles ranging in size from 1 to 100 nm. They can be dispersed in water ("hydrosols") or organic solvents, depending on the preparation conditions and the coating agent surrounding the particles. The electronic, optical, magnetic and catalytic properties of these colloidal nanoparticles compared to their bulk materials and molecular counterparts rapidly increase the number of potential applications. Moreover, one-, two-, and three-dimensional structural networks assembled from monodisperse colloidal spheres with well-adjusted sizes and well-defined properties (area and volume) also demonstrate numerous applications.

The elaboration of spherical gold nanoparticles was carried out using a reducing agent, sodium citrate and in the presence of stabilizers, tannic acid and sodium 2-mercaptoethane sulfonate. The structure, functionalization and synthesis of gold nanoparticles, generally consisting of a monolayer covered with an organic protective layer, have been the subject of several studies in recent years. The aggregation and dispersion of gold nanoparticles in colloidal solution constitute the major problem for their potential applications.

The optical absorption spectra of the AuNPs were carried out in the visible range (400 to 800 nm). The concentration of the colloidal gold solution is constant. The results of the characterization by laser granulometry (Zetasizer) show that the colloidal solutions are monodisperse and that the size of the nanoparticles is less than 15 nm and has a value around 4.2 nm.

Keywords : Gold nanoparticles, aggregation, dispersion, functionalization, sodium citrate

ملخص:

تُعرّف الجسيمات النانوية عمومًا على أنها جسيمات منفصلة يتراوح حجمها من 1 إلى 100 نانومتر. يمكن أن تنتشر في الماء ("hydrosols") أو مذيبات عضوية، اعتمادًا على ظروف التحضير وعامل الطلاء المحيط بالجسيمات. الخصائص الإلكترونية والضوئية والمغناطيسية والحفاظة لهذه الجسيمات النانوية الغروية مقارنة بموادها السائبة ونظيراتها الجزيئية تزيد بسرعة من عدد التطبيقات المحتملة. علاوة على ذلك، فإن الشبكات الهيكلية أحادية وثنائية وثلاثية الأبعاد التي تم تجميعها من المجالات الغروانية أحادية الانتشار ذات الأحجام المضبوطة جيدًا والخصائص المحددة جيدًا (المساحة والحجم) توضح أيضًا العديد من التطبيقات.

تم تطوير جزيئات الذهب الكروية باستخدام عامل الاختزال، سترات الصوديوم وفي وجود المثبتات وحمض التانيك وسلفونات الصوديوم 2-مركابتوإيثان. هيكل ووظيفة وتركيب جسيمات الذهب النانوية، التي تتكون عمومًا من طبقة أحادية مغطاة بطبقة واقية عضوية، كانت موضوع العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة. يشكل تجميع وتشتت جسيمات الذهب النانوية في المحلول الغروي المشكلة الرئيسية لتطبيقاتها المحتملة.

تم تنفيذ أطياف الامتصاص البصري لجسيمات النانوية الذهبية في النطاق المرئي (400 إلى 800 نانومتر). تركيز محلول الذهب الغروي ثابت. تظهر نتائج التوصيف بواسطة مقياس حبيبات الليزر (زيتا سيزر) أن المحاليل الغروية أحادية التشتت وأن حجم الجسيمات النانوية أقل من 15 نانومتر ولها قيمة حوالى 4.2 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: جسيمات الذهب، التجميع، الانتشار، الوظيفة، سترات الصوديوم.