

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



UNIVERSITE DE TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE, SUBSTANCES NATURELLES ET ANALYSES

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE BIO ORGANIQUE ET THERAPEUTIQUE

MEMOIRE DE MASTER

**SYNTHESE DE NANOPARTICULE D'OR ET LEUR
CARACTERISATION PAR GRANULOMETRIE LASER.**

SOUTENU PAR BOUZAR Abdelbasset LE 14 JUIN 2017

Membre du Jury:

PR A. ATMANI

PR CHABANE SARI SIDI MOHAMED

PR ARRAR ZOHEIR

PRESIDENT

ENCADREUR

EXAMINATEUR

ANNEE 2016-2017

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à mon 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 m'ont été très bénéfiques lors de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres de jury, Professeur **Arrar Zohir** et Professeur **A. Atmani**, d'avoir consacré leur temps pour juger mon travail et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également, les membres des laboratoires COSNA et LRM et particulièrement Messieurs BENARIBA H. et Sid Ahmed pour leur disponibilité.

Je remercie vivement mes collègues de promotion de master : Baghdad Hicham, Benhado Ali, Belkhodja Abdelmadjid, Haddouche Amine, Mankouri Walid, Amar Nawel, Ziani Kadia, Baba Ahmed Ikram, Ould Taleb Ourida Katia, Merzougui Wissam, Ghalem Nassima.

DEDICACES

A mes très chers parents

Aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma

Reconnaissance et tout l'amour que je vous porte.

Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, et vos encouragements.

Jamais il n'aurait vu le jour sans les conseils que vous avez consentis pour mon éducation.

Que Dieu vous protège et vous donne une longue vie pleine de santé et de bonheur !

Résumé

Les Nanoparticules sont généralement définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. Elles peuvent être dispersées dans l'eau ("hydrosols") ou des solvants organiques ("organosols"), selon les conditions de préparation et les agents recouvrants qui entourent les particules. Le nombre d'applications potentielles de ces particules colloïdales se développe rapidement en raison de leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques comparées au matériau en vrac et aux molécules correspondants. En outre, des réseaux structurés en un, deux et trois dimensions assemblés par des sphères colloïdales monodisperses avec des tailles bien ajustées et des propriétés bien définies (en surface et volume) ont montré aussi bien un certain nombre d'applications uniques.

Les nanoparticules d'or sont certains des nanomatériaux les plus étudiés, avec des applications prometteuses dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et la biologie. Afin de protéger les nanoparticules d'or

nus de l'agrégation, de manipuler les propriétés optiques, électroniques et catalytiques du noyau d'or, aussi bien que de contrôler les propriétés d'interface, les nanoparticules d'or sont généralement recouvertes par une couche organique. Les propriétés d'interface d'une surface d'or dérivatisées avec une monocouche auto-assemblée seront ainsi réglées par les fonctionnalités présentes sur la face externe de la monocouche. La synthèse, la fonctionnalisation et la structure de surface des nanoparticules d'or protégée d'une monocouche ont été intensivement étudiées récemment. En outre, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules colloïdales d'or est l'une des questions clés liées à leurs applications potentielles. Ici l'attention particulière a été accordée au contrôle de la stabilité colloïdale en utilisant le citrate de sodium. Les spectres d'absorption optiques des AuNPs sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-vis de 400 à 800 nm en maintenant la concentration d'or constante dans le soluté. La taille de particule est environ 16.2 nm, qui est mesurée par la microscopie électronique à transmission.

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

Abstract

Nanoparticles are generally defined as discrete particles between 1 and 50 nm in size. They can be dispersed in water ("hydrosols") or organic solvents ("organosols"), depending on the preparation conditions and capping agents surrounding the particles. The number of potential applications of these colloidal particles is growing rapidly because of their unique electronic, optical, magnetic and

catalytic properties compared with the corresponding bulk material and molecules. Furthermore, one-,two- and three-dimensionally ordered lattices assembled by monodispersed colloidal pheres with tightly controlled sizes and well defined properties (both surface and bulk) have shown a number of unique applications as well.

Gold nanoparticles and their arrays are some of the most studied nanomaterials, with promising applications in many fields such as electronics, optoelectronics, catalysis and biology. In order to protect bare gold nanoparticles from aggregation, to manipulate the optical, electronic and catalytic properties of the gold core, as well as to control interfacial properties, the gold nanoparticles are generally capped by an organic layer. The interfacial properties of a gold surface derivatized with a selfassembled monolayer will thus be dictated by the functionalities present on the outer side of the monolayer. The synthesis, functionalization and surface structure of monolayer-protected gold nanoparticles have been intensively studied in recent times. In addition, the aggregation and dispersion of colloidal nanoparticles is one of the key issues related to their potential applications. Here special attention has been paid to control of colloid stability using sodium citrate. The optical absorption spectra for GNPs were recorded with a spectrophotometer UV-vis in the range from 400 to 800 nm by keeping the gold concentration constant in aqueous solution. The particle size was about 16.2 nm, which was measured by transmission electron microscopy.

Keywords: Gold nanoparticles, colloid stability, synthesis, aggregation, dispersion, functionalization, sodium citrate.

ملخص

النانو جسيمات تعرف عموما كجسيمات منفصلة ذات بعد يتراوح بين 1 و 50 نانومتر بإمكانها الانحلال في الماء أو في مذيبات عضوية وذلك تبعا لظروف التحضير والعناصر الكيميائية المتوجة التي تحيط بالجسيمات. عدد التطبيقات المحتملة لهذه الجسيمات يزداد بسرعة بسبب الخصائص الإلكترونية المغناطيسية والحفرية (زيادة سرعة التفاعل بحافز كيميائي) الفريدة من نوعها، مقارنة مع المواد الكتلية المقابلة والجزئيات. أضف الى ذلك بنية الشبكات ذات البعد الأحادي، ثنائي أو ثلاثي مجمعة بكرات غروانية أحادية الانتشار مع احجام مضبوطة بصفة دقيقة وخصائص محددة جيدا (في السطح و الحجم) تبين عدد من التطبيقات الفريدة أيضا.

نانو جسيمات الذهب وترتيباتها هي بعض المواد المتناهية الصغر الأكثر دراسة، مع تطبيقات في العديد من المجالات مثل الإلكترونيك، البصريات، الحفر الكيميائي وعلم الأحياء. من أجل حماية جسيمات الذهب العارية من الاندماج، تفعيل الخصائص الإلكترونية، البصرية والحفرية لنواة الذهب و كذلك التحكم في الخصائص البيئية، النانو جسيمات الذهب تتوج عموما بطبقة عضوية، الخصائص البيئية لسطح نانو جسيمات الذهب المستخرجة مع طبقة أحادية مجمعة ذاتيا، تكون منظمة كذلك الوظائف الكائنة على السطح الخارجي للطبقة الأحادية التركيب، الوظيفة وبنية سطح نانو جسيمات الذهب المحمية بطبقة أحادية درست

بكثافة في الآونة الأخيرة، إضافة الى ذلك فإن تجميع وانتشار النانو جسيمات الغر وانية هي أحد المفاتيح الرئيسية المتعلقة بالتطبيقات الممكنة.

هنا اهتمام خاص يرتبط بالتحكم في الاستقرار الغرواني وذلك باستخدام سترات الصوديوم، يتم تسجيل أطيف الامتصاص الضوئية لنانو جسيمات الذهب مع أطيف الأشعة فوق البنفسجية ما بين 400 و 800 نانومتر مع المحافظة على تركيز ثابت لمحلول ($\text{HAuCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$). حجم الجسيمات يتراوح بين 16,2 نانو متر وذلك باستعمال الارسال الالكتروني.

الكلمات المفتاحية : جسيمات الذهب، الاستقرار الغرواني، التركيب، التجمع، الانتشار، الوظيفة، سترات الصوديوم.

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1:	
I. INTRODUCTION.....	8
II. DEFINITIONS.....	8
III. Synthèse des nanoparticules métalliques	9
IV. Les nanoparticules métalliques	11
V. Les propriétés des nanoparticules d'or	12
VI. Synthèse des nanoparticules d'or.....	12
VII. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'or	15
VIII. Applications	
IX. Conclusion	21
Chapitre II	
Partie expérimentale	
I. Produits chimique	21
II. Synthèse des nanoparticules par voie citrate	22
III. Synthèse des nanoparticules d'or utilisant un mélange citrate de sodium / acide tannique	25
IV. Caractérisation	26
V. Conclusion	32
Chapitre III	
Résultats et discussion	
I. Spectroscopie UV-visible	33
II. Synthèse de nanoparticule d'or par voie citrate de sodium / acide tannique.....	36
III. Elaboration de nanoparticule en présence d'acide tannique.....	37
IV. Résultats.....	38
V. Discussion	39
VI. Bolan	42
Conclusion Générale	43

Introduction générale

Les nanotechnologies et les nanosciences constituent un champ de recherche et de développement technologique, Elles sont apparues comme nécessaires en raison du besoin de fabriquer des matériaux avec des propriétés nouvelles et améliorées, susceptibles d'affecter pratiquement tous les secteurs scientifiques : physique, chimique, biologie, santé.etc... Dans ce domaine on peut citer les nanoparticules qui sont constituées d'un ensemble d'atomes de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes ($10^2 < N < 10^7$) [1]. Les nanoparticules possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques et catalytiques uniques, différentes de celles du matériau massif ou de la molécule, liées à leur taille et à leur forme. Ce qui est à l'échelle nanométrique n'est pas simplement tout petit [2]. C'est les nanoparticules qui sont usuellement dispersées en matrices liquides ou solides ou peuvent être couvertes par une coquille ou être déposées sur des substrats. Généralement, ces matrices, coquilles ou substrats sont constitués d'un métal, un semi conducteur, un diélectrique ou une combinaison de ces milieux. Les nanoparticules sont intermédiaires par leur taille entre les atomes et les particules microscopiques pour laquelle le comportement est tout à fait classique, similaire au matériau massif [1].

Les Nanoparticules d'or (AuNPs) sont probablement les membres les plus remarquables des nanoparticules métalliques. Elles ont une variété d'applications en nanomédecine, télédétection, optoélectronique et catalyse [3-7]. Les nanoparticules d'or représentent en effet des outils parfaitement adaptés non seulement par leur synthèse mais aussi par leurs grandes capacités de fonctionnalisation en surface, par greffage de molécules soufrées ou aminées, de molécules biologiques, anticorps. Les propriétés d'interface d'une surface d'or fonctionnalisées avec une monocouche auto-assemblée seront ainsi réglées par les fonctionnalités présentes sur la face externe de la monocouche. La synthèse, la fonctionnalisation et la structure de surface des nanoparticules d'or protégées d'une monocouche ont été intensivement étudiées récemment. En outre, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules colloïdales d'or est l'une des questions clés liées à leurs applications potentielles. Ici l'attention particulière a été accordée au contrôle de la stabilité colloïdale en utilisant le citrate de sodium.

L'objectif de ce travail est de maîtriser la méthode de synthèse de nanoparticules d'or par voie chimique (synthèse organique) et leur caractérisation par la granulométrie laser et spectrophotométrie.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, une mise au point bibliographique sur les nanoparticules d'or est présentée ainsi que d'autres méthodes de synthèse. La caractérisation de ces nanoparticules et leurs domaines d'applications sont brièvement revus.

Chapitre I

I. Introduction

Les nanoparticules métalliques suscitent un intérêt croissant dans divers domaines des sciences et des technologies, ces nanoparticules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés. Leurs propriétés physiques, chimiques spécifiques sont différentes de celles de l'état massif. L'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

II. Définitions:

II.1. Nanoscience

La nanoscience est l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique qui présentent des propriétés, des fonctions et des phénomènes remarquables en raison des capacités d'interagir avec l'environnement en dépit de ses petites dimensions. Les matériaux de l'échelle nano assument souvent des propriétés inhabituelles qui diffèrent des groupes plus gros du même matériel.

II.2. Nanotechnologie

La nanotechnologie est une nouvelle approche à la compréhension et à la maîtrise des propriétés de la matière à l'échelle nanométrique, un nanomètre (un milliardième de mètre) correspondant à la longueur d'une petite molécule.

La nanotechnologie comprend la manipulation, le contrôle et l'intégration d'atomes et molécules pour produire des matériaux, des structures, des composants, des appareils et des systèmes à l'aide de la nanoscience.

II.3. Nanoparticules

Les nanoparticules sont constituées de plusieurs atomes métalliques et généralement sont définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [8]. Elles peuvent être dispersées dans l'eau (« hydrolats ») ou des solvants organiques (« organosols »), selon les conditions de préparation et les constituants des particules. Elles sont utilisées dans divers

domaines allant du biomédicale, électronique, textile, cosmétique, revêtement, à celui des catalyseurs.

Les propriétés des nanoparticules (NPs), en particulier métalliques [9] comme surface-volume élevé, stabilité, excellente biocompatibilité, faible toxicité, [10] et la facilité de fonctionnalisation rendent très attractifs pour des applications biomédicales. [11-13] Parmi eux, nanoparticules d'or (AuNPs) sont explorées intensivement pour leur inertie et cytotoxicité faible [14].

III. Synthèse des nanoparticules métalliques

De nombreuses techniques différentes ont été développées pour élaborer des nanoparticules métalliques, il existe deux stratégies générales pour obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique [15], l'une par voie physique et l'autre par voie chimique.

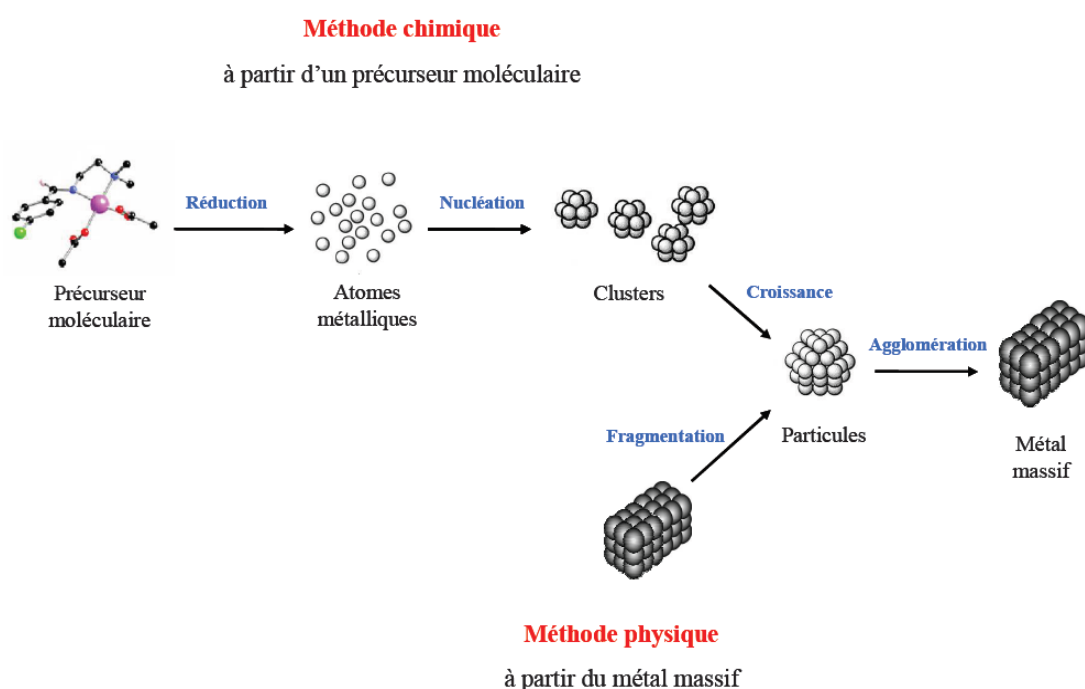


Figure 1. Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

La voie physique dite descendante « top-down ». Technique de haut en bas souffre de la nécessité d'enlever de grandes quantités de matières, consiste à fragmenter l'or massif à l'aide des techniques physiques, citant par exemple, l'ablation laser [16], et l'irradiation ionique [17], qui permettent d'élaborer une large gamme de nanoparticule. La voie chimique d'association

ascendante ou « bottom-up » ou les atomes produits à partir de la réduction des ions sont assemblés pour produire des nanoparticules, il s'agit de réduire un précurseur d'or des techniques de chimie comme la réduction chimique, sono chimie, ou électrochimie.

Parmi ces derniers, la réduction chimique est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules. Elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules

IV. les nanoparticules métalliques

IV.1. Les nanoparticules d'oxyde de Fer

Ce sont des nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes à la fois d'une couche de silice ainsi que d'une couche de polymère, ces particules mesurent environ de 70 nm, elles sont beaucoup plus petites que les liposomes, grâce à leurs propriétés magnétiques, elles ont aussi été appliquées à l'hyperthermie qui provoque une lyse des cellules à proximité et pourrait donc permettre après ciblage des cellules cancéreuses, un traitement anticancéreux en combinant avec la chimio- et radiothérapie.

IV.2. Les nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice sont des particules de taille nanométrique, la synthèse de ces dernières permet d'obtenir des nanoparticules monodispersées dans une gamme de diamètre entre 5 à 500 nm par la méthode de sol-gel [18], ce sont des particules présentant plusieurs qualités qui les rendent particulièrement intéressantes en imagerie médicale, elles sont bien tolérées par le corps, elles peuvent s'y déplacer sans être détruites par les macrophages, elles possèdent une luminescence qui leur est propre lorsqu'elles sont en présence d'un rayonnement infrarouge, elles sont donc détectables et identifiables. En effet, grâce à la luminescence particulière de suivre les déplacements de silice, il serait possible de cibler les cellules cancéreuses et de localiser précisément les tumeurs.

IV.3. Les nanoparticules d'argent

L'argent est largement utilisé pour son activité antibactérienne dans les produits médicaux et de la consommation en raison de son large éventail d'activité et de sa toxicité moindre par rapport à d'autres bactéricides, parmi les nanomatériaux des métaux nobles, les nanoparticules d'argent ont reçu une attention considérable due à leur propriétés physico-chimiques intéressantes, de plus en plus des produits utilisant l'argent sous forme des nanoparticules pour

son activité bactéricide plus efficace, l'application des nanoparticules d'argent comme matériaux anti-bactérien et anti-virus a déterminé des propriétés prometteuses [19].

IV.4. Les nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or (NPAu) sont des particules de l'ordre nanométrique ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$), sont constituées d'atomes d'or emballés par des couches protectrices qui font stabiliser et empêcher leur agrégation, les nanoparticules d'or représentent des objets parfaitement adaptés non seulement par leur non-toxicité mais aussi par leur gamme de taille qui offre une bonne biocompatibilité et biodisponibilité. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leur cœur métallique mais aussi et surtout à leurs énormes capacités de fonctionnalisation en surface par greffage de molécules soufrées (notamment biologiques). Les nombreuses méthodes de synthèses développées pour l'élaboration de nanoparticules d'or permettent tout d'abord l'accès à des particules stables et de taille adaptable en fonction de l'application sur une gamme de 2 à 200 nm.

V. Propriétés des nanoparticules d'or

V.1. Propriétés chimiques

La réactivité chimique des nanoparticules d'or et leurs propriétés d'absorption des molécules sont directement liées à la surface des nanoparticules et en particulier aux différentes configurations possibles des atomes de surface d'une nanoparticule. L'or cristallisé dans la structure cubique à face centrée (cfc). Chaque atome d'or du volume est entouré de 12 atomes voisins, le nombre de coordination de l'atome d'or est donc de 12. En revanche, les atomes de surface sont entourés d'un plus petit nombre d'atomes : un atome sur une surface plane est entouré de seulement 9 atomes, un atome sur une arête, de 7 atomes, et un atome de coin, de 6 atomes, on parle alors pour ces deux derniers cas de sites de basse coordination. Lorsque la taille de la particule diminue, non seulement la proportion d'atomes de surface augmente par rapport aux atomes de volume, mais la proportion d'atomes de coin et d'arête augmente alors que celle d'atomes de plan diminue.

V.2. Propriétés physiques

Du fait de leur nombre fini d'atomes, les nanoparticules métalliques présentent des propriétés physiques différentes de celles du métal massif :

- Leurs propriétés électroniques sont intermédiaires entre celles d'un atome ou d'une petite

molécule qui présente des états discrets d'énergie et qui relève de la chimie quantique et celle du métal massif qui lui, présente une structure de bandes et relève de la physique de l'état solide.

V.3. Propriétés optiques

En général, les propriétés optiques des petites nanoparticules métalliques sont dominées par l'oscillation collective des électrons aux surfaces (connues sous le nom de «résonance plasmonique de surface», SPR ou «résonance des plasmons de surface localisée », LSPR) qui sont en résonance avec le rayonnement électromagnétique incident [20]. Pour l'or, il arrive que la fréquence de résonance de cette oscillation, gouvernée par son constant diélectrique en masse, se situe dans la région visible du spectre électromagnétique [21]. Parce que les nanoparticules ont un rapport surface / volume élevé, la fréquence plasmon est extrêmement sensible à la nature diélectrique (indice de réfraction) de son interface avec le milieu local. Toute modification de l'environnement de ces particules (modification de surface, agrégation, indice de réfraction moyen, etc.) conduit à des changements colorimétriques des dispersions [20]. Du fait du couplage des plasmons, les assemblages (ou agrégations) des nanoparticules d'or sont souvent accompagnées des changements de couleur distincts. Les capteurs colorimétriques utilisant des nanoparticules d'or ont été largement explorés et ont d'importantes applications [20].

VI. Synthèse des nanoparticules d'or

VI.1. Synthèse par méthodes chimique

VI.1.1. Méthode de Brust-Schiffrin

Etant donné que la première synthèse des nanoparticules d'or protégées par thiol en 1994. La méthode de synthèse biphasée Brust-Schiffrin est devenue la synthèse la plus largement utilisée pour synthétiser des petites nanoparticules d'or. Cette méthode a été développée par Brust et Schiffrin en 1994, le diamètre moyen des nanoparticules formées par cette méthode est de l'ordre de 1 à 5 nm [22].

C'est une méthode de synthèse non plus en solution aqueuse mais en milieu organique en présence de l'alcanethiols qui révolutionna le monde des nanotechnologies, cette méthode est basée sur la réduction du dérivés d'or (III) par le borohydrure de sodium (NaBH_4) dans un solvant organique en présence de ligands de coiffage thiol soit par l'utilisation d'une phase de deux système liquide/liquide ou un solvant monophasique approprié.

La méthode de Brust-Schiffrin a été étendue en 1995 à une amélioration de procédure à laquelle les nanoparticules d'or stabilisées par le P-mercaptophénol ont été synthétisées dans une solution de méthanol sans le transfert de phase d'agent tetrachloroaurate (TAOB). De cette façon, l'introduction d'impuretés TAOB a été évitée. En effet, le méthanol est un excellent solvant pour une synthèse à phase unique parce que le HAuCl_4 et P-mercaptophenol est soluble, tout thiol soluble dans le même solvant que HAuCl_4 , tels que le méthanol, l'éthanol ou l'eau permet l'utilisation d'une phase unique pour la synthèse des nanoparticules.

VI.1.2. Le cluster Au_{55} de Schmid et les ligands phosphorés

Au début des années 1980, Schmid a publié l'illustre Au_{55} stabilisé par la phosphine qui est bien connu sous le nom de cluster de Schmid. La formule de cluster d'au de Schmid a été défini comme $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$, a été bien caractérisé par une structure cristalline à rayon X et a montré les propriétés d'une particule de point quantique pour la première fois [22].

Weare et Hutchison, ont amélioré la méthode de Schmid en 2000, ils ont utilisé HAuCl_4 et $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{16})_4\text{Br}$ dans un mélange d'eau-toluène dans laquelle PPh_3 et NaBH_4 ont été ajouté (au lieu de diborane dans la méthode de Schmid).

VI.1.3. Méthode de Zhong

La méthode de Zhong [22], donne des nanoparticules d'or solubles dans l'eau de presque n'importe quelle taille désirée dans la gamme de 10 à 100 nm de diamètre il s'agit d'une réaction en deux étapes, dans la première étape qui est semblable à celle du Turkevich les précurseurs d'or HAuCl_4 sont réduits par l'acrylate de sodium à 100 °C, ce qui donne des graines d'or de 15 nm de diamètre.

La deuxième étape implique un mécanisme de croissance agrégative et ensemence, comme démontré par Njoki et ses collègues [22], la croissance des particules de plus grande taille et mono disperses provient de réduction de l' Au(III) sur la surface des graines d'or par un mélange d'acide acrylique et des agents acrylates de sodium, la réaction se produit à température ambiante ($20 \pm 0,5$ °C) dans environ trois jours, sous le contrôle du pH et de la température de réaction.

VI.1.4. Méthode de Perrault et Chan

En 2000, Perrault et Chan décrivent la synthèse des solutions d'or colloïdales, cette méthode permet d'obtenir des particules de diamètre de 50 à 200 nm par l'utilisation d'un

réducteur de l'acide chlorique c'est l'hydroquinone en solution aqueuse contenant des particules d'or plus petites [22], ils ont utilisé le citrate pour contrôler la croissance des particules.

Cette méthode est un complément de la méthode de Turkevich et Frens afin d'obtenir des particules sphériques et mono dispersées de plus grande taille.

VI.1.5. Synthèse des nanoparticules d'or par voie citrate

Cette synthèse est proposée par Turkevich [22] est basée sur la réduction de l'acide tetrachlorique (HAuCl_4) avec du citrate de sodium dans l'eau à 90-100 °C. C'est le procédé le plus couramment utilisé pour synthétiser les nanoparticules d'or en raison de sa procédure assez simple et la possibilité d'ajuster la taille des nanoparticules de 10 à 150 nm, par la variation de rapport molaire du citrate au HAuCl_4 , les protocoles expérimentaux sont basés sur l'addition rapide de solution du citrate de sodium à une solution aqueuse chaude (90-100 °C) de HAuCl_4 .

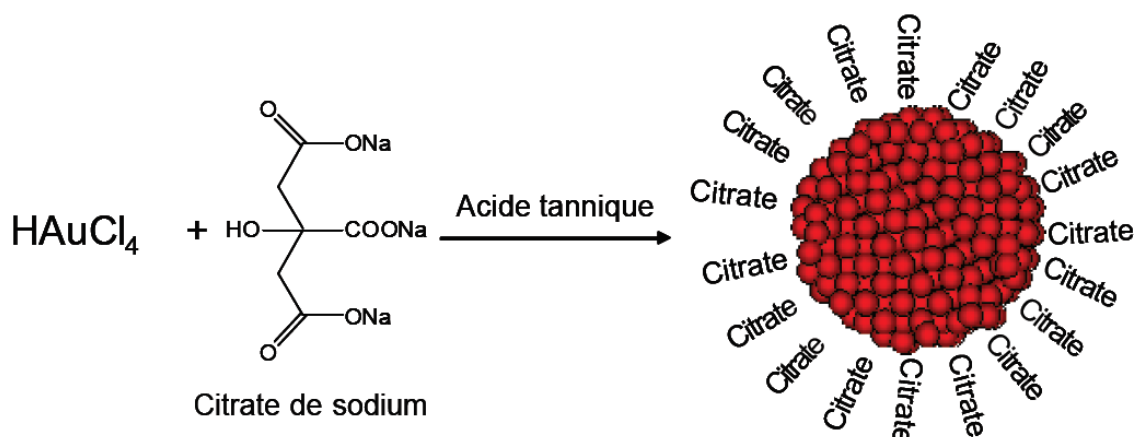


Figure 2. Synthèse des nanoparticules par la voie citrate/ acide tannique.

En 1973, Frens [22] a publié une amélioration c-à-d une large gamme de taille des nanoparticules d'or (de 15 à 150 nm) a été obtenue par le contrôle de citrate trisodique par rapport à l'Au.

Récemment, plusieurs groupes de recherche ont amélioré la méthode de Frens-Turkevich afin de promouvoir l'utilisation pratique des nanoparticules d'or stabilisées au citrate. Kimling et al ont indiqué qu'une faible concentration de citrate conduit à des particules d'or de grande taille et même à l'agrégation des nanoparticules d'or [22].

Une autre modification de la méthode implique l'ordre inverse de l'addition qui a été effectuée par l'ajout de HAuCl_4 à la solution de citrate, cette méthode produit des nanoparticules d'or mono dispersées avec petite taille (moins de 10 nm) [22].

En résumé, la taille des nanoparticules d'or stabilisées au citrate produite par synthèse in situ est comprise entre 5 nm et 150 nm. Quand la taille est diminuée, on obtient des nanoparticules d'or relativement monodispersées, tandis que lorsque la taille est augmentée (en particulier > 20 nm) on obtient des nanoparticules d'or polydispersée.

Des nanoparticules d'or stabilisées au citrate sont utilisées comme intermédiaires dans d'autres préparations en fonctionnalisations comme réaction de substitution du ligand et de la croissance de synthèse.

VI.2. Synthèse des nanoparticules par méthode physique

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les nanoparticules parmi ces techniques, la plus utilisée est l'ablation laser [22], elle est réalisée par illumination UV au moyen d'un laser de particules de métal en suspension dans une solution adéquate ou sous forme d'un film trempé dans la solution.

Une autre méthode basée sur la dispersion d'atomes métalliques en solution a été publiée récemment [22]. Des atomes d'or sont générés à partir d'un morceau d'or dans un réacteur et ensuite congelé à 77 K dans l'acétone sous forme de vapeur puis réchauffé afin de donner des colloïdes d'or. Ces nanoparticules réagissent ensuite avec du dodécane-thiol afin d'obtenir une stabilisation satisfaisante et une bonne dispersion dans le toluène.

VII. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'or

Habituellement, les procédures standards pour la caractérisation de la géométrie, de la stabilité et réactivité des nanoparticules d'or synthétisées par chimie humide s'appuyant sur les spectres UV-Vis, microscopie électronique, électrosphère sur gel, et la granulométrie laser.

VII.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'extinction des colloïdes sont généralement collectés à l'aide d'une norme UV-Vis spectrophotomètre double faisceau. Le spectre a enregistré d'importantes contributions à partir de l'absorption et la dispersion de la lumière, par rapport à des solutions générales recueillies dans les spectres de molécules organiques, où l'absorbance domine. Les caractéristiques spectrales sont liées à la taille des structures et aux interactions entre la lumière et les nano-matériaux. Le pic principal généralement collectées dans les spectres des nanoparticules d'or (bande d'extinction) est la somme de l'absorption et la dispersion liée à la stimulation de la LSPR (Résonance des plasmons de surface localisés). L'augmentation d'onde plus courte à l'arrière-plan est causée par la diffusion Rayleigh, un phénomène élastique dont la probabilité augmente avec la fréquence de la lumière. Ces deux effets sont d'accord avec la forme finale de la gamme typique de colloïdes. La forme, la largeur et l'intensité de la bande plasmon peut donner des renseignements préliminaires sur la forme et la dispersion des nanoparticules d'or dans le colloïde et, si le coefficient d'extinction molaire est connu, de leur concentration.

VII.2. Microscopie électronique

Microscopie à balayage (SEM), microscopie électronique à balayage / transmission (STEM) et La microscopie électronique à transmission (TEM), peut être utilisées pour déterminer précisément la forme et la dimension des nanoparticules, mais c'est une technique coûteuse et longue qui nécessite en outre l'immobilisation des nanoparticules sur supports appropriés. Pour l'analyse par SEM, une goutte de colloïde est laissée sécher sur une puce de silicium dopée N et soumise à une imagerie. Pour l'analyse STEM ou TEM, l'échantillon a été goutté sur des grilles de maille Formvar / Carbon 200 et a été imagé au moins après 20 minutes de séchage. Beaucoup de logiciels, tels que le freeware Image, ont été utilisés pour analyser les images et calculer, généralement sur 300-500 nanoparticules, la taille moyenne et la sphéricité (si nécessaire) des nanostructures.

VII.3. Électrosphère sur gel

Les expériences d'électrosphère sur gel sont un moyen peu coûteux et rapide de mesurer le rapport taille / charge et la stabilité des nanoparticules. Lorsqu'un champ électrique est appliqué

sur un gel d'agarose, les particules chargées sont attirées vers l'électrode de la charge opposée et atteignent une vitesse limitée de dérive proportionnelle au champ électrique et à la motilité des nanoparticules en raison du frottement du maillage du gel. Ainsi, les particules de mêmes dimensions et charges se déplacent avec la même vitesse constante, et le colloïde sera séparé en différentes bandes. Il est donc possible de comprendre le signe de la charge de l'échantillon, et si un échantillon est stable au pH du gel (sinon, les nanoparticules s'accumulent et peuvent courir dans un frottis). Si les échantillons circulent en bandes, il est possible de déterminer la différence de temps de rétention, qui est inversement proportionnelle au rapport de la charge et du rayon hydrodynamique (y compris la sphère de solvation). Une augmentation de ce rayon peut provenir de l'augmentation de volume due à un revêtement ou à la conjugaison de la nanoparticule aux (bio) molécules (colorants ou protéines): plus la molécule est grande, plus grand et plus lent sera le nanosystème.

VII.4. Granulométrie laser:

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure des tailles comprises entre quelques dizaines de nm à 1 mm. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres minérales, émulsions...

VIII. Applications.

VIII.1. Nanoparticules d'or en thérapie:

VIII.1.1. Traitement photothermique plasmonique:

Les dommages photothermiques aux cellules sont actuellement une des avenues de la recherche dans le traitement du cancer et les maladies contagieuses [23], l'essence de ce phénomène c'est les nanoparticules d'or qui ont un maximum d'absorption dans le visible au proche de la région infrarouge et sont très chauds lorsqu'ils sont irradiés avec la lumière. Si dans ce cas, ils sont localisés au-dedans ou autour des cellules cibles (qui peuvent être obtenus en conjuguant des particules d'or aux anticorps ou autres molécules) ces cellules meurent.

Le traitement thermique des cellules cancéreuses a été connu en thérapie tumoral depuis le 18^e siècle; en employant à la fois le chauffage local (avec micro ondes, rayonnement ultrasonique et de radio) et hyper thermie générale (chauffage à 41-47 °C pendant 1h) [23], pour

le chauffage local à 70 °, le temps de chauffage peut être réduit à 3-4 minutes. L'hyperthermie locale et générale conduit à des dommages irréversibles causés par la rupture de la membrane cellulaire et la perméabilité et la dénaturation des protéines.

Naturellement, le processus blesse aussi des tissus sains qui imposent des limitations sérieuses sur l'usage de cette méthode.

VIII.1.2. Thérapie photodynamique avec nanoparticules d'or:

La méthode photodynamique de traitement des maladies oncologiques et certaines maladies infectieuses est basée sur l'application des agents sensibilisants à la lumière appelés photosensibilisateurs, et en règle générale, la lumière visible à une longueur d'onde spécifique [23], le plus souvent les sensibilisateurs sont introduits par voie intraveineuse et même par voie orale est également possible, les substances utilisées en thérapie photodynamique peuvent s'accumuler sélectivement dans les tumeurs ou d'autres tissus cibles (cellules), les tissus affectés sont irradiés avec la lumière de laser à une longueur d'onde correspondant à la pic d'absorption du colorant.

Dans ce cas en dehors de l'émission de chaleur habituelle par absorption [23], un rôle joué par un autre mécanisme, lié à la génération photochimique de l'oxygène singlet et la formation des radicaux très actifs qui induisent la nécrose et l'apoptose dans les cellules tumorales aussi les thérapies photodynamique perturbent la nutrition de la tumeur et conduisent à sa mort en endommageant ses micro vaisseaux.

Le défaut majeur de thérapie photodynamique c'est que le photosensibilisateur reste dans l'organisme pendant une longue période, laissant les tissus des patients très sensibles à la lumière. Sur l'autre part, l'efficacité d'utilisation des colorants pour les tissus sélectifs qui en chauffage [23], est faible en raison de la petite coupe d'absorption du chromophore.

VIII.1.3. Les nanoparticules d'or comme des agents thérapeutiques

En plus d'être utilisées dans le diagnostic et la photothermolyse cellulaire, les nanoparticules d'or ont été plus en plus appliquées directement pour les buts thérapeutiques [23], en 1997 Abraham et Himmel [23], ont rapporté le succès dans le traitement de l'or colloïdale de l'arthrite rhumatoïde dans les êtres humains, En 2008 Abraham a publié un grand nombre des données d'essais cliniques d'Auralos une préparation orale pour le traitement de l'arthrite rhumatoïde sévère [23], Tsai et al [23], décrivent les résultats positifs obtenus lorsque des rats

atteints d'arthrite collagène ont été injectés par voie intra-articulaire, les auteurs expliquent l'effet positif par une amélioration d'activité antagagénique résultant de la liaison de nanoparticule d'or au facteur de croissance de l'endothélium vasculaire, qui conduit à une diminution de l'infiltration du macrophage et de l'inflammation.

VIII.2. Nanoparticules d'or comme supports des médicaments

VIII.2.1. Livraison ciblée des médicaments anticancéreux

Un des aspects les plus prometteurs des nanoparticules d'or en médecine, actuellement sous enquête intense, est la livraison ciblée des médicaments, les objets les plus populaires pour une livraison ciblée sont des préparations anti-tumeurs et des antibiotiques [23]. Les nanoparticules d'or ont été conjuguées à une variété des substances d'anticorps. La conjugaison se fait à la fois par simple absorption physique de préparation sur les nanoparticules d'or et en utilisant des liens d'alcane thiol, l'action des conjugaisons est évaluée à la fois in vitro (principalement) avec des cellules tumeurs, et in vitro avec des souris portants des implants des tumeurs de diverses natures et localisations.

Pour la création d'un système de livraison, les molécules ciblées sont avec les substances activées à fin d'assumer un meilleur ancrage et pénétration du complexe dans les cellules cibles [23].

C'est aussi suggéré d'utiliser des systèmes de livraison multimodale [23] dans lequel les nanoparticules d'or sont chargées avec plusieurs médicaments (hydrophiles et hydrophobes) et avec des substances auxiliaires (molécules cibles, les colorants de thérapie photodynamique, etc. ...

La plupart des chercheurs ont noté la grande efficacité de préparation de l'anti-tumeur des nanoparticules d'or conjuguées [23].

VIII.2.2. Livraison d'autres substances et gènes

Outre les substances anti-tumeurs, autres objets utilisés pour délivrer des nanoparticules d'or sont des antibiotiques et autres agents antibactériens. Gu et al [23] ont préparé un complexe stable de vancomycine-colloïdale et ont démontré leur efficacité vis-à-vis de divers souches

entéropathogènes (incluant la vacomycine résistante) d'*Escherichia coli*, d'*Enterococcus faecium* et d'*Enterococcus faecalis*.

Des résultats similaires ont été présentés par Rosemary et Coll. [23] un complexe formé entre la ciprofloxacine et les nanoparticules d'or a une forte activité antibactérienne contre l'*Escherichia coli*.

Selvaraj et Francis [23], ont rapporté qu'un conjugué or colloïdale de médicament d'antileucémie 5-fluorouracile a présenté un effet antibactérien et antifongique contre *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus Aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, et ont noté que dans tous les cas les complexes médicaments-nanoparticules d'or sont restés stables.

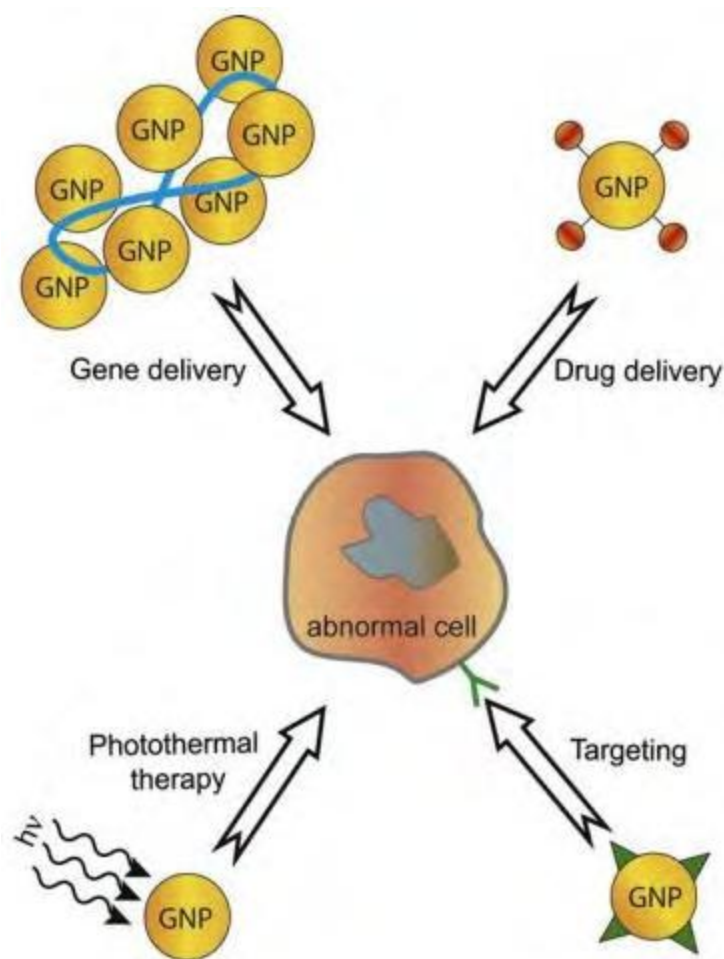


Figure 3. Schéma représentant les différentes applications médicales des nanoparticules d'or.

VIII.3. Les nanoparticules d'or pour la détection d'ADN

L'utilisation des méthodes colorimétriques basées sur les nanoparticules pour la détection de l'ADN a été largement rapportée et revue, les nouvelles approches et techniques de l'ADN

basées sur les nanoparticules d'or-test ADN, ce dernier conjugué à un code à barres bio au format microfluidique à puce, Mirkin et ses collègues [23]. Ont développé une nouvelle version de l'essai biologique à code barres qui utilise des brins bloquants pour inhiber la réhybridation cible et permet de détecter l'ADN génomique double brin. Ce travail ouvre la voie à la transition du test de code à barres biologiques d'une technique de laboratoire à un procédé qui peut être déployé sur le terrain pour la détection rapide et précise d'agents de terrorisme biologique.

Conclusion :

L'étude bibliographique nous a montré que les nanoparticules d'or trouvent des applications dans des divers domaines en fonction des applications visées elles peuvent être synthétisées par plusieurs méthode.

Les deux approches << top down >> et << botum 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 les plus fiables, efficaces et polyvalentes.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter l'élaboration des nanoparticules par la réduction qui permet de contrôler précisément le taux de réduction des ions métalliques, ensuite l'ajout d'un réducteur rapide d'acide tannique permet d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm. Ceci constitue l'objectif de ce travail

Chapitre II

Partie expérimentale

I. Produits chimiques

Les produits chimiques qu'on a utilisés sont de hautes puretés, et les solutions sont préparées dans l'eau ultra pure.

Nous avons utilisés le sel d'or le tétrachloroaurate trihydraté de formule brute ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) fabriqué par sigma que nous conservé à $+4\text{ }^\circ\text{C}$ et sous atmosphère d'azote. Nous avons aussi utilisés comme des agents réducteurs l'acide tannique de formule brute ($\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) à 95% de pureté provient d'Acros organics et le citrate de sodium de formule brute

($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à 99+% de pureté commercialisés par Alridich, et l'eau ultra pure qui est principalement utilisée dans les domaines du semi-conducteurs et dans les industrie pharmaceutique. En raison de l'amélioration constante de miniaturisation dans l'industrie des semi-conducteurs.

L'eau ultra pure ne contient par définition que des molécules H_2O et des ions H^+ et OH^- en équilibre. La production de l'eau ultra pure est souvent divisée en deux étapes, par exemple pour de l'eau du robinet ou de l'eau douce souterraine, l'eau doit d'abord être déminéralisée par filtration membranaire ou échange d'ions. Afin d'atteindre une conductivité ultime de 10 ms/cm.

II. Synthèse des nanoparticules d'or par voie citrate

L'utilisation de citrate de sodium joue un double rôle, premièrement elle permet la stabilisation des nanoparticules en s'adsorbant à leur surface et la création d'une répulsion électrostatique qui empêche l'agrégation des nanoparticules entre elles, deuxièmes elle permet la réduction de Au^{3+} en Au^0 .

La température étant un facteur particulièrement influent nous avons intérêt pour obtenir des résultats reproductibles à température constante. Etant donné d'autre part que nous souhaitons obtenir rapidement des nanoparticules de taille relativement faible nous avons intérêt vu les résultats de chimiométrie à travailler à haute température.

L'influence de concentration de citrate de sodium nous les avons fixés définitivement à des valeurs correspondant à un point assez proche de centre du domaine d'intérêt des expériences de chimiométrie.

Nous avons retenu le protocole expérimental suivant :

Nous dissolvons 115.0 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau ultra pure que nous versons dans un ballon monocol de 250 ml muni d'un réfrigérant à eau, puis nous portons le mélange à reflux.

Lorsque nous sommes à reflux, nous rajoutons rapidement une solution contenant 266.0 mg de citrate de sodium dissous dans 10 ml d'eau ultra pure.

Nous laissons la réaction se dérouler pendant 30 minutes sous agitation modérée. Au début la solution initialement jaune contenant les ions Au^{3+} se change en quelques secondes rouges violets prouvant le changement de degré d'oxydation ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$) et la rapidité cinétique.

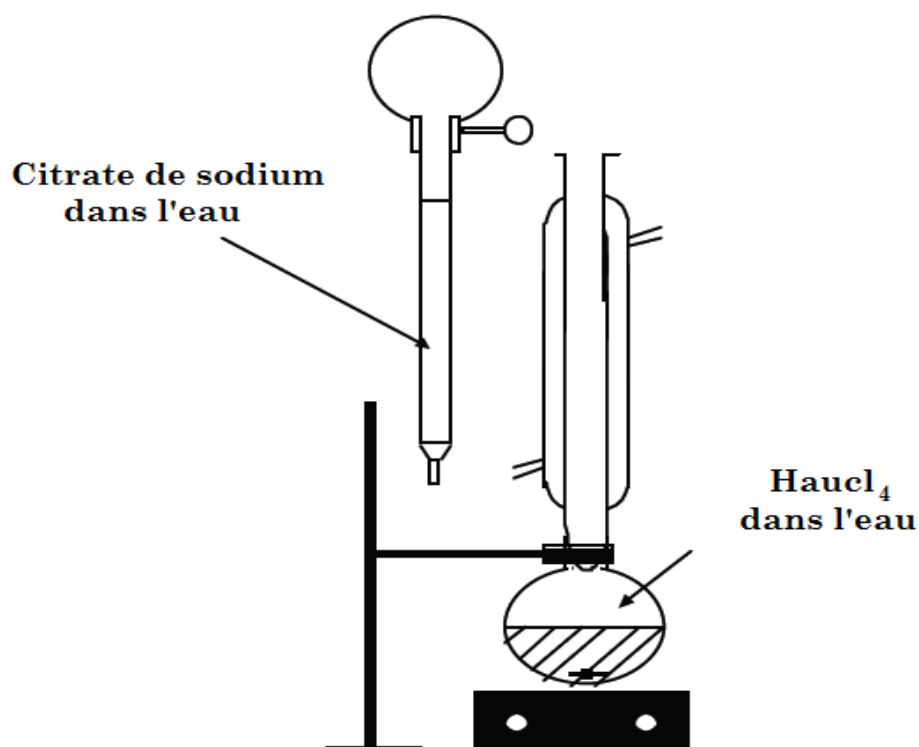


Figure 4. Schema du montages pour la synthèse à l'aide de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

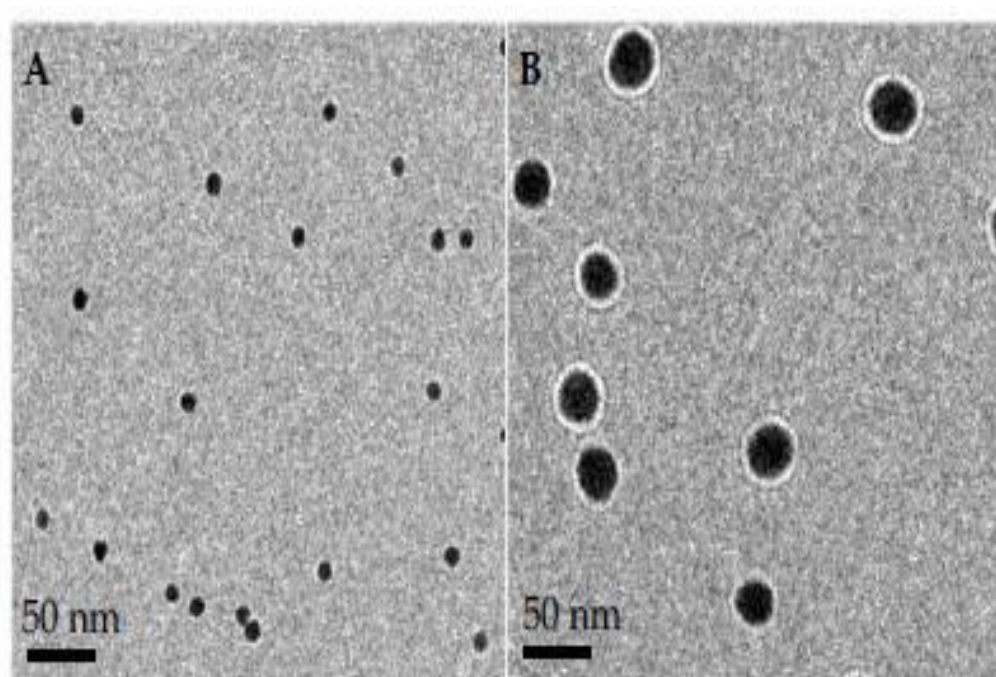


Figure 5. Images TEM de nanoparticules d'or d'un diamètre moyen de A 15 nm, B 40 nm [24]

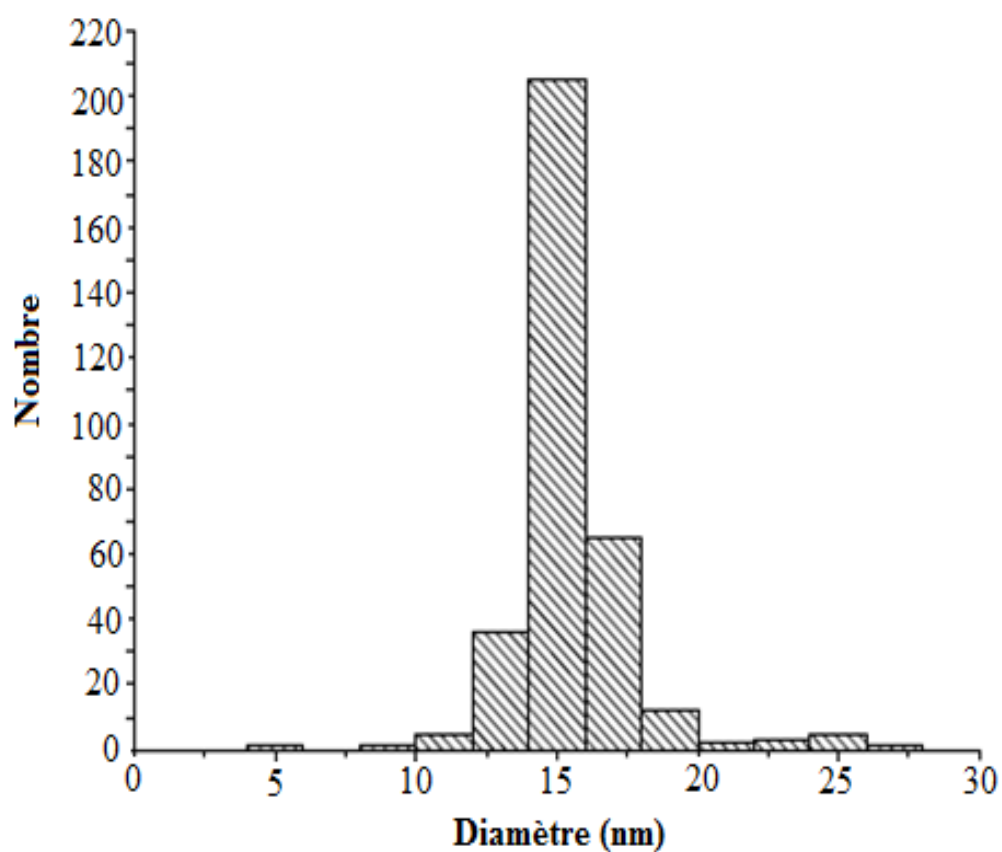


Figure 6. Distribution de taille des nanoparticules de 15 nm de diamètre [24]

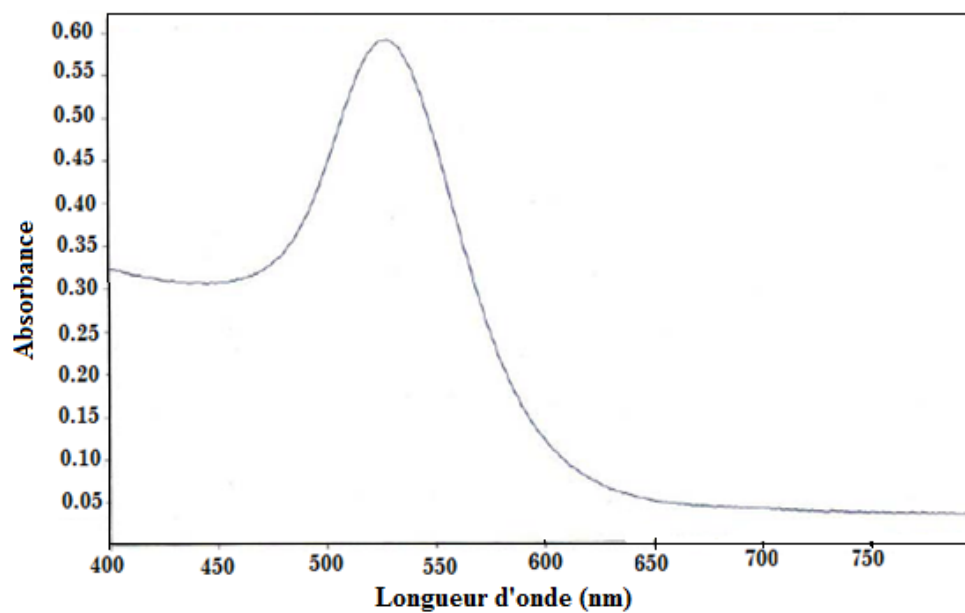


Figure 7. Spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or [24].

III. Synthèse de nanoparticules d'or utilisant un mélange de citrate de sodium/acide tannique:

III.1 Protocole:

Nous dissolvons 13,6 mg de sel d'or ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dans 80 ml d'eau ultra pure que nous versons dans un ballon monocol de 500 ml muni d'un réfrigérant à eau, puis nous portons le mélange à 60 °C.

Dans un autre ballon monocol de 500 ml muni d'un réfrigérant à eau nous versons une solution contenant 40,3 mg de citrate de sodium et 11,3 mg de d'acide tannique dissous dans 20 ml d'eau ultra pure que nous portons également une température de 60 °C.

Lorsque les deux ballons ont atteint les 60 °C requis nous versons le contenu de deuxième dans le premier. La solution devient rouge presque immédiatement comme dans la synthèse utilisant le citrate de sodium seul.

On laisse la réaction se dérouler à 60 °C pendant une heure et sous agitation modérée, puis on chauffe jusqu'à ébullition pendant 10 minutes pour homogénéiser la solution.

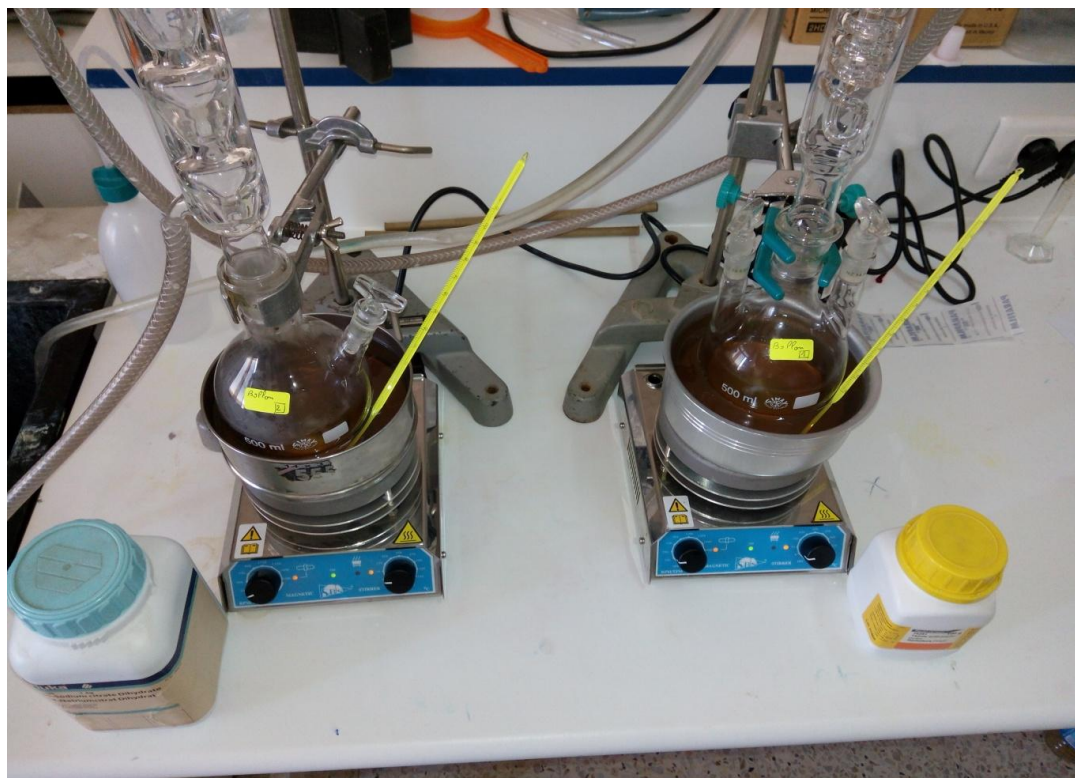


Figure 8. Montage de la synthèse des nanoparticules d'or utilisant le citrate de sodium et l'acide tannique.



Figure 9. Solution colloïdale contenant les nanoparticules.

IV. Caractérisation:

VI.1 Caractérisation par le zetasizer nano ZS

Le Zetasizer Nano ZS est un analyseur de taille et de taille moléculaire à deux angles haute performance pour la détection améliorée des agrégats et la mesure d'échantillons petits ou dilués et des échantillons à très faible ou haute concentration en utilisant une diffusion dynamique de la lumière avec des optiques "NIBS". Le ZSP intègre également un analyseur de potentiel zêta qui utilise une diffusion de lumière électrophorétique pour des particules, des molécules et des surfaces, et un analyseur de poids moléculaire utilisant une diffusion de lumière statique.



Figure 10. L'appareil qu'on a utilisé pour la caractérisation (Zetasiser nano ZS)

L'or colloïdal est une dispersion de nanoparticules suspendues d'or qui présentent des propriétés intéressantes [25]. La couleur de l'échantillon est déterminée par la taille et la forme des particules d'or présentes [25]. La figure 1 montre des suspensions d'or colloïdal de différentes tailles de particules. Les tailles inférieures à 5nm sont de couleur jaunâtre, 5nm à 20nm ont tendance à être de couleur rougeâtre alors que les particules supérieures à 100 nm sont de couleur bleuâtre.

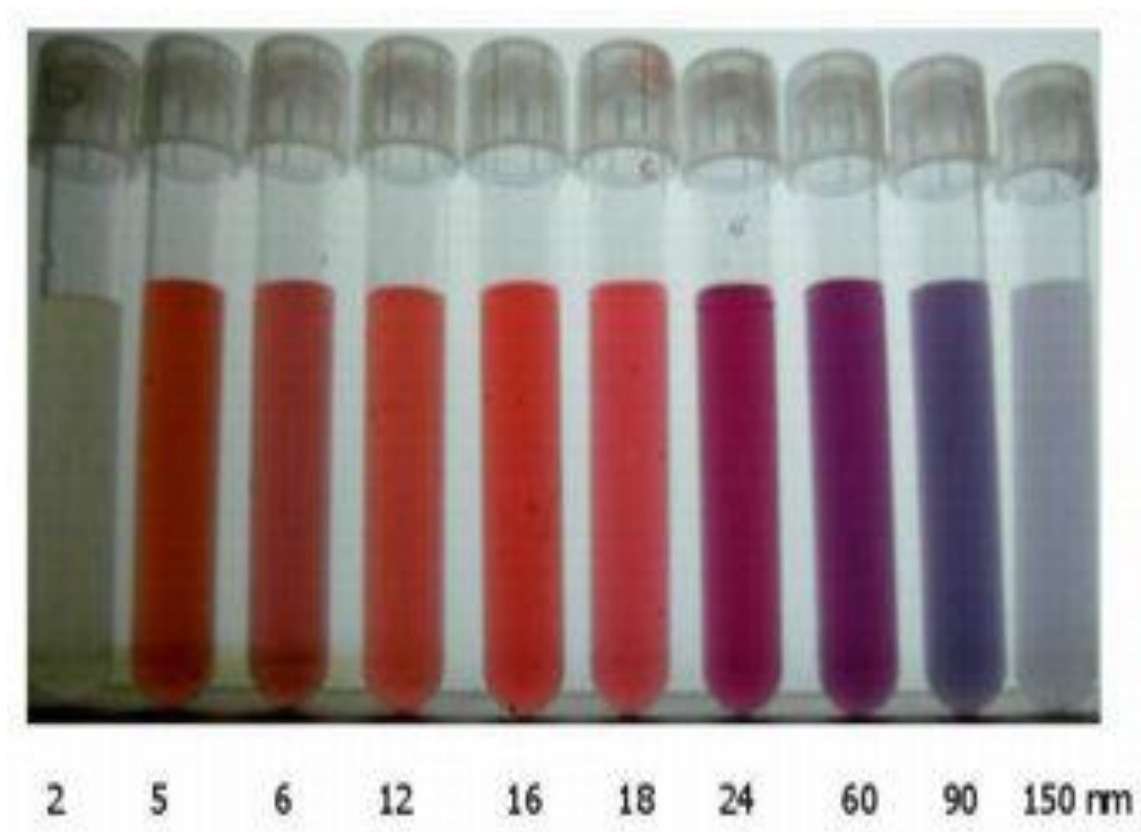


Figure 11. Suspensions en or colloïdal de différentes tailles de particules [25].

La caractérisation de la taille de l'or colloïdal est d'une grande importance afin de s'assurer que les particules ont un diamètre homogène et qu'il n'y a pas d'agrégats présents dans la dispersion. La caractérisation de la taille est populairement réalisée en utilisant des techniques de microscopie électronique [25]. La figure 12 montre une micrographie électronique de transmission d'un échantillon d'or colloïdal. Même si les particules d'or individuelles sont clairement visibles, la plupart d'entre elles existent en aggloméré composé de 12 particules ou plus.

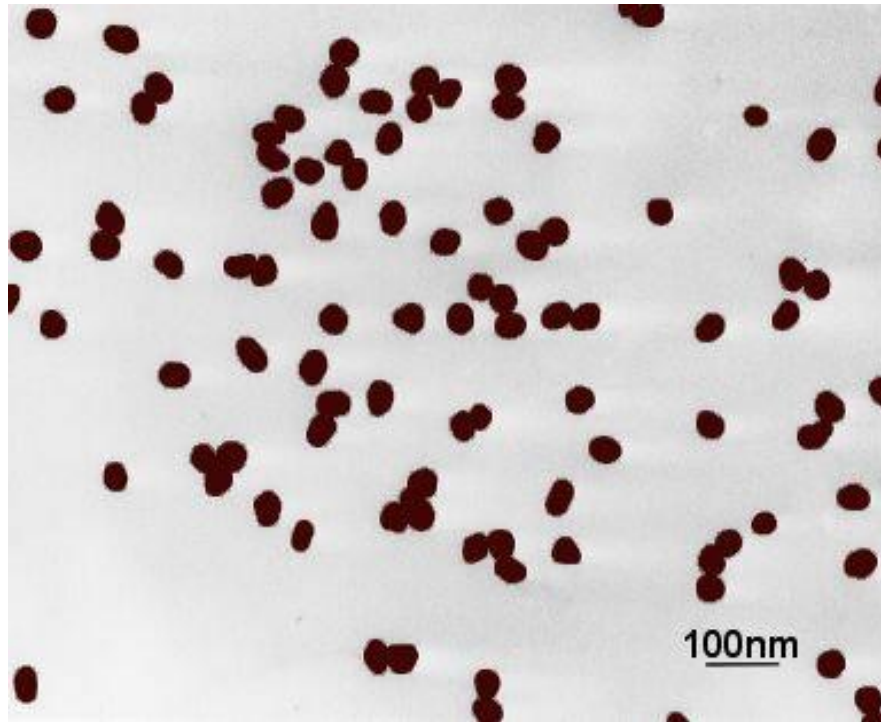


Figure 12. Micrographie électronique d'un échantillon d'or colloïdal. [25]

Même si la microscopie électronique est une excellente technique pour la visualisation des particules, elle est pauvre d'un point de vue statistique car seules des dizaines ou des centaines de particules sont mesurées. La technique donnera une taille de particule basée sur le nombre puisque les nombres de particules de différentes tailles sont comptés.

La figure 13 montre la distribution de la taille des particules d'intensité obtenue pour un échantillon d'or colloïdal mesuré sur un Nano S. Le graphique montre le pourcentage relatif de lumière dispersée par les particules (sur l'axe des Y) dans différentes classes de taille (sur l'axe des X). La distribution de taille obtenue est un moyen bimodal avec un pic de 13,6 et 339 nm respectivement. Un résumé de l'analyse maximale de la distribution se trouve dans le tableau 1.

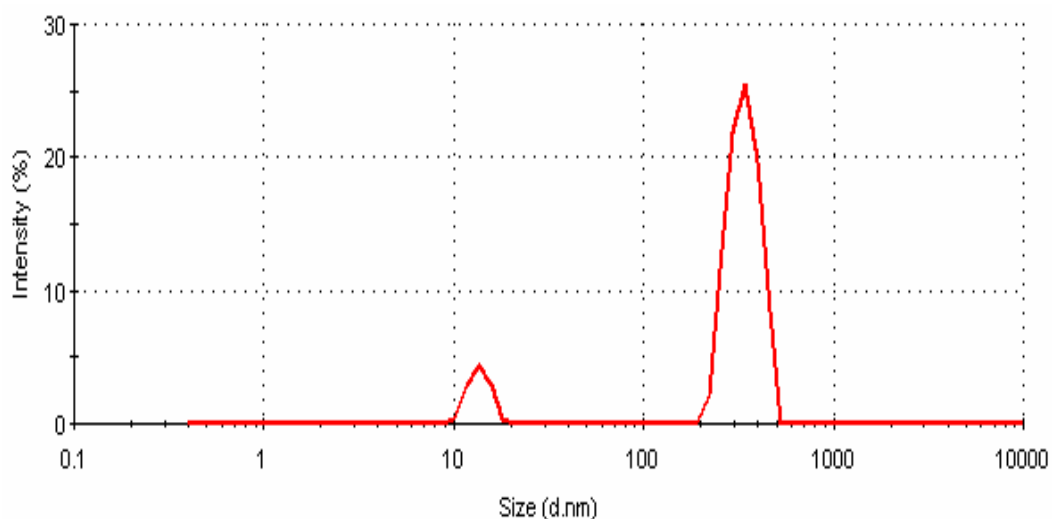


Figure 13. Répartition de la taille d'intensité obtenue pour un échantillon d'or colloïdal. [25]

La distribution de taille d'intensité obtenue implique qu'il existe des agrégats significatifs présents dans cet échantillon. Cependant, la conversion en une distribution de taille basée sur le volume (ou la masse ou le poids) (figure 14) montre que les agrégats sont présents en faible concentration.

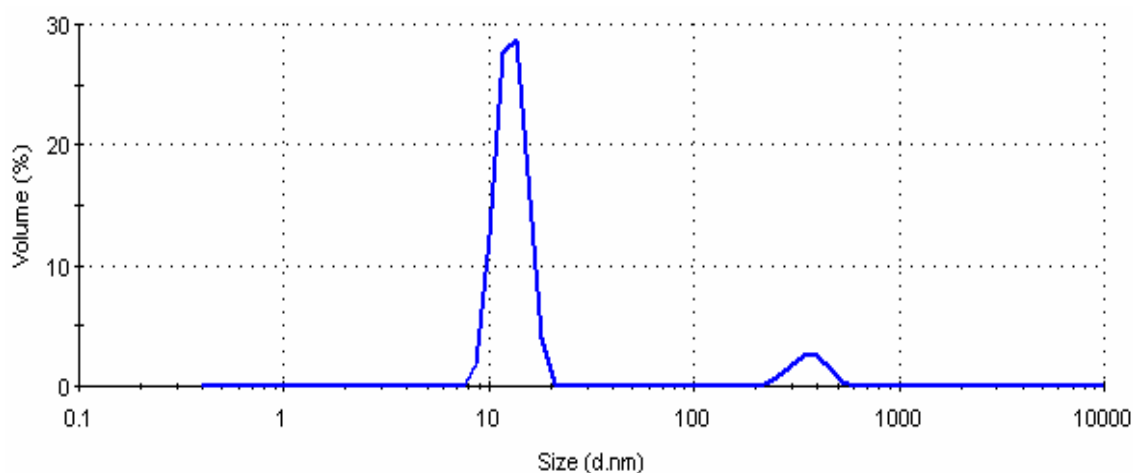


Figure 14. Répartition de la taille du volume obtenue pour un échantillon d'or colloïdal [25].

IV.2 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 nanoparticule.
- Le nombre N_s d'atomes d'or surfacique par nanoparticule.
- Le nombre N_{max} de site réellement accessibles.
- Le pourcentage $\%_{\text{max}}$ de sites accessibles par rapport au nombre total d'atomes d'or.

On considère que les nanoparticules sont sphériques et que conformément à la littérature nous avons un empilement cubique faces centrées des atomes d'or caractérisé notamment par un facteur de compacité $C = 0,74$.

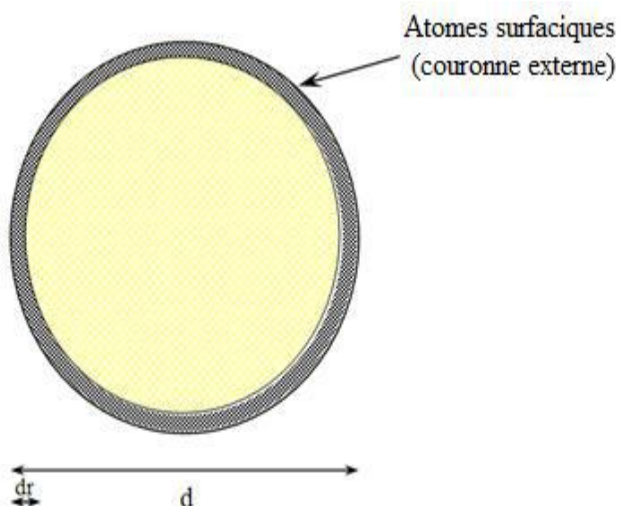
Avec r = rayon moyen de la particule et r_0 = rayon de l'atome d'or ($r_0 = 0,146 \text{ nm}$).

$$C = (\text{volume réellement occupé}) / (\text{volume total d'une nanoparticule})$$

$$C = (N_{\text{Au}} \times 4/3 \pi r_0^3) / (4/3 \pi r^3) \text{ avec } r \text{ le rayon moyen d'une nanoparticule.}$$

$$\text{D'où } N_{\text{Au}} = C \times (r/r_0)^3$$

Pour calculer le nombre d'atomes d'or surfaciques N_s , on considère une couronne d'or externe de largeur $dr = 2r_0$



Soit dv le volume de la couronne externe:

$$dv = \text{Volume total} - [4/3 \pi (r - 2r_0)^3]$$

$$= 4/3 \pi (3r^2 dr - 3r dr^2 - dr^3)$$

En faisant l'approximation suivante:

$$dr \ll r \text{ où } (-3r dr^2 - dr^3) \text{ négligeable.}$$

$$\text{On obtient: } dv = 4 \pi r^2 dr$$

$c = \text{Volume occupé de la couronne} / \text{Volume total de la couronne}$

$$= (N_s \times 4/3 \pi r_0^3) / (4 \pi r^2 \times 2 r_0)$$

$$= (N_s \times r_0^2) / (6r^2) \quad \text{D'où : } N_s = 6c \times (r / r_0)^2$$

D'après les travaux de M.Hostetler [26], seul 1/3 d'atomes de surface est réellement accessible, d'où:

$$N_{\max} = 1/3 \times N_s \quad \text{et facilement en déduits} \quad \%_{\max} = N_{\max} / N_{\text{Au}}$$

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

Nanoparticules de grand diamètre (16 nm)	Nanoparticules de faible diamètre (7 nm)
$r_1 = 8 \text{ nm}$	$r_2 = 3,5 \text{ nm}$
$N_{\text{Au}} = 121743 \text{ atomes}$	$N_{\text{Au}} = 10195 \text{ atomes}$
$N_s = 13331 \text{ atomes}$	$N_s = 2552 \text{ atomes}$
$N_{\max} = 4444 \text{ atomes}$	$N_{\max} = 851 \text{ atomes}$
$\%_{\max} = 3,6 \%$	$\%_{\max} = 8,3 \%$

Conclusion:

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisée durant cette étude, permettant de vérifier que la méthode de synthèse utilisée donne des nanoparticules d'or de faible diamètre et avec une bonne stabilité colloïdale.

Le chapitre III est consacré aux résultats de caractérisation des nanoparticules d'or obtenus par la voie citrate/acide tannique, La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons et la spectroscopie UV-visible.

Chapitre III

Résultats et discussion

Les nanoparticules d'or ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre, cette bande d'absorption dite " bande plasmon" permettant l'identification des caractéristiques des nanoparticules. En fonction de largeur et de la position de cette bande, on peut déduire des informations sur l'homogénéité et la taille des nanoparticules.

Les nanoparticules d'or représentent une bande d'absorption forte entre 500 – 550 nm à cause de l'excitation des plasmon par la lumière incidente. Cette bande peut être affectée par des changements dans la constante diélectrique se produisant à proximité de la particule.

I. Spectroscopie d'adsorption UV-visible:

Des spectres d'absorption UV-visible dans le domaine de 400 à 900 nm sont enregistrés avec un spectromètre de Shimadzu UV-2550 maintenant la concentration d'or constante dans la solution.

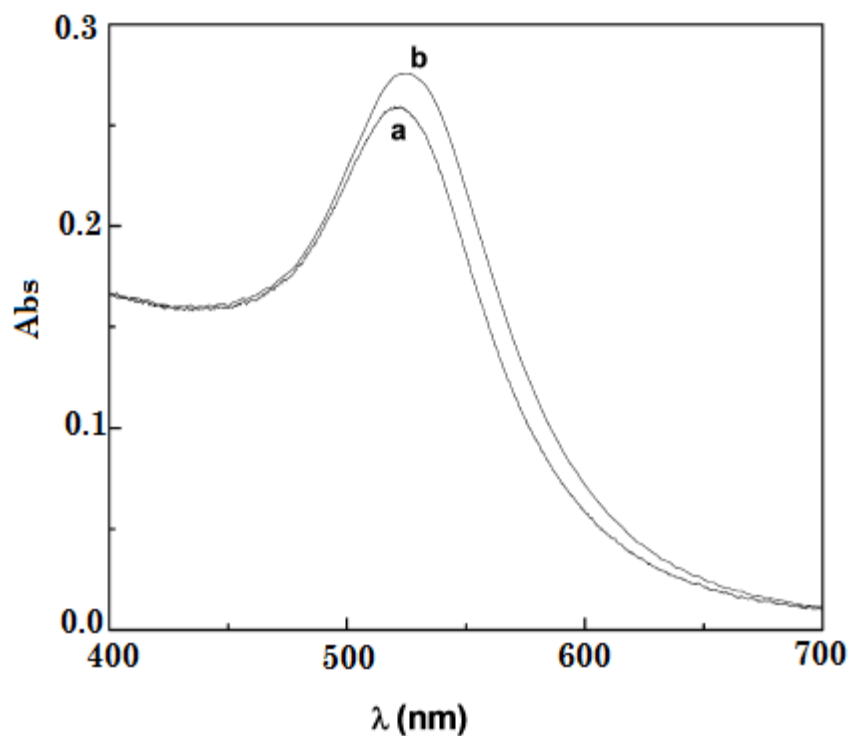


Figure 15: Spectre d'absorption UV-vis de GNPs (0,05 mM) en l'absence (courbe a) et en présence de micelles de caséine (5.0 mg/ml) (courbe b) [27].

Comparison avec l'absorbance de nanoparticules intrinsèques, le déplacement de pic de l'absorption maximal de 520 à 524 nm, indique la formation de bioconjugués, le déplacement de la bande plasmon d'absorption, est produit par une perturbation dans la constante diélectrique autour de nanoparticule d'or due à leur adsorption sur Casein Micelles (sont des particules mesurant entre 0,001 et 0,3 micron) donnant un système colloïdale et formé d'un agrégat de molécules semblable.

On n'observe aucun élargissement significatif du spectre après l'adsorption, ce qui indique que la distance interparticulaire de nanoparticule d'or est plus grande que leurs diamètres, et les nanoparticules ne subissent pas d'agrégation dans de plus grandes nanoparticule après l'adsorption de Casein Micelles. Les solutions nanoparticules d'or Casein Micelles sont extrêmement stables dans le temps et ne montrent aucune variation détectable dans le spectre UV-visible après stockage durant un mois [27].

L'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MET) pour visualiser directement la taille et l'arrangement des nanoparticules d'or en absence ou présence de Casein Micelles.

Xi-Liang Luo et Col ont montré que les nanoparticules d'or ont une bande d'absorption plasmon de surface distance avec l'absorbance maximale près de 520 nm [28], une bande plasmon de surface forte à 519 nm était obtenue par **Suscia Zhang et col** [29].

L'analyse de la microscopie électronique (MET) à indiqué la dimension particulaire moyenne de 11 nm avec une distribution de dimension particulaire très étroite.

Les nanoparticules d'or montrent une bande d'absorption de résonance plasmon de surface forte se la et démentré par Gyoung Hwa Jeong, dépendant de la taille et de la forme des nanoparticules, des bandes de résonance plasmon de surface d'absorption maximale se situe entre 520 et 530 nm pour les nanoparticules [30].

Dans cette étude, nous avons effectué la spectroscopie UV-visible pour effectuer une caractérisation de la solution colloïdale de nanoparticule d'or, la solution contenant HAuCl_4 initialement jaune vire en quelques secondes au bleu noir puis au rouge violet, prouvant la rapidité de la cinétique après l'addition de la solution de citrate.

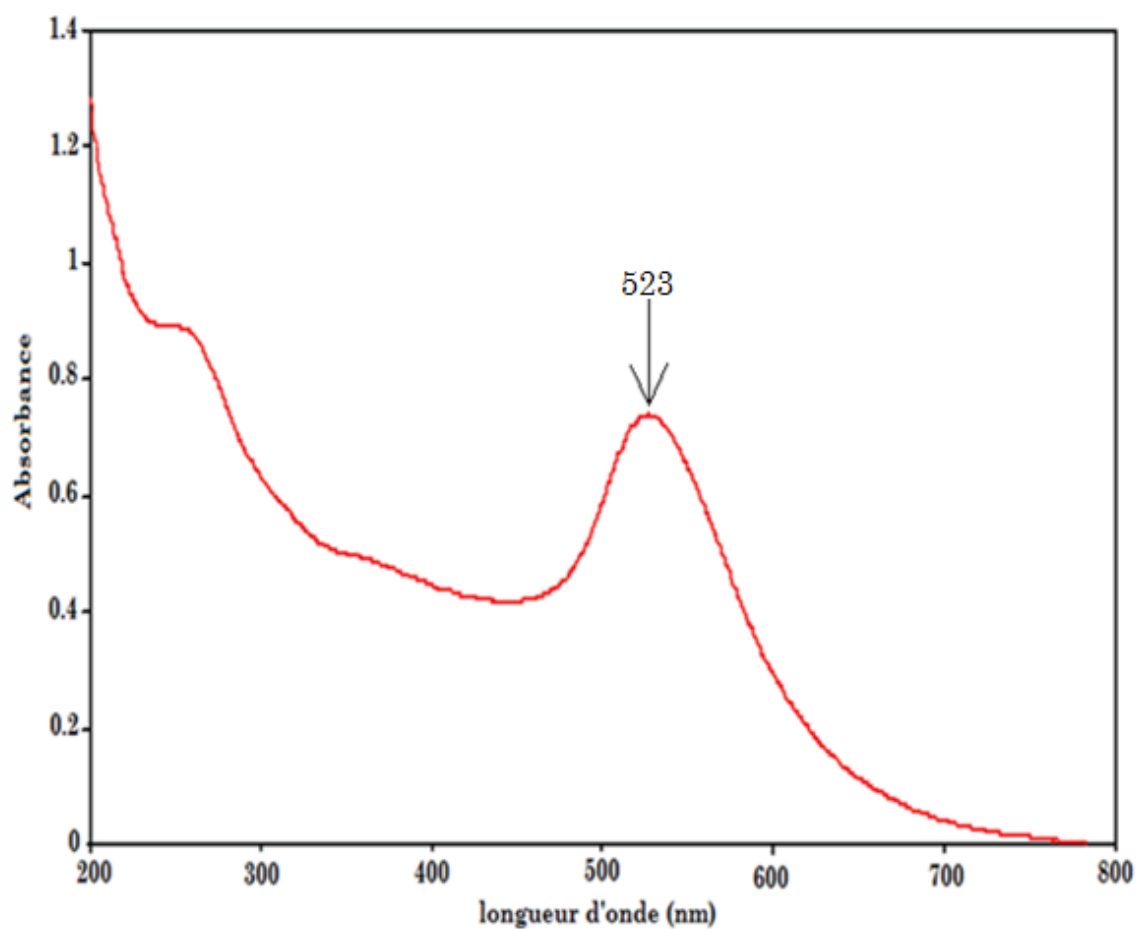


Figure 16: spectre UV-visible de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

La bande d'absorption maximale de la solution colloïdale d'or du spectre UV-visible est de 523 nm.

Tableau 1. Absorption maximal de la solution colloïdale en fonction de la taille des nanoparticules.

Longueur d'onde ($\lambda_{\max}$)	Diamètre de nanoparticules d'or (nm)
519	9
523	20
525	30
526	40
528	52
535	59
550	79
567	100

Tableau 2. Absorption maximal de la solution colloïdale d'or sans acide tannique en fonction de la taille des nanoparticules obtenues par granulométrie.

Solution colloïdale	Synthèse sans acide tannique.
Diamètre par analyse granulométrie	16,4
$\lambda_{\max}$ expérimentale	523

Les résultats obtenus et les résultats donnés par Kelly L, le diamètre des nanoparticules des nanoparticules est de 20 nm lié à la longueur d'absorption maximal de 523 nm, et la valeur moyenne obtenue par granulométrie laser est de 16,4 nm, cette valeur n'est pas défirrent de celle de la littérature.

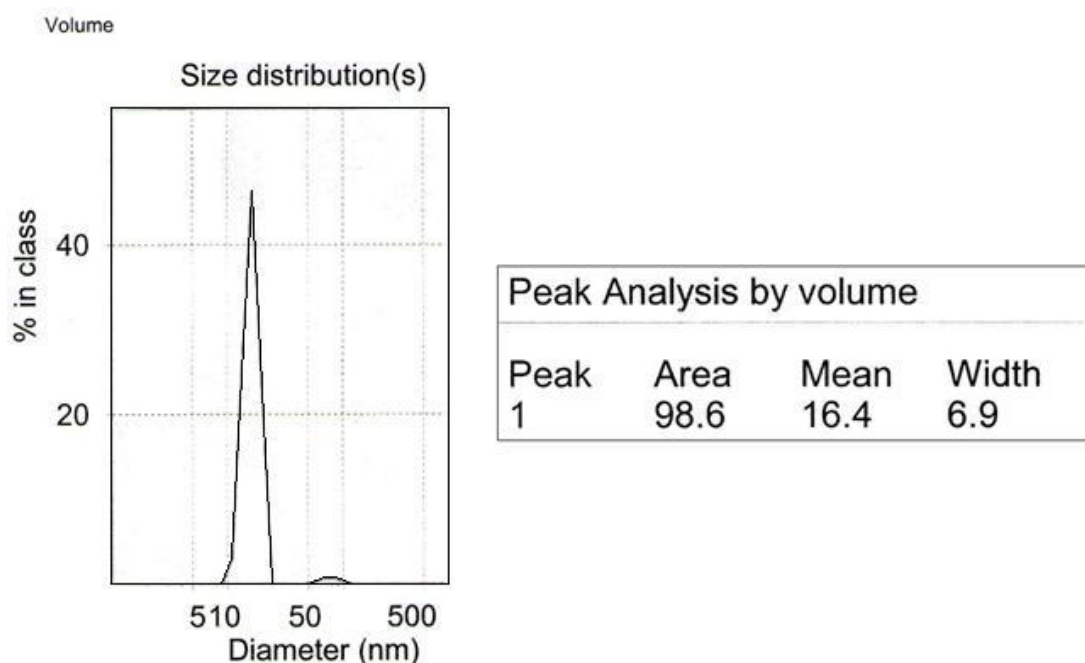


Figure 17. Granulométrie des nanoparticules de taille moyenne (16,4 nm).

II. Synthèse de nanoparticule d'or par voie citrate de sodium/acide tannique:

Selon J.W.Slot [31], l'utilisation de l'acide tannique peut réduire le diamètre des nanoparticules. L'acide tannique (réducteur) permet d'obtenir un grand nombre de noyaux, consomme beaucoup de sel d'or HAuCl_4 et limite de ce fait la disponibilité de la quantité pour la

croissance des nanoparticules. Nous avons réalisé une série des synthèses où la concentration varie, le protocole et le dispositif expérimental identique.

III. Elaboration de nanoparticule en présence d'acide tannique:

Dans un ballon on verse 40 mg de citrate de sodium ($1,36 \times 10^{-4}$ mol) et 10 mg d'acide tannique ($5,92 \times 10^{-6}$ mol) et on les dissous dans 20 ml d'eau ultra pure, dans un flacon de 500 ml muni d'un condensateur, 10 mg de tetrachlorurate ($2,54 \times 10^{-5}$ mol) ont les dessous dans 80 ml de l'eau ultra pure jusqu'à 60 °C puis on les mélange l'un dans l'autre.

On laisse la réaction pendant 1h 30 à 60 °C sous agitation vigoureuse, puis à reflux pendant 10 minutes avant d'être refroidi à température ambiante, la couleur de la solution jaune vire vers le rouge indiquant la formation des nanoparticules de taille 7,8 nm.

On regroupe les résultats obtenus dans le tableau suivant, ces résultats confirment ces données par Slot. La distribution des tailles est déterminée par spectroscopie de corrélation de photon.

Tableau 3. Evaluation de la taille en fonction du nombre de mole d'acide tannique ajouté.

Nombre de mole d'acide tannique ajouté	Taille (nm)
$2,9 \cdot 10^{-7}$	26,7
$5,9 \cdot 10^{-7}$	29,9
$5,9 \cdot 10^{-6}$	7,8
$4,1 \cdot 10^{-5}$	5,8

Nous avons réalisé 4 expériences dans lesquelles le protocole et le dispositif reste identique seule la quantité de l'acide tannique ajouté a été modifiée.

1. 0,05 ml d'une solution de 0,1 g/L de concentration d'acide tannique ajouté
2. 0,1 ml d'une solution de 0,1 g/L de concentration d'acide tannique ajouté.
3. 1 ml d'une solution de 0,1 g/L de concentration d'acide tannique ajouté.
4. 7 ml d'une solution de 0,1 g/L de concentration d'acide tannique ajouté.

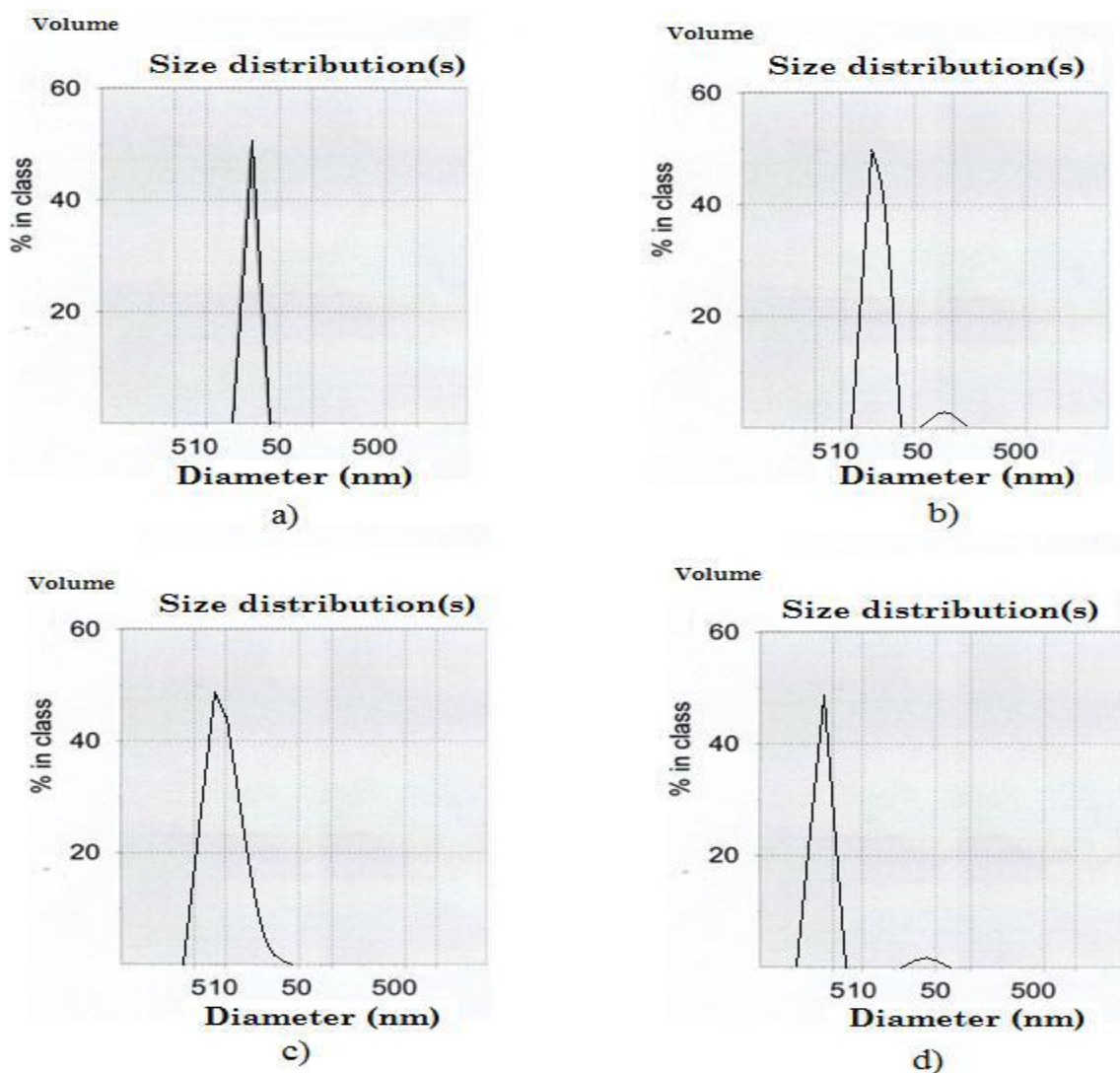


Figure 18. Analyse granulométrique de la solution colloïdale des nanoparticules de taille moyenne en volume: a) 26,6 nm ; b) 21,1 nm ; c) 7,8 nm et d) 4,2 nm.

IV. Résultats:

On fait une analyse par granulométrie pour la solution obtenu, nous donne un pic monodispersé de taille 7,8 nm.

Solution colloïdale	Synthèse avec acide tannique
Diamètre par analyse granulométrie	7,8
$\lambda_{\max}$ expérimentale	520

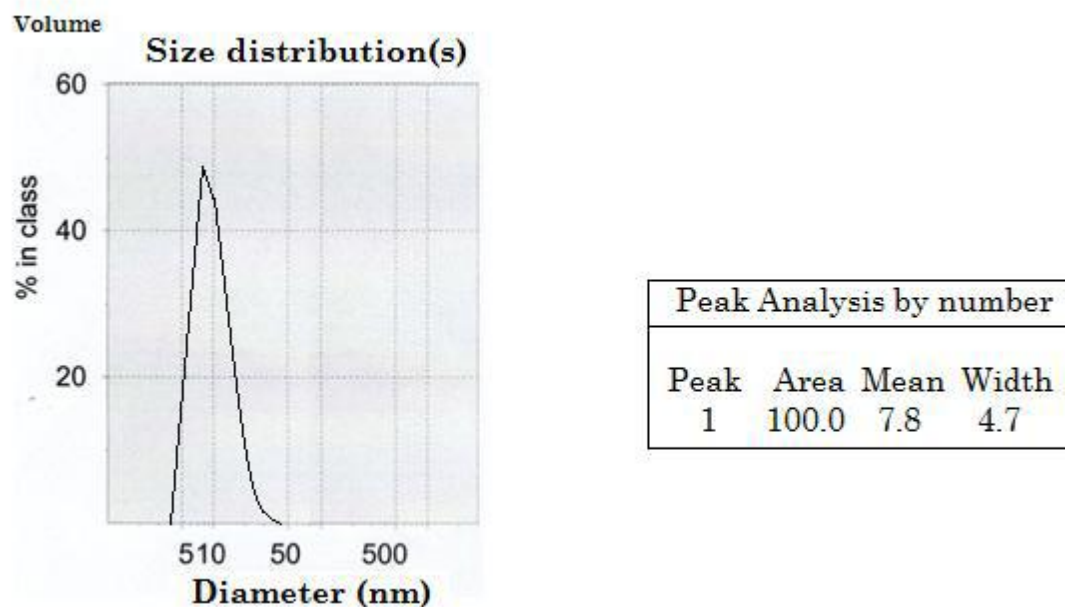


Figure 19. Caractérisation de la solution obtenue en présence de l'acide tannique par granulométrie laser.

V. Discussion:

Dans la synthèse de nanoparticule d'or en présence d'acide tannique, ce dernier a un effet double :

- la taille des nanoparticules obtenues diminue de 15 nm à 3 nm lorsque la concentration d'acide tannique dans le mélange réactionnel augmente de 0,01 à 5 ml.
- le temps de la réaction de formation des particules se traduisant par un changement de coloration vers le rouge augmente lorsque la concentration de l'acide tannique diminue.

Dans une synthèse Au-citrate effectuée selon le protocole décrit précédemment, 0,1 ml d'une solution à 1 % en acide tannique est utilisé. L'évolution de la taille des nanoparticules formées est suivie par deux méthodes ; la granulométrie laser et la spectrophotométrie UV-visible.

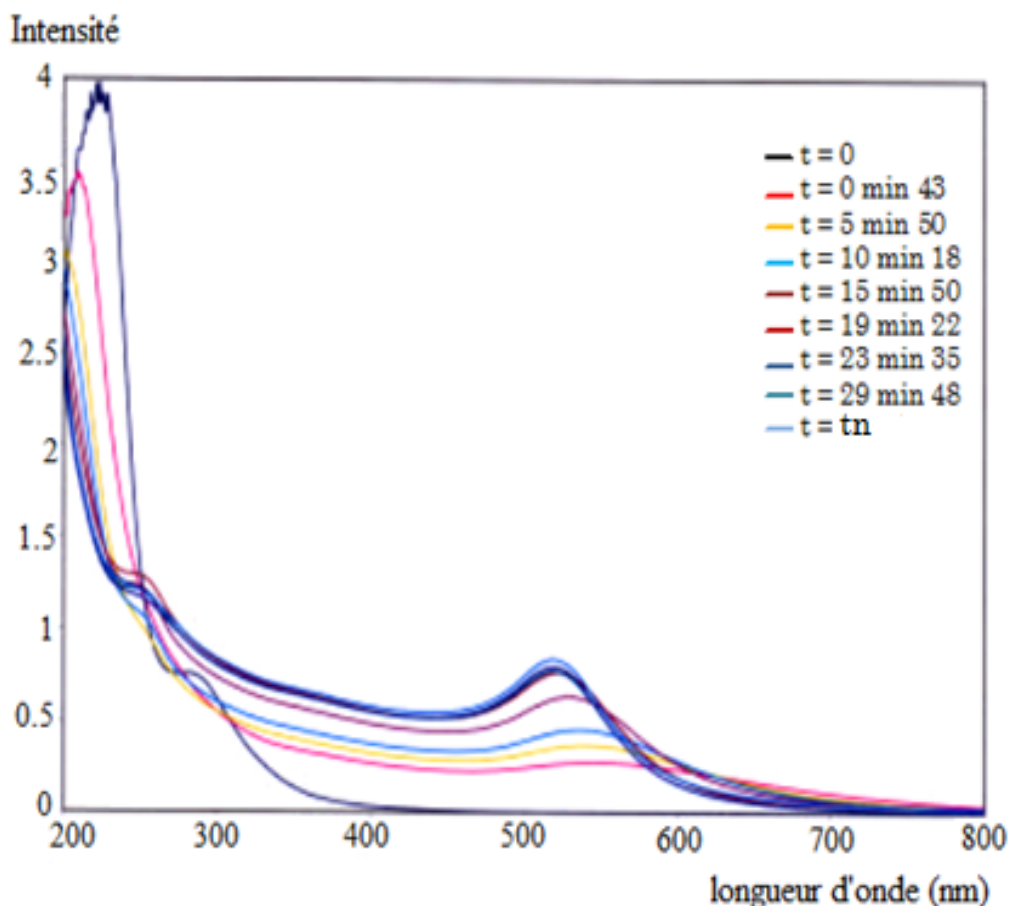


Figure 20. Étude cinétique de la croissance des particules par la méthode utilisant le mélange citrate de sodium/acide tannique (suivie par spectrophotométrie UV-visible).

Le spectre à $t = 0$ correspond au témoin. En effet, l'ajout de la solution citrate/acide tannique n'a pas encore eu lieu, donc la réaction n'a pas débuté. On remarque qu'il n'y a pas du tout d'absorption entre 450 et 800 nm.

Dès lors que tous les réactifs sont mis en contact, il y a apparition d'une absorption vers 550 nm. Son intensité augmente au cours de la réaction en même temps que diminue celle vers 230 nm. On peut penser que la concentration en ions Au^{3+} (pic vers 230 nm) baisse au profit de la formation des nanoparticules constituées d'atomes d'or au degré d'oxydation 0 (absorption vers 550 nm). Il y a donc bien eu réduction.

Cette augmentation est très rapide au début de l'expérience puis ralentit jusqu'à atteindre un palier au bout de 20 minutes (voir Tableau 4). Cette remarque s'ajoute à l'observation de changement de couleur rapide au cours de la synthèse et confirme l'hypothèse d'une cinétique de réaction très rapide.

Tableau 4. Evaluation de l'absorbance au cours du temps

Temps (minute)	0,72	5,83	10,3	15,3	19,37	23,58	29,8	120
Absorbance au maximum de la Longueur d'onde	0.275	0.366	0.452	0.631	0,763	0,770	0,793	0,838

Tableau 5. Evolution de la longueur d'onde maximale au cours du temps.

Temps (minutes)	0.72	5.83	10.3	15.17	19.37	23.58	29.8	120
Longueur d'onde maximum (nm)	549	542.5	537.5	529.5	522	518.5	519	519

On note un décalage de la longueur d'onde maximale vers les longueurs d'ondes plus faibles au cours du temps (voir Tableau 5). Cette longueur d'onde maximale passe de 549 nm à 520 nm environ en 120 minutes, exactement le même temps qu'il a fallu à l'absorbance pour atteindre son palier. Puis cette valeur reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Elle correspond aux valeurs trouvées par K. Grabar [32], qui représente la longueur d'onde ou l'absorption des nanoparticules synthétisées par la méthode utilisant le citrate comme réducteur est maximale.

Au début de l'expérience, tout l'or est sous forme d'ions Au^{3+} . La réduction de ces ions en Au^0 permet la formation de germes de nanoparticules. La concentration en ion Au^{3+} diminue très fortement (diminution très rapide de l'intensité du pic vers 230 nm en UV). Ensuite les particules grossissent. Plus la taille augmente, moins il y a d'ions en solution donc plus la vitesse de croissance diminue jusqu'à atteindre le palier ou tout a été réduit en Au^0 .

VI. Bilan:

Plus on ajoute d'acide tannique plus la taille des nanoparticules diminue.

L'obtention de nanoparticules de tailles inférieures à celles obtenues par la première méthode (7 nm contre 16. nm) permet d'augmenter le pourcentage de sites accessibles par rapport au nombre total d'atomes d'or, on passe de 3,9 à 7,3 %. En effet, plus la particule est petite, plus le rapport surface sur le volume est grand. Ce deuxième avantage permet de compenser la faible concentration en atomes d'or introduit au départ dans la solution.

Conclusion générale:

Dans ce manuscrit, le premier chapitre consacré à l'étude bibliographique nous montre que les nanoparticules d'or trouvent des applications dans divers domaines d'application, les nanoparticules d'or peuvent être obtenues par divers méthodes. Cette étude ressort aussi sur l'élaboration des nanoparticules d'or par voie chimique en solution permet d'obtenir par des conditions réactionnelles

Et des stratégies très variables.

Dans le 2^{ème} chapitre, nous avons présenté la synthèse des nanoparticules d'or de différentes formes et de tailles basés sur la réduction chimique de sel d'or (HAuCl_4) par le citrate de sodium qui permet d'obtenir des nanoparticules d'or de faible taille.

La préparation des nanoparticules connue depuis longtemps a rencontré une quantité considérable de variation impliquant plusieurs matériaux de la biologie aux molécules factionnelles et finalement à l'état solide, l'ingénierie des nanoparticules d'or a été perfectionnée par le contrôle de la taille et de la forme vers des applications ciblées.

Le manque intrinsèque de toxicité des noyaux des nanoparticules et leurs propriétés topologiques, optiques, sensorielles, catalytiques et biomédicales conduisant évidemment à une expansion considérable de leurs applications en nanotechnologie.

Références:

- [1] : U. Kreibig and M. Vollmer. Optical properties of métal clusters. Springer, Berlin, **1995**.
- [2] : M.A.D.Ratner, Nanotéchnologie, la révolution de demain. (Nanotechnology: agentle introduction to a bigidia), compus press, upper. Saddle. River, Nj: prentice Hall, **2003**.
- [3] : S.E. Lohse and. C. J. Murphy, J. A. m. chem. Soc, **2012**, 134, 15607-15620.
- [4] : O.S.Muddinet, B. Ghoshand S, Int. Journal of pharacentics, **2015**, 484, 252, 269.
- [5] : S. Zeng, D. Baillargeat, H. P H O and K-T yong, chem. Soc. Rev, 2014, 43, 4326-3452
- [6] : L. De. Sio, T. Placido, R. comparreilli, M.L Curri, M. Striccoli, N. Tabiray and T. J. Bunning, Progress. In quantum electronics, **2015**, 41,23-70.
- [7] : C.Wangand. D. Astrus, chem. Soc. Rev, **2014**, 43,7188-7216.
- [8] : Belfannache Djameleddine, élaboration et étude de nanoparticules. Au/ TiO₂ et Ag/ TiO₂ mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique. Université Metouri-Constantine.
- [9] : Y.C. Yeh, B. Crean, V.M. Retello, Nanoscale **2012**, 4, 1871-1880.
- [10] : N. Khlebtsov, L. Dykman, Chem. Soc. Rev. **2011**, 40, 1647 – 1671.
- [11] : A. Llevot, D. Astruc, Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 242 –257.
- [12] : S. Krol, R. Macrez, F. Docagne, G. Defer, S. Laurent, M. Rahman, M. J. Hajipour, P. G. Kehoe, M. Mahmoudi, Chem. Rev. **2013**, 113, 1877 –1903.
- [13] : L. Dykman, N. Khlebtsov, Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 2256 –2282.
- [14] : P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh, Nanomedicine **2011**, 1, 31–63
- [15] : R. Shenhar and V. M. Rotello, Acc. Chem. Res., **2003**, 36, 549–561.
- [16] : J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, New J. Chem. 22 (**1998**) 1239-1255.
- [17] : D.T. Nguyen, D.J. Kim, K.S. Kim, Micron. 42 (**2011**) 207-227.
- [18] : D.L. Green, J.S. Lin, Y.-F. Lam, M.Z.-C. Hu, D.W. Schaefer, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 266, 346.

- [19] : A. Gupta, S. Silver, *Nat. Biotechnol.*, **1998**, 16, 888, b) S.Y. Liao, D.C. Read, W.J. Pugh, J.R. Furr, A.D. Russell, *Lett. Appl. Microbiol.*, **1997**, 25, 279.
- [20] : *Coordination Chemistry Reviews* 253 (**2009**) 1607–1618.
- [21] : M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 34 (**2001**) 257.
- [22] : Pengxiang Zhao, Na Li, Didier Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 638–665
- [23] : Lev Dykman and Nikolai Khlebtsov, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2256–2282.
- [24] : Y. Blouquit, P. Duchambon, E. Brun, S. Marco, F. Rusconi, C. Sicard-Roselli, "High sensitivity of human centrin 2 toward radiolytical oxidation: C-terminal tyrosinyl residue as the main target," *Free Radical Biology & Medicine*, vol. 43, no. 2, pp. 216-228, 2007.
- [25] : *Characterisation of Colloidal Gold Using Dynamic Light Scattering*, Malvern Instruments Ltd. 2007.
- [26] : M.Hostler, R,Murray, S.Green, *Langmuir*, 14, p17-30, 1998.
- [27] : Yan Liu, Rong Guo, "The interaction between casein micelles and gold nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 265–269.
- [28] : Xi-Liang Luo, Jing-Juan Xu, Ying Du, Hong-Yuan Chen, "A glucose biosensor based on chitosan–glucose oxidase–gold nanoparticles biocomposite formed by one-step electrodeposition," *Journal of Analytical Biochemistry* 334 (2004) 284–289.
- [29] : Suxia Zhang, Nü Wang, Yaming Niu, Changqing Sun, "Immobilization of glucose oxidase on gold nanoparticles modified Au electrode for the construction of biosensor," *Journal of Sensors and Actuators B* 109 (2005) 367–374.
- [30] : Gyoung Hwa Jeong, Young Wook Lee, Minjung Kim, Sang Woo Han, "High yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties," *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009) 97–102.
- [31] : J.W.Slot, H.J.Geuze, *European Journal of Cell Biology*, 38, p87-93,1985.
- [32] : C. K. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, M. J. Natan, "Preparation and Characterization of Au colloid Monolayers," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 4, pp. 735-743, 1995.