

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : Sciences et de la Technologie  
Département : Sciences de la Matière  
Laboratoire : Catalyse et synthèse organique  
(LCSCO)



## THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

**Domaine** : Sciences de la Matière

**Filière** : Chimie

**Spécialité** : Chimie des Matériaux

**Par** : YADI Hind

## Intitulé

### **Préparation et caractérisation des nanomatériaux, application en synthèse organique**

Soutenue publiquement, le 13/10/2024, devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mr. Bousalem Smain	Pr	Président	Université - Ain Temouchent B.B
Mme. Bailiche zohra	Pr	Rapporteur	Université - Ain Temouchent B.B
Mme. Kibou Zahira	Pr	Examinateur	Université - Ain Temouchent B.B
Mme. Boudjemaa Souhila	Pr	Examinateur	Université de Tlemcen
Mr. Datoussaid yazid	MCA	Examinateur	Ecole supérieure des sciences appliquées à Tlemcen

Année Universitaire : 2023/2024.

# *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude à mon encadreur, le Professeur Bailliche Zohra pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son aide précieuse et pour la liberté de recherche qu'il m'a attribuée. Sa disponibilité, son écoute, ainsi que ses conseils avisés ont été des atouts incontestables dans la réussite de ce travail doctoral.

Mes remerciements s'adressent également au président du jury, le Professeur Bousalem Smain dont les remarques perspicaces et les suggestions judicieuses ont contribué à enrichir significativement cette recherche. Sa rigueur scientifique et son expertise dans le domaine ont été pour moi une source d'inspiration constante.

Je suis également reconnaissante envers les membres du jury, Kibou Zahira, Boudjemaa Souhila, Datoussaid yazid pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs évaluations qui ont permis d'approfondir ma réflexion et de parfaire mon manuscrit.

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à Mme Berrichi Amina, professeur à l'université d'Ain Temouchent pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Un merci particulier à l'université d'Ain Temouchent et à l'ensemble des membres du laboratoire LCSCO de Tlemcen pour m'avoir fourni les ressources nécessaires à la réalisation de cette thèse, ainsi qu'à tous mes collègues pour l'environnement stimulant qu'ils ont su créer. Je voudrais aussi remercier l'équipe laboratoire de Toxicomed pour leur collaboration très enrichissante.

Enfin, je n'oublie pas ma famille et mes amis, pour leur soutien indéfectible, leur patience et leur amour, sans lesquels cette aventure n'aurait pas été possible.

Cette thèse est le fruit d'un travail collectif et je suis fière de partager ce succès avec toutes les personnes qui m'ont accompagné et soutenu durant ces années de recherche.

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à : Mes parents, qui m'ont toujours soutenu dans mes études, ainsi que pour leur assistance, leur compréhension, leur soutien et leur affection. Ils ont réussi à m'offrir toutes les opportunités de réussite. Que la réalisation de ce travail soit le fruit de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mon conjoint pour son soutien, ses sacrifices et sa patience tout au long de ces années, ainsi qu'envers mon petit garçon Mohammed Kamil.

Mes deux sœurs adorées, Selma et Mouna d'avoir cru en moi ainsi qu'une pensée à ma petite nièce Ryma.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude envers mes beaux-parents, toute ma famille et tous mes amis, à qui je dois faire preuve de respect pour vos encouragements et votre confiance.

**YADI Hind**



# TABLE DES MATIERES

Titres	Pages
Remerciements & dédicaces.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
INTRODUCTION GENERALE.....	01
<b>Partie I : Synthèse et caractérisation d'un catalyseur a base de nanoparticules d'or déposées sur une silice mésoporeuse de type SBA-15 modifiée.....</b>	
<b>CHAPITRE I : Etude bibliographique.....</b>	
Introduction.....	04
I. L'or.....	04
I.1 Notions générales sur l'or .....	04
I.2 Les nanoparticules d'or en catalyse.....	05
I.3 Principales méthodes de synthèse des nanoparticules d'or supportées .....	05
I.4 Supports employés pour les nanoparticules d'or.....	07
II. La silice mésoporeuse de type SBA-15 .....	08
II.1 Généralités .....	08
II.2 La catalyse par la SBA-15 comme support.....	09
II.3 Fonctionnalisation par groupements organiques de la SBA-15.....	10
II.4 Méthodes de fonctionnalisation.....	10
II.5 Application de la SBA-15 fonctionnalisée.....	12
Conclusion... ..	19
<b>Chapitre II : Etude expérimentale.....</b>	
Introduction.....	20
I. Synthèse du catalyseur .....	20
I.1 Réactifs utilisé .....	20
I.2 Mode opératoire.....	21
I.3 Techniques de caractérisation.....	21
I.3.1 Méthode d'analyse par rayons-X.....	21
I.3.2 Méthode de physisorption d'azote N <sub>2</sub> .....	23
I.3.3 Méthode de Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier .....	26

I.3.4	Méthode de Spectroscopie UV-Vis .....	27
I.3.5	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	28
II.	Résultats et discussions.....	29
II.1	Méthodes d'analyse par rayons-X.....	29
II.2	Spectroscopie Uv-visible .....	30
II.2.1	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.....	30
II.3	Méthode de physisorption d'azote N <sub>2</sub> .....	31
II.4	Microscopie électronique à transmission (MET).....	32
	Conclusion.....	34
<b>Partie II: Synthèse des β-acétamido cétones en présence du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.</b>		
<b>Chapitre I : Etude bibliographique.....</b>		
	Introduction.....	35
I.	Synthèse monotope dite « one pot » .....	35
I.1	Réaction à multi-composants (MCR) .....	35
II.	Les β-acetamido cétones .....	36
II.1	Méthodes de synthèse des β-acétamido cétones.....	36
II.2	Catalyseurs utilisés pour la synthèse des β-acétamido cétones.....	37
II.3	Utilisations des matériaux mésoporeux dans la synthèse des β acétamido-cétones.....	40
	Conclusion.....	42
<b>Chapitre II : Etude Expérimentale.....</b>		
	Introduction.....	43
I.	Produits chimiques utilisés au cours de la synthèse des β-acétamido cétones .....	43
II.	Synthèse des β-acétamido cétones.....	44
II.1	Procédure générale .....	44
III.	Méthode de caractérisations .....	44
III.1	Chromatographie.....	44
III.2	Caractérisation par Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	45
III.3	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	45
IV.	Résultats et discussion de la synthèse des β-acétamido-cétones.....	45
IV.1	Optimisation des conditions de réaction .....	45
IV.1.1	Choix du catalyseur .....	46
IV.1.2	Effet de Température .....	47

IV.1.3 Effet de temps.....	48
IV.1.4 Effet de masse .....	49
IV.2 Synthèse des différents dérivés $\beta$ -acétamido-cétone .....	50
IV.3 Caractérisations et identification des $\beta$ -acetamido-cétones synthétisées.....	52
IV.4 Proposition d'un mécanisme .....	54
Conclusion.....	56
<b>Partie III : Effet d'inhibition du support SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la corrosion du cuivre .....</b>	
<b>Chapitre I : Etude bibliographique.....</b>	
Introduction.....	57
I. Définition de la corrosion.....	57
II. La corrosion du cuivre .....	57
III. Type de corrosion du cuivre .....	57
IV. Description générale du mécanisme réactionnel de la corrosion du cuivre.....	59
V. Les causes de la corrosion du cuivre .....	60
VI. Protection anticorrosion du cuivre par des inhibiteurs.....	61
VI.1 Les inhibiteurs.....	61
VI.2 Les inhibiteurs organiques .....	61
VI.3 Les inhibiteurs inorganiques .....	61
VII. L'adsorption.....	62
VIII. Isothermes d'adsorption.....	63
IX. Inhibiteur employé dans cette étude .....	63
<b>Chapitre II : Etude Expérimentale.....</b>	
Introduction.....	65
I. Critères expérimentales .....	65
I.1 Matériau.....	65
I.2 Produits utilisés .....	65
I.3 Dispositifs .....	66
I.4 Propriétés de l'inhibiteur de corrosion .....	67
II. Protocole expérimental.....	67
II.1 Préparation du milieu corrosif.....	67
II.2 Préparations des échantillons .....	67
II.3 Méthode gravimétrique.....	68
III. Résultats et discussions.....	69

III.1 Effet des propriétés acides sur la corrosion du cuivre.....	69
III.2 Influence de la concentration de l'inhibiteur .....	70
III.3 Influence du temps d'immersion.....	71
III.4 Influence de la température.....	73
III.5 Paramètres cinétiques d'activation.....	75
III.6 Paramètres thermodynamiques et isotherme d'adsorption.....	78
Conclusion.....	81
<b>Partie IV : Activité biologique du matériau Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.....</b>	
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	
Introduction.....	83
I. Activité antibactérienne.....	83
II. Méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne.....	84
III. L'activité antioxydante .....	84
IV. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante .....	85
<b>Chapitre II : Etude Expérimentale.....</b>	
I. Evaluation de l'activité antibactérienne .....	87
I.1. Matériel et méthodes utilisées.....	87
I.2. Méthodes d'étude de l'activité antimicrobienne .....	88
I.3. Résultats et discussions .....	89
I.3.1. Propriétés Intrinsèques des Matériaux .....	90
I.3.2. Compatibilité avec les Bactéries Ciblées .....	90
I.3.3 Propriétés Physico-Chimiques.....	90
II. Evaluation de l'activité antioxydante.....	92
II.1. Mode opératoire.....	92
II.2. Résultats et discussion.....	93
II.2.1. Test du piégeage du radical libre DPPH .....	93
II.2.2. Test de la réduction du fer (Méthode FRAP) .....	94
Conclusion.....	96
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>100</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°01	Principaux méthodes de synthèse des nanoparticules d'or	06
Tableau N°02	Travaux réalisés en présence de la SBA-15 fonctionnalisée en synthèse organique	12
Tableau N°03	Principaux réactifs utilisés pour l'élaboration du catalyseur Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	20
Tableau N°04	Caractéristiques texturales des différents échantillons SBA-15, SBA-15-NH <sub>2</sub> et Au/SBA-15-NH <sub>2</sub> .	32
Tableau N°05	Différents catalyseurs utilisé pour la synthèse des β-acétamido cétones	37
Tableau N°06	Liste des produits chimiques utilisés	43
Tableau N°07	Synthèse du produit β-acétamido-β-phenylpropiophénone en présence et en absence des catalyseurs	47
Tableau N°08	Influence de la température sur la synthèse du produit β-acétamido-β-phenylpropiophénone	48
Tableau N°09	Influence du temps de réaction sur la synthèse du produit β-acétamido-β-phenylpropiophénone	49
Tableau N°10	Effet de masse du catalyseur Au/SBA-15-NH <sub>2</sub> sur la synthèse du produit β-acétamido-β-phenylpropiophénone	50
Tableau N°11	Synthèse différents produits de β-acetamido-cétones en présence de Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	51
Tableau N°12	Description des types de corrosion du cuivre les plus courants.	58
Tableau N°13	Les caractéristiques physico-chimiques des composés chimiques utilisés	66
Tableau N°14	l'efficacité d'inhibition pour le cuivre en fonction de la concentration des différents milieux acides	69
Tableau N°15	Paramètres d'activation de la dissolution du cuivre en présence et en absence de l'inhibiteur SBA-15-NH <sub>2</sub> dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	78
Tableau N°16	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'inhibiteur sur le cuivre à différentes températures dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M.	80
Tableau N°17	Les différentes souches bactériennes utilisées	88
Tableau N°18	Activité antibactérienne des différents échantillons (SBA-15, SBA-15-NH <sub>2</sub> , Au/SBA-15-NH <sub>2</sub> )	89
Tableau N°19	Les concentrations IC <sub>50</sub> des extraits par la méthode DPPH.	94



## LISTE DES FIGURES

Figure N°01	Illustration du principe de la loi de Bragg.	22
Figure N°02	Appareil de diffraction des rayons X( D5005 Bruker)	23
Figure N°03	Classification des différents types d'isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC.	24
Figure N°04	Les quatre types de boucles d'hystérésis selon l'IUPAC	25
Figure N°05	Appareil Micromeritics TRISTAR 3000 pour la mesure BET	26
Figure N°06	Spectromètre (Agilent Technologies Cary 600 Series).	27
Figure N°07	L'appareil TEM/STEM JEOL 2100 UHR	28
Figure N°08	Caractérisation par diffraction des rayons X de (a) SBA-15-NH <sub>2</sub> , et (b) Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	29
Figure N°09	Spectres UV-Vis du catalyseur Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	30
Figure N°10	Caractérisation par spectroscopie IR : (a) SBA-15-NH <sub>2</sub> , (b) Au/ SBA-15-NH <sub>2</sub>	31
Figure N°11	Caractérisation par BET des matériaux : (a) SBA-15-NH <sub>2</sub> , (b) Au/ SBA-15-NH <sub>2</sub>	32
Figure N°12	Caractérisation MET : (a) SBA-15-NH <sub>2</sub> , (b) et (c) Au/SBA-NH <sub>2</sub> , (d) Histogramme de distribution des tailles des particules d'or	33
Figure N°13	Structure générale des $\beta$ -acétamido cétones	36
Figure N°14	Synthèse des $\beta$ -acétamido cétones en présence du catalyseur Au/SBA-NH <sub>2</sub>	44
Figure N°15	Schéma réactionnel de la synthèse du produit $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone en présence et en absence des catalyseurs	46
Figure N°16	Schéma réactionnel de la synthèse du produit $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone sous l'influence de différentes températures	47
Figure N°17	Schéma réactionnel de l'effet de temps sur la synthèse du produit $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone	48
Figure N°18	Schéma réactionnel de la synthèse du produit $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone sous l'effet de masse du catalyseur Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	49
Figure N°19	Synthèse de $\beta$ -acetamido-cétones en présence de Au/SBA-15-NH <sub>2</sub> .	51
Figure N°20	$\beta$ -Acetamido- $\beta$ -(phenyl)propiophénone	53
Figure N°21	N-(1-(2-chlorophenyl)-3-oxo-3-(p-tolyl)propyl)acetamide	53

Figure N°22	Proposition de mécanisme pour la synthèse des composés $\beta$ -acétamido-carbonylés en présence d'un catalyseur en or	<b>54</b>
Figure N°23	Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des différents milieux acides pour le cuivre.	<b>70</b>
Figure N°24	Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur SBA-15-NH <sub>2</sub> en fonction de sa concentration H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) après un temps d'immersion de 1 h	<b>71</b>
Figure N°25	Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différentes temps d'immersion a C <sub>inh</sub> =0,04g/L et T=293K	<b>72</b>
Figure N°26	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à C <sub>inh</sub> = 0,04g/L T = 293K	<b>72</b>
Figure N°27	Perte de masse en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M à T = 293K	<b>73</b>
Figure N°28	Efficacité inhibitrice en fonction de la température pour un temps d'immersion de 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M.	<b>74</b>
Figure N°29	Variation de la vitesse d'inhibition de la corrosion en fonction de la température dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M pour un temps d'immersion de 1 h.	<b>74</b>
Figure N°30	Droite d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en présence et en absence d'inhibiteur dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	<b>76</b>
Figure N°31	Variation de Ln (W <sub>corr</sub> /T) en fonction de l'inverse de la température en présence et en absence de l'inhibiteur SBA 15-NH <sub>2</sub>	<b>77</b>
Figure N°32	Relation entre $\frac{C}{\theta}$ et la concentration de l'inhibiteur SBA-15-NH <sub>2</sub> à différentes température.	<b>79</b>
Figure N°33	Courbe d'évaluation du pouvoir antioxydant par la méthode DPPH	<b>94</b>
Figure N°34	Courbe d'évaluation du pouvoir antioxydant par la méthode de FRAP de (SBA-15, SBA-15- NH <sub>2</sub> , Au/ SBA-15- NH <sub>2</sub> ).	<b>94</b>

## ABREVIATIONS

**SMO** : Silices mésoporeuses organisées

**SBA**: Santa Barbara amorphous

**MCM**: Mobil crystalline materials

**Au**: Or

**NH<sub>2</sub>**: fonction amines

**NP** : nanoparticules

**HAuCl<sub>4</sub>** : Acide chloraurique

**HCl** : Acide chlorhydrique

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

**DRX** : diffraction des rayons X

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

**MET** : Microscopie électronique a transmission

**m** :Mètre

**Nm** : Nanomètre

**Cm** : Centimètre

**g** : Gramme

**Å** : Ångström

**mmole** : Millimole

**L** : Litre

**°C** : Degré Celsius

**K** : Degré kelvin

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-pyridyl- hydrazylhydrate

**FRAP**: Ferric reducing antioxidant power

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

La découverte et le développement des matériaux mésoscopiques remontent aux années 1970, cependant ce n'est qu'en début des années 1990 que de nombreux chercheurs se sont penchés sur le développement des matériaux mésoporeux, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les matériaux mésoporeux se caractérisent par une grande surface combinée à une taille de pore importante et uniforme ce qui donne une composition structurée, une meilleure accessibilité et leur capacité à ancrer diverses fonctionnalités chimiques à leur surface.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) ont retenu l'attention de nombreux chercheurs. Cette fascination découle de leurs attributs uniques, notamment un réseau de canaux bien ordonné, une taille de pores modifiable, dépassant celle des zéolites, et une surface spécifique exceptionnellement élevée. Les propriétés physicochimiques présentées par ces matériaux offrent des perspectives prometteuses pour leur utilisation dans divers domaines tels que la catalyse, la séparation, l'adsorption, la chromatographie, la biochimie et la production de médicaments.

En 1992, Mobil Research and Development Corporation a réalisé une percée dans la synthèse de solides mésoporeux à partir de gels d'aluminosilicate via le mécanisme des cristaux liquides [1]. Ce matériau révolutionnaire nommé MCM-41, également connu sous le nom de Mobil Crystalline Materials ou Mobil Composition of Matter. Depuis lors, plusieurs nouveaux types de matériaux de silice mésoporeuse ont été synthétisés par des chercheurs à travers le monde, outre la famille de la MCM-41 d'autres familles ont été découvertes notamment la famille HMS[2], FSM[3], MSU[4], KIT[5], FDU[6], JLU[7], TUD[8], COK[9], HMM[10], SBA[11], etc.

Particulièrement, la famille SBA-n a fait part de notre étude, se focalisant sur le type SMO connue sous le nom de SBA-15, initialement synthétisé par le groupe de recherche de G.D. Stucky[12] en 1998 par l'Université de Californie, Santa Barbara, nommé « matériau de type amorphe de Santa Barbara ». Ce type de matériau se distingue de la silice MCM-41 par des pores plus larges et des parois de silice plus épaisses générant une stabilité hydrothermique plus importante.

Avec sa distribution étroite de la taille des pores et ses canaux hexagonaux uniformes, la silice mésoporeuse SBA-15 présente un grand potentiel en tant que support pour la synthèse de matériaux catalytiques. Sa surface spécifique élevée et sa stabilité hydrothermale renforcent encore son aptitude en tant que support pour l'incorporation de

différentes molécules actives. Néanmoins, le manque inhérent d'activité catalytique du matériau mésoporeux non modifié limite l'utilisation généralisée des matériaux à base de silice. Par conséquent, des modifications sont impératives afin d'élargir son utilisation sur développement de nouveaux catalyseurs.

La fonctionnalisation de la surface de ces matériaux mésoporeux avec des groupes fonctionnels organiques ou inorganiques permet d'ajuster les propriétés de la surface, de modifier la réactivité de la surface, de protéger la surface contre les attaques chimiques. Les groupes fonctionnels peuvent être ajoutés à la silice en ajoutant divers métaux ou le greffage avec différents groupes fonctionnels (thiols, amines, , carboxyle), soit directement par co-condensation, soit par post-synthèse[13-19]. Sur l'ensemble des groupements organiques employés pour la fonctionnalisation des silices, ceux qui contiennent un ou des atomes d'azote sont particulièrement intéressants, tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué la fonctionnalisation de la SBA-15 par des groupements amines a été largement étudiée et exploitée[15, 20-23]. Les interactions ligand-métal peuvent être très intenses lorsque des groupes amine sont présents[24]. De plus, plusieurs recherches ont montré que l'utilisation de ligands organiques contenant des groupes chélateurs a démontré un potentiel intéressant pour la stabilisation des nanoparticules [23] il convient de noter aussi que l'introduction de caractéristiques organiques et inorganiques dans un matériau unique entraîne une interaction entre les groupes organiques et les nanoparticules, empêchant l'agrégation des particules.

L'or, dans sa nature brute, présente des propriétés optiques, électriques et catalytiques exceptionnelles par rapport aux métaux à l'état pur mais est perçu comme inerte chimiquement et peu intéressant en termes de catalyse. Toutefois, différentes études ont révélé que les catalyseurs à base d'or sont très actifs lorsqu'ils sont déposés sous forme de nanoparticules sur des supports adéquats.

La conception de catalyseurs hétérogènes solides avec diverses fonctionnalités organiques est considérée comme un sujet attrayant en raison de l'avantage d'une séparation et récupération plus facile par rapport aux catalyseurs homogènes, tout en réduisant l'impact sur l'environnement. Dans ce contexte, l'objet de ce travail de thèse, vise à l'élaboration des nanoparticules d'or déposées sur un matériau mésoporeux organisé de type SBA-15 avec une structure hexagonale fonctionnalisé par une amine.

Ce manuscrite est organisé en cinq parties distinctes.

La première partie est articulée autour de deux chapitres, le premier est un rappel bibliographique sur les nanoparticules d'or ainsi que les matériaux mésoporeux type SBA-15 et le deuxième concerne la synthèse et la caractérisation du matériau à base de nanoparticules d'or supporté sur la SBA-15 mésoporeuse modifiée

Les quatre autres parties sont aussi divisées en deux chapitres traitant l'étude bibliographique et expérimentale des différentes applications expérimentées sur le catalyseur élaboré auparavant. En premier lieu, l'efficacité du matériau est testée sur la synthèse des dérivées  $\beta$ -acétamido-cétoniques qui sont des intermédiaires polyvalents dans la synthèse d'importants composés organiques biologiques et pharmacologiques. En deuxième lieu, nous avons envisagé une méthodologie cherchant à examiner la prévention de la corrosion du cuivre dans divers environnements acides. Ceci sera accompli en présence du support mésoporeux SBA-15 fonctionnalisé par des amines avec des concentrations variables. En troisième lieu, nous avons abordé une analyse du pouvoir antioxydant et antibactérien de la silice mésoporeuse SBA-15 seule puis la SBA-15 fonctionnalisé par les amines puis celui du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.

En dernier lieu, dans une conclusion générale, un aperçu des principaux résultats de cette thèse seront exposés.

# **PARTIE I**

---

**Synthèse et caractérisation d'un catalyseur à base de nanoparticules d'or déposées sur une silice mésoporeuse de type SBA-15 modifiée**



# **CHAPITRE I**

---

## **Etude Bibliographique**

## **I. L'or :**

### **I.1 Notions générales sur l'or :**

Depuis l'antiquité l'or présente une valeur non mesurable d'une part pour ce qu'on lui accorde sur le plan monétaire et d'autre part l'utilisation de cette matière pour ses propriétés physico-chimiques, sa puissance technique aux échelles macro-micro et nanométriques. Selon Roure.F[25], l'or est présent dans les processus industriels et énergétiques ainsi que dans les applications de santé, l'or est produit à plus de 3000 tonnes par an, le stock d'or extrait et transformé étant estimé à 180.0000 tonnes.

L'or provient du mot latin « Aurum » qui désigne « jaune ». Dans la classification périodique des éléments chimiques, l'or est représenté par le symbole Au portant le numéro atomique 79 et de configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10} 6s^1$ . Dans le tableau périodique, il correspond à la famille des métaux de transition du groupe 11 (IB). Ces derniers présentent une sous-couche électronique incomplète ou faute de, ils forment des cations avec une sous-couche lacunaire.

Ce métal possède plusieurs états d'oxydation qui varie de -1 à +5, les plus connus sont  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}^{+3}$  ou encore sous forme de  $\text{Au}^{+5}$ . Par son électronégativité fortement élevée, il peut se trouver sous forme d'aurures  $\text{Au}^-$  ce qui peut expliquer sa faible réactivité avec les entités dont leur électronégativité est très faible. Son inertie chimique fait qu'il corrode que dans l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique et acide nitrique). Parmi les différents métaux nobles, l'or offre des propriétés de malléabilité et de flexibilité ainsi que des caractéristiques remarquables du point de vue conductivité électrique et thermique élevées associées à une stabilité chimique. Cela découle de sa structure cristalline cubique à face centrée "CFC" qui présente de multiples plans de glissement.

### **I.2 Les nanoparticules d'or :**

La nanotechnologie est une science qui a connu récemment un essor considérable, elle consiste à la synthèse et l'application de particules à l'échelle nanométrique. A cette échelle, la matière révèle des propriétés uniques grâce auxquelles son efficacité est renforcée tel que la durabilité, légèreté et réactivité. Les applications de la nanotechnologie s'élargissent à plusieurs domaines de la vie et permettent d'améliorer divers secteurs technologiques et industriels (Médecine, l'énergie, l'environnement, chimie, physique et autres...)

Une particule nanométrique est toute particule de taille comprise entre 1 et 100nm (dans les trois dimensions). Cette nanoparticule est fondamentale dans la fabrication d'une nanostructure.

Alors que l'or dans sa forme brute est plutôt inerte, il a été exploité depuis les civilisations anciennes, mais ces dernières années l'or à l'échelle nanométrique a fait naître des intérêts plus importants. En effet l'intérêt réside dans les particularités favorables de ses caractéristiques optiques et électriques mais surtout de sa résonance plasmonique de surface (SPR) [26]. En 1980, Haruta et al [27] ont découvert à travers l'étude de la réaction d'oxydation de CO ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) que les nanoparticules d'or possèdent des propriétés catalytiques exceptionnelles quand le métal a une taille au-dessous de 5nm, de plus ils se sont présentés comme uniques particules capables de catalyser cette réaction à température ambiante et aussi à plus basse température.

## **I.2 Les nanoparticules d'or en catalyse :**

Le domaine de la catalyse hétérogène a été révolutionné par les découvertes novatrices de l'équipe de Haruta, qui ont démontré l'activité catalytique remarquable des nanoparticules d'or (NP). Par conséquent, la catalyse par des nanocatalyseurs d'or supportés est devenue une discipline cruciale dans ce domaine. Ces nanocatalyseurs en or supportés présentent fréquemment des capacités catalytiques extraordinaires et parfois surprenantes pour diverses réactions chimiques importantes. Par exemple les réactions d'oxydations [28-30], d'hydrogénation [31-33], réactions de couplages [34-36]...

## **I.3 Principales méthodes de synthèse des nanoparticules d'or supportées**

Un des défis le plus crucial pour développer un catalyseur à base d'or actif et performant est d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée avec une haute dispersion.

De ce fait, la méthode de préparation joue un rôle très important lors du processus. Deux approches différentes ont été proposées dans la littérature, la première dite « top down » ou voie physique qui consiste à la réduction de l'or à l'état massif pour parvenir à un composé de plus en plus fin, la seconde approche « bottom up » dite aussi voie chimique qui réside dans la fabrication des nanoparticules d'or en assemblant les atomes ou molécules une par une. Nous citerons dans cette partie les méthodes de synthèse les plus dominantes pour l'obtention de nanoparticules d'or élaborés par voie chimique. (**Tableau N°01**). Chaque méthode de synthèse présente des avantages et des inconvénients propres à elle, par conséquent le choix du procédé dépend de l'application visée.

**Tableau N°01** : Principaux méthodes de synthèse des nanoparticules d'or

Méthode	Principe	Précurseurs utilisés	Référence
Imprégnation	<p>La méthode est basée sur l'interaction du support avec la solution du précurseur d'or qui par la suite subissent un séchage au four puis une calcination sous des conditions de température appropriées</p> <p><b>Imprégnation par voie sèche :</b> le volume de la solution métallique est équivalent au volume des pores du support</p> <p><b>Imprégnation par voie humide :</b> le volume de la solution métallique est supérieur au volume total des pores du support</p>	<p>HAuCl<sub>4</sub>(le plus utilisé),            Au Cl<sub>3</sub> [37]            Au(OAc)<sub>3</sub>[38],            KAu(CN)<sub>2</sub>[39],            ,Au((en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)[40],            Au(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[41],</p>	<u>[42-44]</u>
Dépôt-précipitation	<p>Une technique largement utilisée dont l'équipe de Haruta l'a adapté pour l'or. Son principe repose sur la précipitation d'un sel précurseur d'or en présence d'une suspension du support en augmentant le pH du milieu. Le précipité déposé subit ensuite un lavage, un séchage et une calcination. Un agent précipitant peut être introduit (NaOH, KOH, urée, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH...)</p>	<p>HAuCl<sub>4</sub>[45],            Au Cl<sub>3</sub>[46]            NaAuCl<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O [47]</p>	<u>[48-50]</u>

Co-précipitation	Initialement développé par Haruta et ses collaborateurs, cette méthode se caractérise par sa simplicité en faisant co-précipité un mélange des solutions aqueuse de l'or et du support en présence d'un agent précipitant ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour ajuster le pH du milieu ensuite le précipité est lavé, séché puis calciné.	$\text{HAuCl}_4$ est le plus utilisé	<b>[51-53]</b>
Echange ionique	Une technique peu utilisé dans laquelle des cations ou anions se trouvant à la surface ou au sein du support sont échangés par ceux de l'espèce active l'or. Cette méthode a été appliquée pour déposer des nanoparticules d'or sur des zéolithes	Echange cationique : éthylène diamine $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$  Echange anionique : $[\text{AuCl}_4]^-$	<b>[54-57]</b>

#### I.4 Supports employés pour les nanoparticules d'or

Le choix du support constitue une étape très importante pour la conception des catalyseurs hétérogènes comprenant des nanoparticules d'or, ce choix peut être directement ou indirectement lié aux performances catalytiques du matériau car le support lui-même peut influencer la dispersion de ces nanoparticules ainsi que leur taille mais aussi il joue un rôle de stabilisateur en agissant en synergie avec les surfaces des sites de la phase active . En outre, plus l'interaction Or/Support est forte, plus l'agglomération des nanoparticules d'or ainsi que la lixiviation du métal dans le milieu réactionnel seront faibles. Par ce fait, l'or a été associé de façon progressive à différents matériaux :

- Les oxydes métalliques ( $\text{ZnO}$ <sub>[58, 59]</sub>,  $\text{CeO}$ <sub>[60]</sub>,  $\text{rGO}$ <sub>[61, 62]</sub>,  $\text{CuO}$ <sub>[63]</sub>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sub>[64]</sub>,  $\text{SiO}_2$ <sub>[65, 66]</sub>,  $\text{TiO}_2$ <sub>[67]</sub>,  $\text{MgO}$ <sub>[68]</sub>,  $\text{CeO}_2$ <sub>[69]</sub>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sub>[70]</sub>,  $\text{MnO}_x$ <sub>[71, 72]</sub>,  $\text{ZrO}_2$ <sub>[73]</sub>,  $\text{SnO}_2$ <sub>[74]</sub>...)
- Les oxydes mixtes ( $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ <sub>[75]</sub>,  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sub>[76]</sub>,  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$ <sub>[77]</sub>,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ <sub>[78]</sub>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}_x$  (M= Al, Zr, Zn)<sub>[79]</sub>...)
- Les Hydroxydes ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sub>[80]</sub>,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ <sub>[81]</sub>,  $\text{LYH}$ <sub>[82]</sub>...)

- Les zéolithes [83-88]
- Les argiles [89-91]
- Les polymères [92, 93]
- Le carbone [94-97]

Le dépôt des nanoparticules d'or sur des supports silicique mésoporeux ont aussi été beaucoup étudiés cela revient à leurs multiples propriétés telles que leur structure poreuse ordonnée et maîtrisable, d'excellentes propriétés mécaniques, une surface spécifique, un volume de pores ainsi qu'une stabilité thermique élevée ce qui favorise la dispersion des nanoparticules d'or et facilite la pénétration des substrats dans les sites actifs [98, 99].

## II. La silice mésoporeuse de type SBA-15:

### II.1 Généralités :

Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux ordonnés mésoporeux à base de silice a été élaborés, nommée SBA (Santa Barbara Acid). Selon la littérature cette dernière présente de multiples phases tel que la SBA-1 (Cubique 3-D  $Pm3n$ )[100], SBA-2 (Hexagonale 3-D  $p63/mmc$ )[101], SBA-3 (Hexagonale  $p6m$ )[102], SBA-11 (Cubique  $Pm3m$ )[12], SBA-12 (Hexagonale 3-D  $p63/mmc$ )[103], SBA-16 (Cubique 3-D  $Im3m$ )[104]...

Cependant la SBA-15 ( $p6mm$ ) de structure hexagonale bidimensionnelles hautement ordonnées synthétisée en 1998 par Stucky et ses collaborateurs a suscité une attention particulière en raison de ses propriétés captivantes : une surface spécifique élevée (500–1500  $m^2.g^{-1}$ ) qui lui permet de capter un grand nombre de sites actifs, des parois épaisses de silices (entre 2 et 6 nm) favorisant la stabilité thermique et hydrothermique, large taille des pores (de 5 à plus de 15 nm), une densité élevée d'hydroxyle en surface [12]. L'équipe du professeur Zhao a élaboré une synthèse facile en milieu acide, utilisant comme agent structurant, le copolymère tribloc amphiphile (Pluronic P123, (poly (oxyde d'éthylène)-bloc-poly (oxyde de propyle)-bloc-poly (oxyde d'éthylène),  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) [11, 12]. Ce travail a donné lieu à un matériau silicique mésoporeux plus condensé, ayant une paroi épaisse, une structure plus stable et une flexibilité dans les conditions de synthèse ainsi qu'une possibilité de modifier certains paramètres structuraux comme la morphologie des particules et la taille des pores sans détruire la structure SBA-15 [105]. En effet, les

caractéristiques typiques de cette silice mésoporeuse constitue un domaine de recherche passionnant pour les scientifiques pour une variété d'applications en tant que support dans la catalyse hétérogène, Traitement des eaux usées industrielles, l'hydrocraquage, production du biodiesel mais aussi dans l'administration des médicaments [106-110]

## II.2 La catalyse par la SBA-15 comme support

De nombreuses recherches ont été menées dans le but de développer la SBA-15 car à l'état pur elle est constituée de groupes silanols à la surface possédant une faible force d'acidité et inactifs sur le plan catalytique. Ainsi, afin de générer des sites acides à la surface du matériau, divers métaux et oxydes ont été introduits au sein de la structure et cette modification a fait de ce matériau mésostructuré un support prometteur et a permis d'élargir son application pour la conception de nouveaux catalyseurs. Nous citons dans cette partie quelques travaux fait par des scientifiques sur l'utilisation du matériau mésostructuré SBA-15 comme support dans différents domaines de recherche.

**Pallavi Bhange et al** [111] ont incorporé de l'aluminium dans le réseau de la SBA-15 par la méthode de synthèse hydrothermale directe. Les échantillons préparés et caractérisés ont gardé les propriétés structurales et texturales de la SBA-15. Les performances de **Al-SBA-15** en tant que catalyseur acide ont été testées dans la **réaction d'estérification de l'acide acétique et la benzylation de l'anisole** et ont révélé de bon résultats du point de vue activité catalytique et sélectivité **Huihua Yan et al** [112] ont synthétisé le matériau mésoporeux **Fe-SBA-15** présentant une structure mésoporeuse 2D-hexagonale hautement ordonnée avec une grande surface. Le catalyseur a fait preuve d'une activité catalytique élevée pour **l'oxydation de l'acide oxalique** et ils ont conclu que le Fe-SBA-15 est un matériau très actif et stable pour l'ozonation catalytique. **ParmilaDevi et al** [113] ont utilisé la méthode sol-gel pour l'incorporation in situ de Ti dans la structure de silice de SBA-15 afin de produire du **carbonate de glycérol**. Le **Ti-SBA-15** a présenté une activité 10 fois meilleure que celle de la SBA-15 grâce au titane qui a fait améliorer les propriétés catalytiques en le rendant plus efficace. **Soni et al** [114] ont dispersé des nanoparticules Au sur de la SBA-15 par la méthode de dépôt par précipitation. L'échantillon ( 2,8%**Au-SBA- 15**) a présenté une conversion de 100% pour **l'oxydation de CO** et a fait preuve d'une excellente stabilité a température élevée ou ambiante. **Hao Chen et al** [115] ont préparé un catalyseur peu couteux et écologique le **Zr-SBA-15** pour **la production en une seule étape du méthyle levulinate (MLA)** a partir du furfural. Les résultats du test catalytique a donné un rendement de 36,3% de MLA et une conversion complète du furfural. Le

catalyseur a aussi fait preuve d'une bonne stabilité. **Lina A. Calzada et al** [116] ont déposé par imprégnation des oxydes métalliques semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$ ) sur de la silice mésoporeuse de type SBA-15. Ces matériaux ont été testés comme **photocatalyseurs dans l'élimination du colorant bleu de méthylène**. Le bilan obtenu a dévoilé que tous les catalyseurs supportés par la SBA-15 ont réussi à éliminé le colorant des solutions aqueuses à la fois par dégradation photocatalytique et par adsorption. Aussi il a été démontré que l'efficacité des oxydes métalliques supportés sur le SBA-15 est meilleur en termes d'activité photocatalytique de plus améliore l'élimination des colorants par adsorption et permet la réutilisation des catalyseurs grâce à la facilité de séparation des catalyseurs de la solution réactionnelle après les tests catalytiques. **F. Bibak et al** [117] ont utilisé la méthode d'imprégnation par voie humide pour la synthèse des particules de  $\text{MoO}_3$  sur un support de silice hiérarchique, la **SBA-15** le catalyseur a été appliqués au processus de **désulfuration oxydative d'une huile modèle contenant du dibenzothiophène**. Les résultats ont montré que l'élimination complète du DBT a été obtenue dans les conditions optimales. En concluant que la caractéristique la plus importante de ce catalyseur est sa grande performance à un faible dosage de ce dernier.

### **II.3 Fonctionnalisation par groupements organiques de la SBA-15**

La valeur que porte la silice mésoporeuse SBA-15 du point de vue propriété morphologique, texturale ainsi que l'activité catalytique ont fait que les chercheurs abordent différentes voies afin d'améliorer de plus en plus les limites de ce matériau. La silice mésoporeuse fonctionnalisée par introduction de groupement organique est l'une des approches abouties par les scientifiques, Les espèces actives organiques sont orientées vers la surface et facilite la modification et l'introduction de nouvelles caractéristiques physico-chimiques ce qui permet d'élargir le domaine d'application. De ce fait les matériaux mésoporeux fonctionnalisés est devenu un sujet d'étude qui évolue en continu et présente un intérêt considérable dans le développement des procédés.

### **II.4 Méthodes de fonctionnalisation**

Selon la littérature, la fonctionnalisation des silices mésoporeuse implique l'incorporation de fonctions organiques dans les matériaux à l'aide d'organosilane, Le procédé permet d'obtenir des groupes fonctionnels sur les surfaces externes, internes ou sur les deux surfaces du matériau de silice mésoporeuse et parfois les groupes fonctionnels peuvent également se trouver à l'intérieur de la silice mésoporeuse. La réalisation de la fonctionnalisation organique des matériaux de silice mésoporeuse, peut se faire de manière



générale par trois méthodes de synthèse telles que : la synthèse directe dite aussi "one pot"[118, 119] ,Post-synthèse ou post-greffage[120, 121], les organosilicates mésoporeux périodiques ,chacune de ces méthodes présentent des avantages mais aussi des inconvénients Le choix de la méthode doit être basé sur l'application du catalyseur

#### ✓ **Méthode post –greffage**

La méthode de greffage se fait généralement par silylation. Cette voie permet de modifier la surface de la silice avec des groupements organiques en créant des liaisons covalentes entre la fonction active et la surface interne des pores par le biais des groupements silanols (Si-OH) en employant comme précurseur organique du trichloro ou du trialkoxyorganosilane ou des silyamines[122]. Néanmoins, l'un des inconvénients du greffage post synthèse est la diminution du volume poreux puisque les groupements organiques recouvrent la surface et occupent une partie de l'espace. Dans certains cas l'organosilane intervient préférentiellement à l'entrée des pores, ce qui ralentit la diffusion des autres molécules vers le centre. Ceci peut entraîner une répartition non homogène des groupes organiques dans les pores et dans les cas extrêmes un blocage des pores survient où la fonction est très volumineuse. Ce type de fonctionnalisation a été largement adopté par les chercheurs comme l'équipe de Y.Cao[123],M.Pérez[124] S.M. Hafezian[125]...

#### ✓ **Méthode directe « one pot » ou Co-condensation**

En revanche, la co-condensation est une synthèse plus simple, plus rapide et permet d'obtenir des matériaux hybrides organiques-inorganiques en peu de temps avec une distribution plus homogène des groupements fonctionnels dans le matériau par rapport au greffage en plus elle écarte la possibilité du blocage des pores néanmoins cette méthode présente aussi quelques inconvénients de générer des matériaux dont la structure est moins ordonnée. Celle-ci se fait lors de la synthèse du matériau mésoporeux ou les groupements organiques sont insérés à la surface extérieure et intérieure des parois de la silice. Pour cela en présence d'un agent structurant, un précurseur tétraalcoxysilane  $(R'O)_3SiR$  est combiné a un organoalcoxysilane  $Si(OR')_4$  [126].

#### ✓ **Les organosilicates mésoporeux périodiques (PMO)**

Une troisième voie de synthèse plus répandue pour les silices mésoporeuses fonctionnalisées par des substances organiques utilise une autre classe d'organosilanes autres que celles mentionnées précédemment. Ces organosilanes, appelés organoalkox- ysilanes, ont une formule générale de  $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$  (où R = alkyle et R' = alkyle

ou alcényle). Cette technique a été développée indépendamment et presque simultanément par trois scientifiques, Inagaki, Ozin et Stein. Cette synthèse typique se caractérise par un auto assemblage entre des organosilanes (seuls ou en combinaison) et des précurseurs de silice en présence de templates de tensioactifs qui génèrent les matériaux à fonction organique, dit PMO[127]

La particularité de ces matériaux est que les groupes organiques dans les PMO sont répartis de manière homogène en raison de l'attachement en deux points à la matrice de silice par liaison covalente, ce qui offre des propriétés thermiques, optiques, électroniques et de surface unique. Les caractéristiques des PMO peuvent être modifiées en changeant la nature des groupes organiques dans les éléments constitutifs.[126]

### II.5 Application de la SBA-15 fonctionnalisée

Cependant, la SBA-15 organo-fonctionnalisée a présenté des résultats très prometteurs dans diverses applications comme l'adsorption [15, 125, 128-134] la production du biodiesel[135-137], l'administration de médicaments[110, 138-140], la décontamination de l'eau[141-143], Inhibiteur de corrosion[144] mais aussi dans les synthèses organiques, le tableau N°02 ci-dessous montre quelques exemples de la SBA-15 fonctionnalisée et appliquée sur des processus organiques :

**Tableau N°02 :** Travaux réalisés en présence de la SBA-15 fonctionnalisée en synthèse organique

Catalyseur	Méthode de synthèse du catalyseur	Application	Conditions de la réaction	Résultats du test catalytique	Référence
Mo-FSAP-Cl-CH <sub>3</sub> -SBA-15	Greffage	Epoxydation du cyclohexène	Cyclohexène :10mmol TBHP :10mmol Dichloroethane :10mL Catalyseur :100mg Température :80°C Temps :16h	Conversion :90 % Selectivité :92 %	[145]

rp-SBA-15- Pr-SO <sub>3</sub> H	Greffage	Esterification de l'acide oleic	Oleic acid :Glycerol :6 :1  Catalyseur :5% en poids  Température :110°C  Temps 1h	Conversion :99,7%  Rendement :64,3%	<b>[146]</b>
Pd(II)- DHBP@SB A-15	Greffage	Heck reactions	Aryl halide :1mmol  Alkenes :1,2mmol  Et <sub>3</sub> N :3,5mmol  DMF :3,5mL  Catalyseur :0,015g  Température :120°C  Temps :1h	Conversion :100%	<b>[147]</b>
D-2PA- Pd(II)@SB A-15	Greffage	Suzuki coupling reaction	Aryl halide :1mmol  Aryl boronic acid :1,5mmol  Potassium carbonate:3mmol  DMF:3,5mL  Catalyseur:15mg  Température :120°C  Temps :30min	Rendement :100%	<b>[148]</b>
SBA-15- Qnthio	Greffage	Srecker reaction	Ketimine:0,2mmol  TMSCN:1,5eq	Rendement :83%	<b>[149]</b>

			DCM:1mL Catalyseur:100mg Température :0°C Temps :36h		
SBA-15-DA-Ce	Greffage	p-cresol Oxidation	p-cresol:TBHP:1:2 Catalyseur:0,1g Température:140°C Temps :20h	Conversion :87%	[150]
(L)Ru(II)@SBA-15	Greffage	Acetalization reaction	Aldehyde :1mmol MeOH :10mL Catalyseur :10mg Température :ambiante Temps :20min	Conversion :100%	[151]
Tri-Amino-SBA-15	Greffage	Michael addition	Ester :1eq Michael acceptor :2eq THF :0,5mL Catalyseur :25mg Température :100°C Temps :15min	Rendement :98%	[121]
SO <sub>3</sub> H-SBA-15	Greffage	Production of 5-hydroxymethylfurfural	Fructose :0,1g DMSO :3mL Catalyseur ;0,2g	Conversion :100% Sélectivité :96	[152]

			Température :120°C Temps 1h	Rendement :96%	
Pd NPs/SBA-15-NH <sub>2</sub> -LA	Post-synthesis	Hydrogénation des composés carbonyles $\alpha,\beta$ insaturés	Substrat :1mmol Acétonitrile :3mL Catalyseur :10mg Température : Ambiante Temps :30min	Conversion :99% Sélectivité :99%	[153]
SBA-15/CCPy/Mn(OAc) <sub>2</sub>	Post-synthesis	Oxidation of sulfides	Sulfide :1mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :2mmol Catalyseur :15mg Température : ambiante Temps : 10min	Rendement :95%	[154]
Urea/SBA-15	Greffage	Knoevenagel condensation	Benzaldehyde :10mmol Malononitrile 10 mmol Catalyseur :100 mg Température :40°C Temps :4 h	Conversion : 98mol % Rendement :98 mol%	[155]
SO <sub>3</sub> H-SBA-15	Post-synthèse	Synthèse du polyoxyméthylène diméthyle	Methylal/trioxyméthylène =1 Catalyseur : 2% en	Conversion : (DMM):95,57 %	[156]

		éthers	poids; Température :100°C; Temps :1h.	(TOX):51,84% Rendement:61. 86%	
PrSO <sub>3</sub> H-SBA-15	Post-synthesis	Acétalisation du glycérol	Glycerol : 50 mmol TOX :75 mmol Catalyseur:0.2g Température: 90°C Temps:8h.	Rendement :91,5%	[120]
SBA-15-AM-Zn-TPP	Greffage	Condensation de Nitroaldol	Benzaldéhyde :5mmol Nitrométhane :15mmol Catalyseur :0,1g Température :80 °C Temps : 3 h	Conversion :95% Sélectivité :98%	[157]
<u>Cr(III)@SA</u> <u>FSB</u>	Greffage	Réaction d'Henry	Benzaldéhyde :1.0 mmol Nitrométhane :8.0 mmol Triéthylamine :1.0mmol Catalyseur :0.249 mol% de Cr Température :4 °C Temps :16h Dichlorométhane	Rendement:90%	[158]

TEA/SBA-15	Greffage	cycloaddition de CO <sub>2</sub>	Oxyde de propylène :34.5 mmol Catalyseur :0.20 g, Température:110 °C, Temps: 4 h	Rendement : 93.47% Sélectivité:99 %	[159]
SO <sub>3</sub> H-SBA-15	Co-condensation	Esterification de l'acide myristic	Myristic :10mL Catalyseur ;0,6g Température :55°C Temps :600min <sup>-1</sup>	Conversion :99 %	[160]
		Esterification de l'acide benzoic	Acide benzoic :50mL Catalyseur :2g Température :64,5°C Temps ;400min <sup>-1</sup>	Conversion :28,9%	
TESAS-SBA-15	Co-condensation	Déshydratation du fructose	Phase aqueuse :1,5g Phase organique :3,0g Température :130°C Temps :2h35min catalyseur: 0,142g	Conversion :84 % Sélectivité :71 %	[161]
HSO <sub>3</sub> -SBA-15	Co-condensation	Déshydratation du xylose	Toluène/Eau : 17,5mL /7,5mL Xylose :0,75g Catalyseur :0,5g Température :160°C	Conversion :92-95% Sélectivité :68-70%	[162]

			Temps :4h		
MTESPlmC 1-SBA-15	Co- condensation	Condensatio n de Knoevenage 1	Benzaldéhyde :1mmol Ethylcyanoacetate :1m mol Catalyseur :10mg Température :120°C Temps :3min	Conversion : 81% Sélectivité : 96%	<b>[163]</b>
SBA-15-pr- NH <sub>2</sub> - Mn(Salen)	Condensation	Oxydation du benzyl alcool	Benzylalcool :10mmol Acétonitrile :15mL TBHP :10mmol Catalyseur:0,1g Température:90°C Temps:8h	Conversion:73, 49% Selectivité:100 %	<b>[164]</b>



**Conclusion :**

Il ressort de cette étude bibliographique que les nanoparticules d'or stabilisées par des supports inorganiques sont d'un grand intérêt pour la catalyse durable. De plus, le choix judicieux du support joue un rôle essentiel dans la conception de catalyseurs à base de nanoparticules d'or afin d'éviter la lixiviation des nanoparticules et d'empêcher leur agrégation ou leur coalescence qui conduit généralement à une diminution significative de l'efficacité catalytique.

Différents matériaux mésoporeux ont été utilisés comme supports pour la stabilisation des nanoparticules d'or. Parmi ces matériaux, la silice mésoporeuse SBA-15 présentant une grande surface, taille variable des pores, une abondance des liaisons Si-OH à la surface, ce qui peut contrôler la stabilisation des nanoparticules d'or. Cependant, les silices mésoporeuses, en tant que supports acides, ne conviennent pas au dépôt des nanoparticules d'or, car la surface très chargée négativement de la silice permet difficilement l'adsorption des anions métalliques de l'or. Il est donc souhaitable de modifier les propriétés de surface des silices mésoporeuses en introduisant des groupes fonctionnels sur les parois des canaux. L'incorporation des groupements organiques fonctionnels contenant des groupes polaires, dans les silices mésoporeuses est une des clés permettant de stabiliser les nanoparticules et empêcher l'agglomération des particules.

Ce travail concerne le développement et la caractérisation d'un catalyseur à base de nanoparticules d'or déposées sur la surface du matériau mésoporeux SBA-15 modifié par des amines visant à étudier son activité catalytique dans des diverses applications (synthèse organique, anticorrosion et biologique).

# **CHAPITRE II**

---

## **Etude expérimentale**

## Introduction :

Ce chapitre a pour objet de décrire la procédure de synthèse du matériau mésoporeux silicique SBA-15 jouant le rôle du support ainsi que le dépôt métallique Au (source des matières premières, procédé de synthèse) incluant les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques utilisées permettant l'identification des différents attributs (composition, structure et texture).

## I. Synthèse du catalyseur

### I.1 Réactifs utilisés :

Les principaux réactifs utilisés lors de la synthèse du catalyseur sont regroupés dans le tableau qui suit, ce dernier rassemble les matières premières qui constituent le support mésoporeux, sa fonctionnalisation ainsi que le dépôt de la phase active (métal Au) sur la surface du support :

**Tableau N°03 :** Principaux réactifs utilisés pour l'élaboration du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>

Réactifs	Formule linéaire	Pureté	Origine
Acide chloraurique	H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub>	99	Sigma-Aldrich
Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub>	-	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl		Sigma-Aldrich
Orthosilicate de tétraéthyle	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	98%	Sigma-Aldrich
Trimethoxy(octadecyl)silane	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> Si	89.5 %	Sigma-Aldrich
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	99.0-99.4%	Sigma-Aldrich
(3-Aminopropyl)trimethoxysilane	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	97%	Sigma-Aldrich

## I.2 Mode opératoire :

- Préparation de la silice mésoporeuse de type SBA-15 :

La synthèse de la silice SBA-15 a été réalisée en utilisant la méthode décrite par Zhao [11]. A température ambiante et sous agitation, un total de 4g de copolymère de type Pluronic 123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) utilisé comme modèle, a été dissous dans un mélange d'eau ultra pure (120 ml, 6,67 mol) et 7,5 ml de HCl (0,24 mol, pH=0,83). Ensuite, la solution a été chauffée à 40 °C, puis 9,15 mL d'orthosilicate de tétraéthyle TEOS ont été ajoutés. Le mélange a été agité pendant 24 heures à la même température. Ensuite, ce dernier a été placé dans un autoclave doublé de Teflon pendant 48 h à 100 °C. Enfin, le produit solide a été filtré, séché à température ambiante pendant une nuit et calciné à l'air à 500 °C pendant 4 h.

- Fonctionnalisation de la SBA-15 par de l'aminopropylsilane :

Avant la fonctionnalisation de la surface de la SBA-15, 3 g de SBA-15 calciné ont été mis sous reflux dans 100 ml d'eau distillée pendant 6 h, puis le mélange a été centrifugé et séché pendant 24 h à température ambiante. Le produit a été mélangé avec 1,5 g de n- octadécyl-triméthoxysilane et 100 mL de chloroforme sous agitation à 25 °C pendant 24 h. Le solide a été lavé abondamment avec du chloroforme a été lavé abondamment avec du chloroforme et séché à température ambiante. Ensuite, 1,5 g d'APTES a été lentement ajouté à l'échantillon obtenu dilué dans 100 mL de chloroforme sous agitation pendant 24 heures. Le mélange a ensuite été filtré et lavé plusieurs fois avec du chloroforme et enfin le produit a été séché pendant une nuit à 80 °C. Le support a été appelé SBA-15-NH<sub>2</sub>.

- Dépôt de l'or sur le support (1% Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>) :

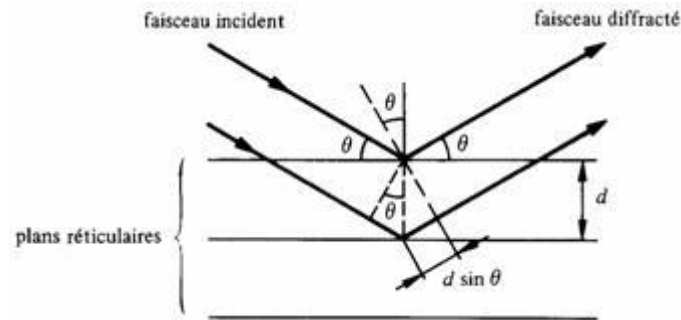
1 g du support SBA-15-NH<sub>2</sub> fonctionnalisé a été agité pendant 3 h dans 139 mL d'acide chloraurique (HAuCl<sub>4</sub>-3H<sub>2</sub>O). Après filtration et lavage avec de l'eau déminéralisée du produit du mélange, le solide récupéré a été réduit sous atmosphère d'hydrogène à 100 °C pendant 2 h.

## I.3 Techniques de caractérisation :

### I.3.1 Méthode d'analyse par rayons-X :

La caractérisation par l'analyse des rayons X est primordiale pour l'étude de notre catalyseur, non seulement, elle permet de fournir des informations sur le degré d'arrangement de la silice mésoporeuse mais également sur la cristallinité du métal introduit au sein de la structure.

**Principe :** Cette méthode de caractérisation non destructive pour l'échantillon se base sur la diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans réticulaires au sein d'un solide ordonné.



**Figure N°01 :** Illustration du principe de la loi de Bragg.

La loi de Bragg est appliquée lorsque l'interférence entre l'échantillon et les rayons incidents engendre une interaction constructive et un rayon diffracté selon l'équation suivante :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Où  $\theta$  : l'angle d'incidence

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau entrant

$d$  : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

$n$  : l'ordre de diffraction

Les rayons X diffractés fournissent des informations complémentaires pour l'analyse structurale. Alors, un diffractogramme avec des pics est ensuite enregistré. L'intensité des pics de diffraction est définie par le type et les positions des atomes. En effet, la diffraction par les rayons X permet d'identifier et d'évaluer les différentes phases du matériau cristallin. Bien que, les silices mésoporeuse organisées se caractérisent par des parois de silice amorphe, donc ne devraient pas être observées par DRX, ceci dit le fait qu'elles possèdent une structure ordonnée ceci leur permet d'obtenir des diffractions à bas angles dont les valeurs de l'angle  $2\theta$  sont inférieures à  $5^\circ$ . Cette région contribue à la distinction des différentes phases des silices mésoporeuse (cubique, hexagonale, lamellaire,)

Les collectes de données DRX aux bas angles ont été réalisées par un appareil de diffraction de type Bruker D5005 de géométrie  $\theta$ - $\theta$  avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} =$

1,5406 Å) muni d'un monochromateur arrière en graphite permettant l'élimination du rayonnement  $K_{\beta}$  et de la fluorescence.

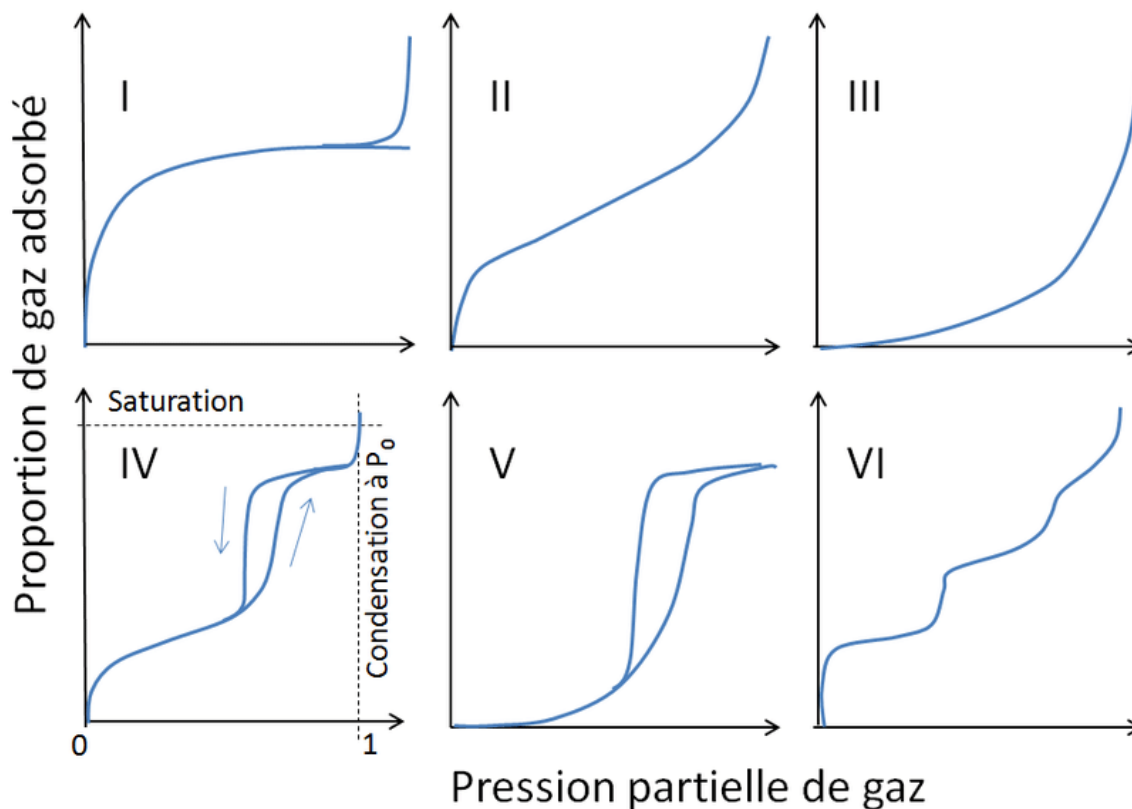


**Figure N°02 :** Appareil de diffraction des rayons X( D5005 Bruker)

### **I.3.2 Méthode de physisorption d'azote $N_2$**

L'analyse par physisorption d'azote  $N_2$  est une technique très répandue qui permet d'aborder une étude approfondie sur les propriétés texturales d'un solide telle que la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores, la géométrie et la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

**Principe :** Ce type d'analyse effectué à la température de l'azote liquide (77K) permet de mesurer la quantité d'azote physisorbé à la surface d'un solide en fonction de la pression. Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote est obtenue représentant le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon dans les conditions standard de température et de pression ( $cm^3/g$  STP) en fonction de la pression relative d'azote ( $p/p^\circ$ ). Selon l'IUPAC, les différentes isothermes d'adsorption/désorption sont classées en 6 catégories distinctes comme le montre la figure :

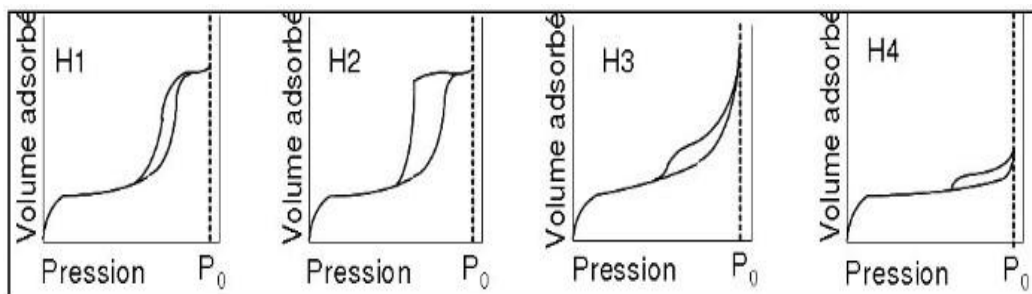


**Figure N°03 :** Classification des différents types d'isothermes d'adsorption/désorption selon IUPAC.

L'isotherme d'adsorption du **type I** : a été attribué pour les matériaux microporeux. De fortes interactions peuvent être mises en jeu (chimisorption). Ce type correspond à une adsorption monomoléculaire. L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractéristique des matériaux macroporeux et non poreux à la surface desquels la couche adsorbée gagne en épaisseur progressivement. Ce type correspond à une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption du **type III** très rare celui-ci est caractéristique des matériaux macroporeux ou non poreux, il y a formation d'une monocouche de molécules d'azote sur le solide. A pression élevée une adsorption en multicouche est observée. Dans ce cas, l'adsorption est totalement réversible. L'isotherme d'adsorption du **type IV** est caractéristique des matériaux mésoporeux dans laquelle une condensation capillaire a lieu. Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. La désorption se produit à une pression différente générant une boucle d'hystérésis. L'isotherme d'adsorption du **type V** égale au **type IV**, mais se distingue par de faibles interactions entre adsorbat/adsorbant. L'isotherme d'adsorption du type **VI**, dit aussi isotherme en « marches » l'adsorption se fait sur des surfaces très homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment successivement.

Selon l'IUPAC, les différentes boucles d'hystérésis figurant dans les isothermes d'adsorption /désorption sont classé comme suit (figure...) :

- **H1** est associé à des matériaux à pores tubulaires, sphériques ou hexagonaux. Ce type indique une distribution de tailles des pores étroites.
- **H2** – correspond à des matériaux poreux dont la distribution, la taille et la forme des pores est irrégulière.
- **H3** - spécifique aux matériaux ayant des pores en fente de taille non uniforme.
- **H4** - concerne les matériaux avec des pores en feuillets dont les pores gonflent durant l'adsorption.



**Figure N°04** : Les quatre types de boucles d'hystérésis selon l'IUPAC

Le calcul de la surface spécifique est déduit par la méthode BET basée sur l'isotherme d'adsorption de Brauner, Emmet et Teller. La formule donnant la transformée linéaire de l'équation BET est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{(1-\frac{P}{P_s})} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_s}\right) :$$

Où : **V<sub>a</sub>** : Volume de molécules adsorbées à la pression P.

**P<sub>s</sub>** : Pression saturante du gaz à la température d'adsorption.

**V<sub>m</sub>** : Volume adsorbé correspondant à la formation de la monocouche.

**C** : constante d'adsorption du gaz utilisé

A partir de cette équation, la valeur de V<sub>m</sub> peut être déterminée. Donc, on peut ainsi calculer la surface spécifique du matériau nommé S<sub>BET</sub>, par la formule suivante :



$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot N_{\text{AV}} \cdot \sigma / V$$

**S<sub>BET</sub>**: Surface spécifique du matériau (m<sup>2</sup>/g).

**N<sub>AV</sub>** : Nombre d'Avogadro 6,023\*10<sup>23</sup> moles.

**σ** : La surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 Å<sup>2</sup>).

**V** : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression 22,4 L.

La surface spécifique et les volumes poreux sont obtenus à l'aide d'un appareil Micromeritics TRISTAR 3000 incluant une injection automatique d'azote liquéfié (-196°C ou 77K) tout au long de l'expérience. Un dégazage est préalablement effectué avant l'analyse pour assurer l'élimination d'éventuels impureté ainsi que l'eau restant au sein du matériau silicaté. L'analyse se déroule à 320°C pendant une nuit avec une montée en température par palier de 80°C chaque 30 minutes.



**Figure N°05** : Appareil Micromeritics TRISTAR 3000 pour la mesure BET

### **I.3.3 Méthode de Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier :**

La technique de spectroscopie par transformée de Fourier est l'une des méthodes spectrales les plus utilisées pour la caractérisation physico-chimique d'un échantillon quel que soit son état physique, elle permet d'identifier des groupements fonctionnels en révélant la nature des liaisons inter-atomiques de la molécule.

**Principe** : Lorsqu'un échantillon est exposé à un rayonnement infrarouge, des vibrations moléculaires sont alors détectées par un spectromètre. Une mesure d'interférences est

enregistrée pour chaque longueur d'onde permettant ainsi d'obtenir un spectre d'absorbance ou de transmission en fonction du nombre d'onde. Habituellement, l'analyse de l'échantillon est située entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , ou l'on observe des bandes de transitions qui peuvent correspondre à différents types de vibrations :

- **Vibration d'élongation** : lorsqu'il y a éloignement ou rapprochement de deux atomes de leur axe en commun.
- **Vibration de déformation angulaire** : dans lesquelles il y a modification des angles de valence

Dans notre cas, la caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a pour objectif d'identifier les groupements du réseau silicique ainsi que les groupements assurant l'organo-fonctionnalisation de la surface de notre matériau mésoporeux. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 Series en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) disponible au sein du laboratoire LCSCO.



**Figure N°06** : Spectromètre (Agilent Technologies Cary 600 Series).

### **I.3.4 Méthode de Spectroscopie UV-Vis :**

La spectroscopie électronique est une méthode qui a pour but d'étudier la structure électronique des composés préparés en se basant essentiellement sur les transitions électroniques entre les orbitales moléculaires de transition  $\pi$  des électrons de la case p. Les bandes d'absorption dans le domaine de l'UV ou bien dans le Visible sont dues aux groupements chromophores de ces orbitales moléculaire. Ainsi l'absorption des molécules se

situé dans les régions dont la longueur d'onde ( $\lambda$ ) se situe entre 200 nm et 800 nm. L'analyse quantitative par UV-Vis en réflexion diffuse (UV-Vis-RD) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre VARIAN Cary 5000.

### I.3.5 Microscopie électronique à transmission (MET) :

L'analyse par microscopie électronique à transmission implique qu'un faisceau d'électron passe à travers l'échantillon préalablement aminci, lors de ce passage des électrons sont absorbés en fonction de la composition chimique du matériau et de son épaisseur ainsi une image peut être obtenue par l'interaction des électrons transmis avec l'échantillon. Lorsque les clichés sont à haute résolution, la distance réticulaire peut être déterminée et exploitée afin de définir la nature de la particule en se référant à la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

Durant notre travail, les micrographies des échantillons ont été réalisées par l'appareil « TEM/STEM JEOL 2100 UHR », avec une résolution latérale de 0.19 nm, doté d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDAX, une caméra CCD Gatan, un détecteur à champ sombre annulaire grand angle HAADF ainsi qu'un porte-objet chauffant.

Ce type de caractérisation nous permet d'accéder à plusieurs informations :

- La morphologie du support mésoporeux silicique (volume du matériau, l'arrangement des canaux)
- La répartition des nanoparticules d'or supportées dans le réseau de la silice mésoporeuse et de leurs répliques carbonées, leur distribution, leur forme, leur taille ainsi que leur concentration sur le support.



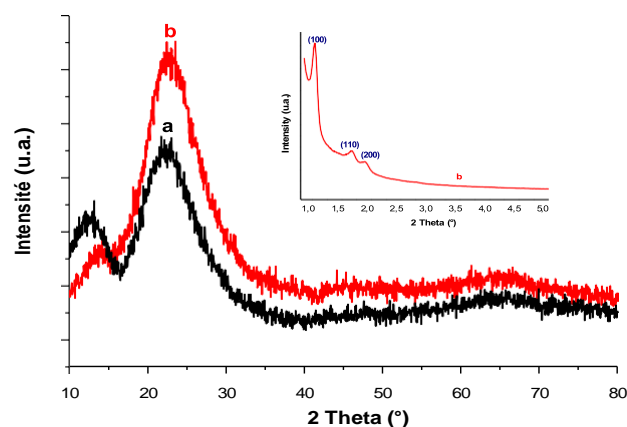
**Figure N°07** : L'appareil MET/STEM JEOL 2100 UHR

## II. Résultats et discussions

Cette partie met en évidence les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation de notre catalyseur composé de nanoparticules d'or supporté sur une silice mésoporeuse fonctionnalisée par de l'aminopropylsilane. En effet, dans cette partie nous interpréterons ces résultats issus de ces analyses qui par la suite contribueront au développement d'un catalyseur, actif, sélectif et durable.

### II.1 Méthodes d'analyse par rayons-X :

L'analyse par DRX à grand angle du support et du catalyseur final est décrite dans la (**Figure N°08**). Un pic large est observé à  $2\theta = 23^\circ$  indiquant la formation d'une silice mésoporeuse amorphe [165]. Aucun pic de diffraction visible attribué aux nanoparticules d'or n'a pu être identifié, ce qui révèle que les nanoparticules d'or sont bien dispersées à la surface du support ou se présentent sous la forme de phases non cristallines [166]. De plus, les échantillons présentent les mêmes pics de diffraction même après l'organo-fonctionnalisation. En outre, la diffraction des rayons X à faible angle du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> a donné des valeurs  $2\theta$  de  $1,03^\circ$ ,  $1,65^\circ$  et  $1,88^\circ$  qui sont indexées sur les réflexions (100), (110) et (200) d'un matériau SBA-15 avec un réseau hexagonal ordonné [167]. Le pic le plus élevé correspond à l'espace périodique entre les parois des canaux mésoporeux et les deux pics les plus bas sont dus à l'espace entre les parois des canaux mésoporeux. Les deux pics inférieurs sont dus à l'ordre élevé des canaux de la structure SBA-15 [168]



**Figure N°08 :** Caractérisation par diffraction des rayons X de : (a) SBA-15-NH<sub>2</sub>, et (b) Au/SBA- 15-NH<sub>2</sub>

## II.2 Spectroscopie UV-visible :

La figure N°09 montre le spectre UV-Vis de Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>. De 200 à 350 nm, la zone spectrale représente la structure du support. De plus, la bande de résonance plasmonique de surface (SPR) à ~ 520 nm identifie ainsi de petites nanoparticules d'or de forme sphérique et de taille supérieure à 2 nm. De plus, cela certifie que des NP d'or ont été incorporées dans le support [169, 170]

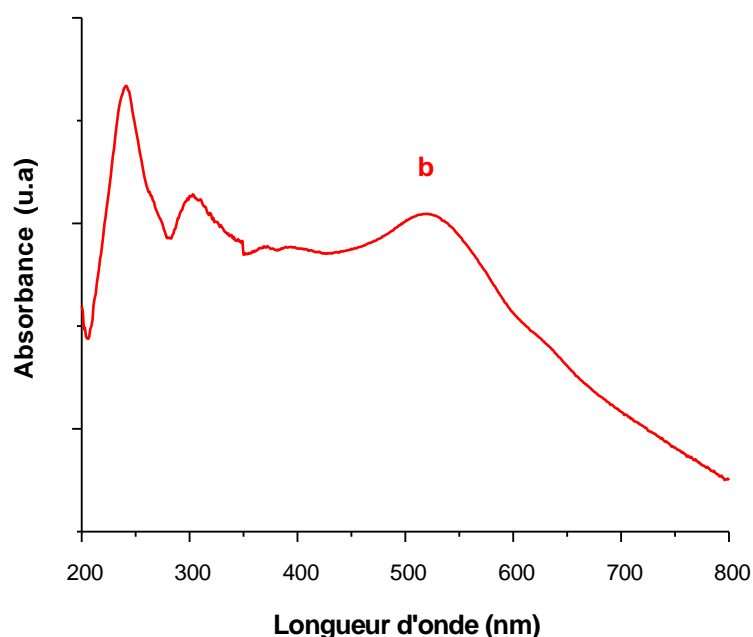
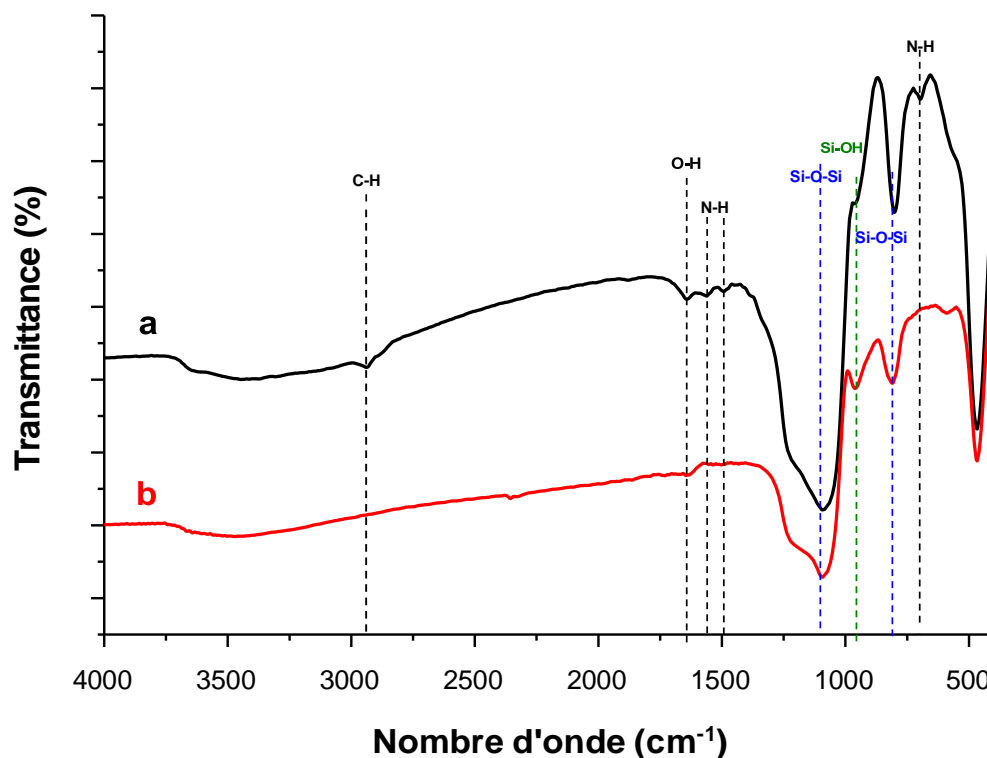


Figure N°09 : Spectres UV-Vis du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>

### II.2.1 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier :

La figure N°10 représente le spectre FTIR du support et du catalyseur, une bande importante située autour de 1087 cm<sup>-1</sup> et 803 cm<sup>-1</sup> attribué aux vibrations asymétriques de la liaison Si-O-Si. Une autre bande révélée à 1640 cm<sup>-1</sup> pourrait être attribué à l'eau adsorbé dans la structure mésoporeuse [171]. Ce spectre fait apparaître des vibrations de flexion et d'étirement de la liaison Si-OH sous la forme d'une petite bande à environ 956 cm<sup>-1</sup> [167]. En outre, l'apparition de l'étirement C-H des groupes méthyles contenant des silanes aminés à 2800-3000 cm<sup>-1</sup> indique que les groupes NH<sub>2</sub> ont été incorporés dans les squelettes de la silice mésoporeuse du support SBA-15. De plus, la présence de -NH<sub>2</sub> après la modification par l'APTES peut également être confirmée par la bande de vibration d'étirement N-H à 500-750 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de SBA-15-NH<sub>2</sub>. En parallèle, la bande de vibration d'étirement N-H à

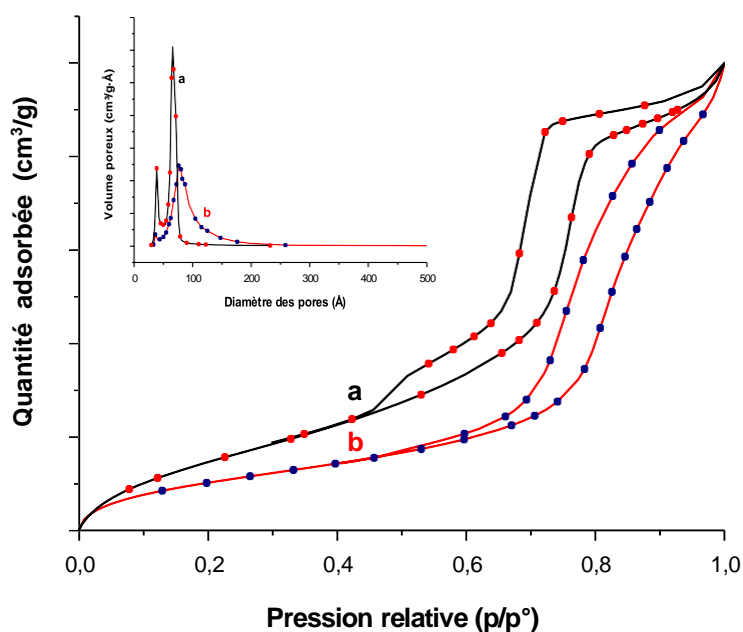
500-750  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas visible dans le spectre de Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>, ce qui a été attribué à l'interaction de coordination entre -NH<sub>2</sub> et Au [172].



**Figure N°10** : Caractérisation par spectroscopie IR : (a) SBA-15-NH<sub>2</sub>, (b) Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>

### II.3 Méthode de physisorption d'azote N<sub>2</sub> :

Afin de comprendre la texture du catalyseur, l'isotherme d'adsorption-désorption à basse température (77 K) et des analyses de distribution de la taille des pores (**Figure N°11**) ont été réalisées. L'analyse a montré que les échantillons appartiennent au type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1 ( $P/P_0 > 0,4$ ) qui représente une condensation capillaire de la structure mésoporeuse ordonnée. Les propriétés texturales de ces isothermes sont résumées dans le **tableau N°04**. Nous notons une diminution de la surface spécifique qui peut être expliquée par l'obstruction partielle de la structure mésoporeuse par les particules d'or.



**Figure N°11** : Caractérisation par BET des matériaux : (a) SBA-15-NH<sub>2</sub>, (b) Au/ SBA-15-NH<sub>2</sub>

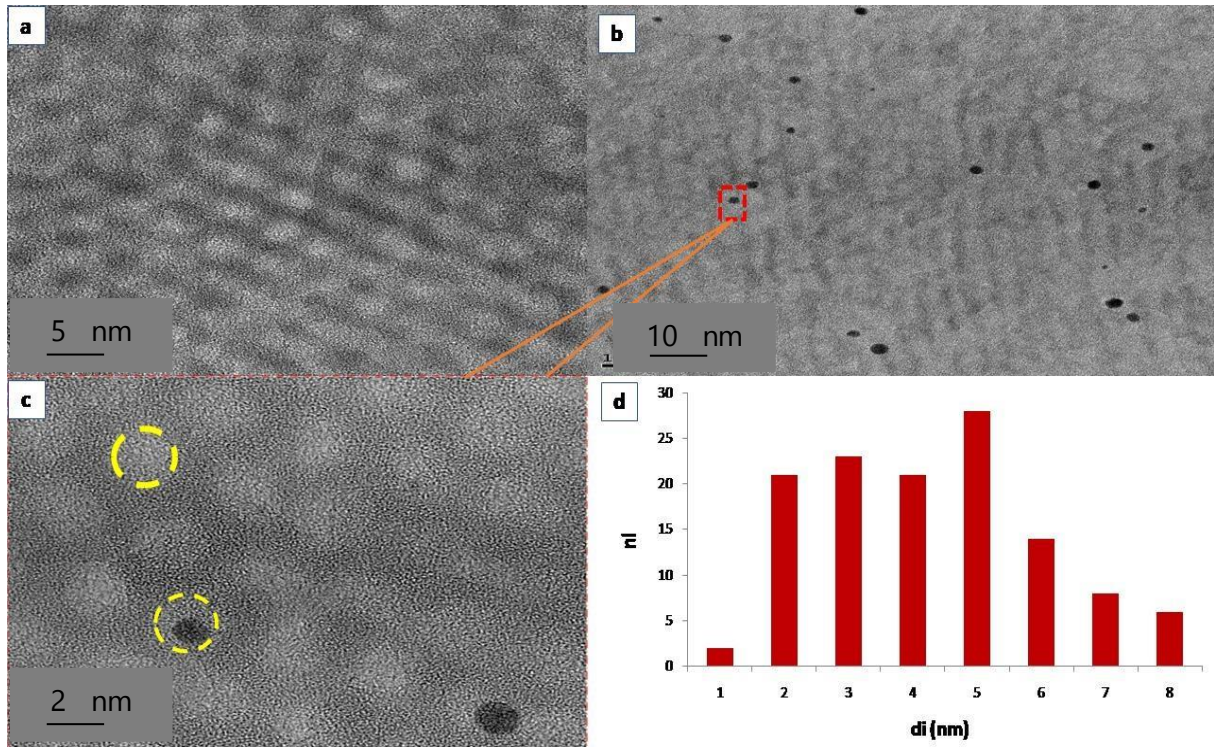
**Tableau N°04** : Caractéristiques texturales des différents échantillons SBA-15, SBA-15-NH<sub>2</sub> et Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Echantillon	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume Poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des Pores (Å)
SBA-15	871.857	1.693	70.946
SBA-15-NH <sub>2</sub>	282,017	0,513	61,319
Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	208.485	0.627	94,461

#### II.4 Microscopie électronique à transmission (MET) :

La figure N°12 montre les clichés HRTEM et l'histogramme de la taille des particules pour les nanoparticules d'or supportées. L'image du support (**Figure N°12.a**) montre une structure poreuse hexagonale bien ordonnée et une périodicité régulière de la SBA-15, ce qui indique que l'ajout d'un groupe de fonction organique aux matériaux SBA-15 n'a pas d'influence distincte sur leur morphologie. L'analyse TEM révèle également une forte

dispersion et une taille uniforme des NPs Au. La structure de la silice mésoporeuse SBA-15 est conservée après le dépôt d'or et les NP d'or ont été clairement observées principalement à l'intérieur des canaux poreux du SBA-15 (**Figure N°12. c**). Comme on peut le voir, l'histogramme de la distribution de la taille des particules (**Figure N°12. d**) indique que la taille des particules d'or au sein du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> varie de 2 à 8 nm avec une taille moyenne de 3 nm.



**Figure N°12 :** Caractérisation MET : (a) SBA-15-NH<sub>2</sub>, (b) et (c) Au/SBA-NH<sub>2</sub>, (d) Histogramme de distribution des tailles des particules d'or



**Conclusion :**

Au cours de ces deux derniers chapitres, nous avons exposé la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur hétérogène mésoporeux périodique de type Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> avec une teneur de 1% en or. La caractérisation du matériau a été réalisée par plusieurs techniques à savoir la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), mesure des surfaces spécifiques (BET) ainsi que la microscopie électronique à transmission (MET).

Les résultats de la diffraction de rayons X ont montré que le matériau possède une structure stable et ordonnée même après l'organo-fonctionnalisation par l'aminopropylsilane. L'analyse par spectroscopie IRTF a confirmé l'incorporation de l'amine à l'intérieur du réseau poreux de la SBA-15 par l'apparition des bandes d'absorption attribuées aux groupements NH et NH<sub>2</sub>. La méthode BET a mis en évidence les caractéristiques texturales et montre que la surface spécifique diminue ce qui peut être expliqué par le blocage partiel du matériau mésoporeux par les particules d'or. Enfin les techniques UV-Visible et microscopie électronique à transmission ont révélé aussi la présence de la structure hexagonales de la SBA-15 et certifie la bonne dispersion des nanoparticules d'or sur le support indiquant une taille qui varie de 2 à 8 nm avec une taille moyenne de 3 nm.

## **PARTIE II**

---

# **Synthèse des $\beta$ -acétamido cétones en présence du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>**

# **CHAPITRE I**

---

## **Etude Bibliographique**

**Introduction :**

Le développement de protocoles de synthèse pour des composés organiques possédant des propriétés physiques, biologiques ou pharmaceutiques uniques reste une tâche ardue. Les dernières avancées nécessitent la création de méthodes de synthèse dite « propres » et efficaces, basées sur des ressources renouvelables, répondant à la fois aux applications présentes et futures. La catalyse est vivement impliquée dans l'avancement de ces protocoles de synthèse plus durables et respectueux de l'environnement et à la fois économes en énergie et en atomes.

Les catalyseurs sont divisés en deux types homogènes ou hétérogènes. La catalyse homogène se distingue fréquemment par ses niveaux d'activité et de sélectivité élevés par rapport à la catalyse hétérogène. À l'inverse, les catalyseurs hétérogènes offrent l'avantage d'une séparation et d'une recyclabilité faciles. Leurs utilisations accélèrent la réaction chimique en abaissant la barrière énergétique lors du processus.

Actuellement, la catalyse et la synthèse organique est une alliance gagnante étant donné que diverses réactions nécessitent l'emploi de catalyseurs. Les catalyseurs ont la capacité de déclencher les réactions afin de créer une nouvelle liaison C-C. Il est essentiel d'activer la liaison C-H en utilisant un métal de transition afin de produire des produits organiques.

**I. Synthèse monotopie dite « one pot » :**

Le concept de synthèse en une seule étape implique la combinaison de tous les réactifs requis dans un seul mélange réactionnel, éliminant ainsi le besoin d'étapes intermédiaires d'isolement et de purification. Cette méthode est largement utilisée par les chimistes comme approche pratique et efficace pour rationaliser les processus en réduisant les temps de réactions et augmenter le rendement global et par la suite minimiser les déchets.

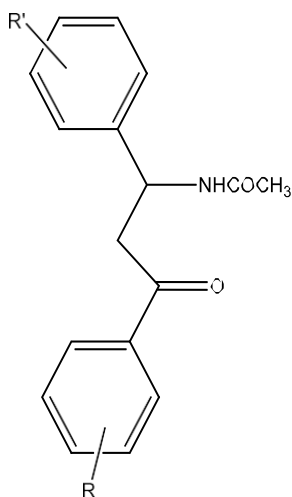
**I.1 Réaction à multi-composants (MCR) :**

Historiquement, la réaction de Strecker[173] a été la première réaction à multi-composants décrite dans la chimie, depuis, un grand nombre de ces réactions ont été découvertes. Leur particularité est la synthèse rapide, efficace et rentable de molécules

complexes à partir trois réactifs ou plus, le tout en une seul étape sans avoir besoin d'isoler des intermédiaires. En conséquence, les MCR nécessitent un effort minimal, réduisent l'impact environnemental et s'alignent sur les principes de la « chimie verte ». Ces derniers temps, l'exploration de nouveaux MCR s'est accélérée, conduisant à la découverte de structures chimiques uniques qui revêtent une immense valeur dans l'industrie pharmaceutique. Par conséquent, la recherche de nouvelles réactions à plusieurs composants reste une voie de recherche prisée dans le domaine de la chimie organique.

## II. Les $\beta$ -acetamido cétones :

Les  $\beta$ -acetamido cétones sont des dérivées polyvalents organiques caractérisé par la présence à la fois de deux fonctions, un groupement cétone ( $-C=O$ ) et un groupement acétamide ( $-CONH_2$ ) qui sont lié par un même carbone en position beta.



**Figure N°13 :** Structure générale des  $\beta$ -acétamido cétones

Les  $\beta$ -acétamido cétones sont qualifié comme étant des intermédiaires d'une polyvalence reconnue dans la synthèse de plusieurs composés pharmacologiques et biologiques notamment dans la production des neopolyoxins, nucléosides, nikkomycines[174-177] ainsi que divers antibiotiques. De plus, ces médiateurs possède des pouvoirs antidiabétique [178]et antimicrobien [179]...

### II.1 Méthodes de synthèse des $\beta$ -acétamido cétones :

Plusieurs voie de synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones sont rapporter dans la littérature entre autres la synthèse par la réaction de Mannich[180] , par acylation des  $\beta$ -amino cétones[181], par addition de Michael aux cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées[182]ou aussi par

processus de photoisomérisation des phtalimides[183].Cependant, l'une des méthodes classique la plus connue et la plus établie pour la synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones est la réaction de Dakin-West.Cette réaction implique la combinaison d'un acide  $\alpha$ -aminé avec de l'anhydride acétique et une base, entraînant la formation d' $\alpha$ -acétamido-cétones via un intermédiaire azalactone[184].Une autre approche plus simple a été découverte par M. Madhava Reddy et al qui consistent à une condensation d'un aldéhyde aromatique, une cétone énolisable et du chlorure d'acétyle dans de l'acétonitrile en présence d'un catalyseur à base de chlorure de cobalt (II) [185]. Si cette méthode est intrigante, elle présente l'inconvénient d'être chronophage, puisqu'il faut environ 7 heures pour réaliser la transformation. Par la suite, les chercheurs ont étudié de manière approfondie cette réaction en utilisant différents catalyseurs homogènes et hétérogènes.

## II.2 Catalyseurs utilisés pour la synthèse des $\beta$ -acétamido cétones :

Plusieurs travaux pour la synthèse des composés  $\beta$ -acétamido cétones ont été réalisés employant différents catalyseurs de type homogènes ou hétérogènes. Quelques travaux seront décrits plus bas dans le tableau.

**Tableau N°05 :** Différents catalyseurs utilisé pour la synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones

Type de catalyseur	Conditions opératoires de la réaction	Rendement	Références
Montmorillonite K10	2g cat,70°C,7h	88%	[186]
ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	20mol% cat,50°C,4h	92%	[187]
CoCl <sub>2</sub>	10mol% cat,T <sub>amb</sub> ,120h	76%	[188]
BiCl <sub>3</sub>	20mol% cat ,T <sub>amb</sub> ,7h	92%	[189]
Acide sulfurique	0,3g cat,80°C,1h	91%	[190]
PCl <sub>3</sub>	1,8g cat,80°C,1h	94%	[191]
ZnO	1equiv cat,80°C,5,5h	93%	[192]
I <sub>2</sub>	10mol% cat,T <sub>amb</sub> ,6h	89%	[193]
FeCl <sub>3</sub>	10mol% cat,T <sub>amb</sub> ,8h	88%	[194]

CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10mol% cat, T <sub>amb</sub> , 7h	96%	[195]
SnCl <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,04g cat, T <sub>amb</sub> , 9h	92%	[196]
NaHSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	50mol% cat, 85°C, 3,5h	87%	[197]
Zr(HSO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> et Mg(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20mol% cat, T <sub>amb</sub> , 0,82h	95%	[198]
HClO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,15gcat, 80°C, 0,5h	92%	[199]
H <sub>5</sub> PW <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	2,5mol% cat, 80°C, 0,5h	88%	[200]
AgOTf	0,025g cat, T <sub>amb</sub> , 12h	95%	[201]
TFA	0,3mol% cat, 35°C, 45h	95%	[202]
L-proline	15mol% cat, T <sub>amb</sub> , 3h	96%	[203]
UiO-66-Mel- NHC <sub>10</sub> H <sub>5</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	5,4mol% cat, T <sub>amb</sub> , 0,33h	96%	[204]
Selectfluor	5mol% cat, T <sub>amb</sub> , 4h	74%	[205]
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	5mol% cat, T <sub>amb</sub> , 5h	92%	[206]
Sn(OTf) <sub>3</sub>	10mol% cat, T <sub>amb</sub> , 30h	82%	[207]
PW/SiO <sub>2</sub>	9mol% cat, T <sub>amb</sub> , 3,25h	65%	[208]
La(OTf) <sub>3</sub>	10mol% cat, 80°C, 3h	80%	[209]
Ferrous sulphate	0,015gcat, T <sub>amb</sub> , 1,5h	97%	[210]
PhB(OH) <sub>2</sub>	10mol% cat, T <sub>amb</sub> , 3h	75%	[211]
H <sub>7</sub> SiV <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub>	10mol% cat, 80°C, 0,5h	98%	[212]
Amberlyst-15	0,2g cat, T <sub>amb</sub> , 7h	89%	[213]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -PPA	1mol% cat, T <sub>amb</sub> , 0,5h	92%	[214]
L-pyrrolidine-2-	0.274 g cat, 80°C, 4h	98%	[215]

carboxylic acid-4-hydrogen sulphate (supported on silica gel)			
[P4VPy-BuSO <sub>3</sub> H]HSO <sub>4</sub>	7*10 <sup>-5</sup> mol cat, T <sub>amb</sub> , 0,4h	94%	[216]
BF <sub>3</sub> / Et <sub>2</sub> O	0,002mol cat, 70°C, 0,16h	96%	[217]
polyaniline-sulfate	0,02g cat, 50°C, 1h	90%	[218]
SBA-15-Pr-SO <sub>3</sub> H	0,6g cat, 80°C, 1h	93%	[219]
Mn(bpdo) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MCM-41	1mol% cat, 80°C, 4h	87%	[220]
KHSO <sub>4</sub>	10mol% cat, T <sub>amb</sub> , 3h	55%	[221]
[Et <sub>3</sub> N-SO <sub>3</sub> H]Cl	0,033gcat, T <sub>amb</sub> , 1,16h	90%	[222]
Nano-TiO <sub>2</sub>	8mol% cat, T <sub>amb</sub> , 12h	93%	[223]
NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	0,005gcat, T <sub>amb</sub> , 1,41h	90%	[224]
Zr(HSO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,04gcat, T <sub>amb</sub> , 3h	96%	[225]
NS-SSA	0,01gcat, T <sub>amb</sub> , 1h	94%	[226]
SFSA	0,05gcat, T <sub>amb</sub> , 1,75h	91%	[227]
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1mol% cat, 80°C, 3,5h	77%	[228]

Certaines de ces méthodes sont avérées qu'elle présente des inconvénients, notamment des temps de réaction long, des catalyseurs dangereux ou des températures



élevées. De ce fait, un développement continu est requis pour la synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones dans des conditions plus douce et plus respectueuses de l'environnement. En effet dans le cadre notre travail visant à élaborer un catalyseur hétérogène solide avec une fonctionnalité organique en raison de l'avantage d'une séparation plus facile, d'une récupération et d'une amélioration de l'environnement par rapport aux catalyseurs homogènes.

### **II.3 Utilisations des matériaux mésoporeux dans la synthèse des $\beta$ acétamido- cétones :**

Au fil des ans, les matériaux mésoporeux ont suscités une attention considérable en raison de leurs applications potentielles en tant que catalyseurs, supports solides. Mais aussi la possibilité de fonctionnalisation post-synthèse des surfaces des matériaux de silice mésoporeuses est particulièrement utile à grande échelle pour concevoir des catalyseurs adaptés à la production de produits chimiques organiques fins.

Pour la synthèse des dérivés  $\beta$ -acétamido cétones Kiumars Bahrami et ses collaborateurs [219] ont établi un catalyseur avec de la silice mésoporeuse de type SBA-15 intégrant dans la structure des groupes fonctionnels d'acide sulfonique afin de produire des acides solides prometteurs. Ils ont reporté que leur méthodologie est efficace pour la préparation de  $\beta$ -acétamido-cétones à partir d'aldéhydes et de dérivés d'acétophénone sans formation de produits secondaires, avec des rendements élevés à excellents et des temps de réaction raisonnables. Les résultats ont également montré que les temps de réaction pour les substrats contenant des groupes réducteurs d'électrons sont légèrement plus longs. Plusieurs fonctionnalités telles que le bromo, le chloro, l'hydroxyle, le méthoxy et le nitro étaient compatibles avec cette procédure. L'expérience pour cette réaction est remarquablement simple et ne nécessite pas d'atmosphère inerte. Cependant, quelques limites ont été exposées comme l'obtention de faibles rendements pour les aldéhydes aliphatiques.

Dans une autre étude, Majid M. Heravi et son équipe [220] ont rapporté une importante réaction à trois composants en présence de  $\text{Mn}(\text{bpdo})_2\text{Cl}_2$  sur la silice mésoporeuse de type MCM-41 en tant que nano-catalyseur écologique. Les principales caractéristiques de ce protocole sont la simplicité opérationnelle, les excellents rendements des produits, une purification sans chromatographie sur colonne ainsi que la disponibilité immédiate, la faible toxicité et la réutilisation du catalyseur.

Par ailleurs, Ramakrishna P. Bhat et al[229] ont réalisé une réaction à quatre composants catalysée par une zéolite H $\beta$ , formant une  $\beta$ -acétamido-cétone en combinant un aldéhyde, une cétones éolisables, de l'acétonitrile et du chlorure d'acétyle à température ambiante. Le principal avantage de cette méthode est que les produits peuvent être isolés sans chromatographie, c'est-à-dire en les lavant simplement avec de l'éther de pétrole, ce qui permet d'obtenir des b-acétylaminocétones d'une grande pureté. Le protocole est nécessite pas d'atmosphère inerte, ni de température élevée cependant un des inconvénients un temps de réaction plutôt lent (8-12 h).

**Conclusion :**

Nous suggérons dans cette partie de la thèse, la synthèse de certains dérivés de  $\beta$  acétamido-cétones via la méthode développée par Bhatia et son équipe [185] en utilisant pour la première fois un catalyseur disponible, peu toxique, peu coûteux et respectueux de l'environnement à base de nanoparticules d'or déposées sur une silice mésoporeuses de type SBA-15 modifiée par des amines (Au/NH<sub>2</sub>-SBA-15).

## **CHAPITRE II**

---

### **Etude expérimentale**

**Introduction :**

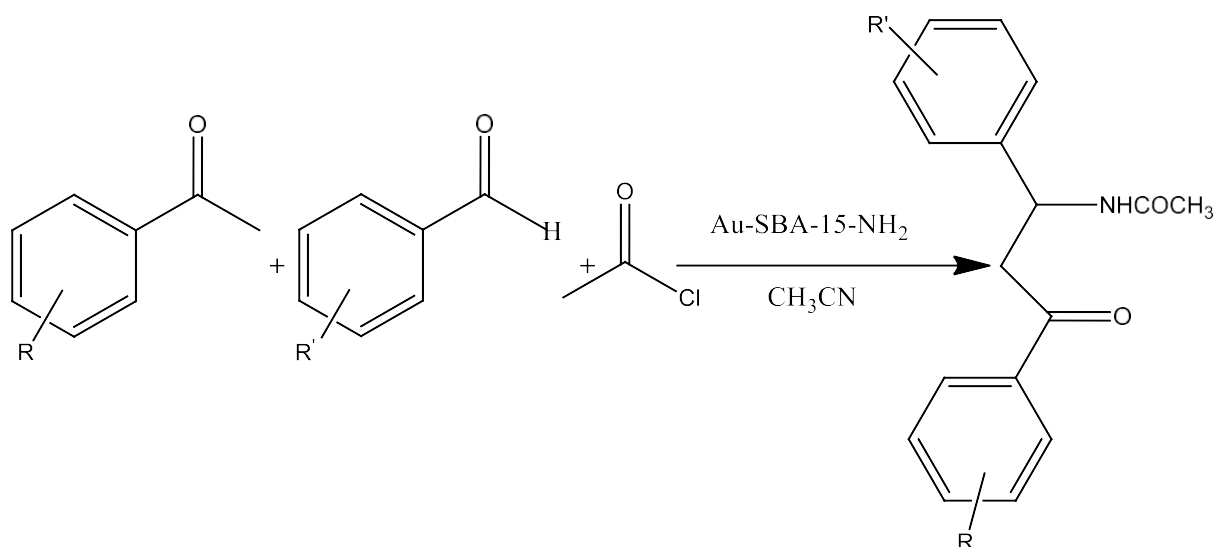
Ce chapitre portera sur les produits utilisés durant la synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones ainsi que la méthode employée. Par la suite nous exposerons les résultats du test catalytique pour la préparation des dérivés  $\beta$ -acétamido cétones en présence du catalyseur préparé (décrit précédemment).

**I. Produits chimiques utilisés au cours de la synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones :****Tableau N°06 :** Liste des produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
Acétonitrile	CH <sub>3</sub> CN	41.05	99,8	Sigma-Aldrich
Chlorure d'acétyle	CH <sub>3</sub> COCl	78.50	98	Sigma-Aldrich
Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86.18	95	Sigma-Aldrich
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	99,5	Sigma-Aldrich
Acétate d'éthyle	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,11	99,8	Sigma-Aldrich
Benzaldéhyde	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	106.12	99	Sigma-Aldrich
2- Chlorobenzaldéhy de	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	140.57	98,5	Sigma-Aldrich
Acétophénone	CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120.15	99	Sigma-Aldrich
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	99	Sigma-Aldrich
Gel de silice	SiO <sub>2</sub>	-	-	Sigma-Aldrich

## II. Synthèse des $\beta$ -acétamido cétones :

Le catalyseur préparé (Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>) a été testé pour la synthèse des dérivés  $\beta$ -acétamido cétones selon la méthode citée par Bahia.B et ses collaborateurs[185]



**Figure N°14 :** Synthèse des  $\beta$ -acétamido cétones en présence du catalyseur Au/-SBA-NH<sub>2</sub>

### II.1 Procédure générale :

Dans des conditions ambiantes, un mélange constitué de 2 mmol de chlorure d'acétyle, 1 mmol d'aldéhyde aromatique et 1 mmol de dérivé d'acétophénone a été combiné dans un ballon monocol rond avec 0,03 g d'Au-SBA-15-NH<sub>2</sub>, tout en étant agité dans 3 ml d'acétonitrile. La progression de la réaction a été surveillée par CCM utilisant un éluant composé de (n-hexane/acétate d'éthyle). Une fois la réaction terminée, le catalyseur a été séparé et le mélange réactionnel a été soumis à une extraction avec du dichlorométhane et de l'eau, suivie d'un séchage avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite, ce qui a donné un produit brut qui a ensuite été purifié par chromatographie sur colonne avec un mélange de n-hexane et d'acétate de n-éthyle.

## III. Méthode de caractérisations :

### III.1 Chromatographie :

La chromatographie, technique d'analyse physicochimique, sépare efficacement les composants d'un mélange (solutés) en utilisant une phase mobile (liquide ou gaz) pour les transporter le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixe). Cette séparation résulte de la répartition sélective des solutés entre les deux phases. Par conséquent, chaque soluté

subit à la fois une force de rétention de la phase stationnaire et une force de mobilité de la phase mobile

- **Chromatographie sur couche-mince (CCM) :**

La CCM, également connue sous le nom de chromatographie sur couche mince, implique que les solutés soient en contact à la fois avec la phase mobile et la phase stationnaire pendant une durée égale. Les solutés se déplacent sur des distances variables en fonction de leurs interactions avec les deux phases. La rétention de chaque soluté est déterminée par le rapport frontal  $R_f$ .

- **Chromatographie sur colonne :**

La chromatographie sur colonne, similaire à la CCM mais avec la silice logée dans une colonne plutôt que sur une plaque, répond à un objectif distinct : la séparation des produits ou la purification d'un produit de réaction. C'est la technique de purification habituelle utilisée dans les laboratoires de chimie organique.

### **III.2 Caractérisation par Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

L'analyse de la structure moléculaire et de la composition chimique d'un échantillon est rendue possible grâce à l'utilisation de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette technique analytique implique l'examen de l'interaction entre des noyaux en rotation dans un champ magnétique puissant. En soumettant certains noyaux d'une molécule à des radiofréquences spécifiques, un champ magnétique externe provoque l'absorption d'énergie. Cette absorption entraîne alors une transition dans les spins nucléaires, observable sur un spectre RMN.

### **III.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :**

La méthode spectroscopique infrarouge utilisée est décrite précédemment dans la première partie (pages 26-27)

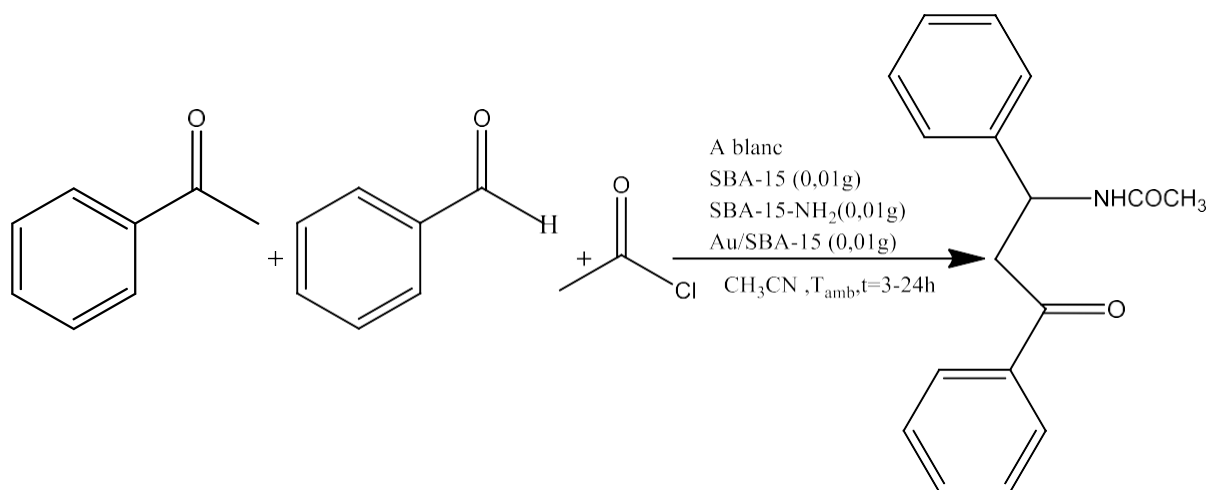
## **IV. Résultats et discussion de la synthèse des $\beta$ -acétamido-cétones :**

### **IV.1 Optimisation des conditions de réaction :**

En premier lieu, nous avons examiné comment divers paramètres affectent les rendements de la réaction et, par conséquent, l'activité du catalyseur. Cette étude vise à optimiser les conditions opératoires afin d'étudier ensuite les effets du catalyseur. Ainsi, nous avons modifié la température, le délai de la réaction et la masse du catalyseur. Pour

déterminer les conditions les plus favorables à la synthèse des  $\beta$ -acétamido-cétones, une réaction modèle impliquant du benzaldéhyde, de l'acétophénone et du chlorure d'acétyl (synthèse de  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone) a été sélectionnée.

#### IV.1.1 Choix du catalyseur :



**Figure N°15 :** Schéma réactionnel de la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone en présence et en absence des catalyseurs

Initialement, la réaction a été conduite sans la présence des supports ni du catalyseur Au/SBA-NH<sub>2</sub> (à blanc) pendant une durée de 3 heures. Les résultats indiquent qu'aucun produit ne s'est formé et qu'aucune réaction ne s'est produite, même lorsque le temps de réaction a été prolongé à 24 heures (voir le **tableau N°07, entrées 1 et 2**). Par la suite, les supports SBA-15 et SBA-15-NH<sub>2</sub> ont été utilisés à raison de 0,01 g, mais aucun produit n'a été obtenu (voir le **tableau N°07, entrées 3 et 4**). Cependant, lors de l'introduction de nanoparticules d'or, la réaction s'est déroulée avec un rendement de 58 % (voir le **tableau N°07, entrée 5**). Ce résultat démontre clairement que la réaction est efficace en présence du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> et que l'activité du catalyseur peut être attribuée à la présence de nanoparticules d'or.

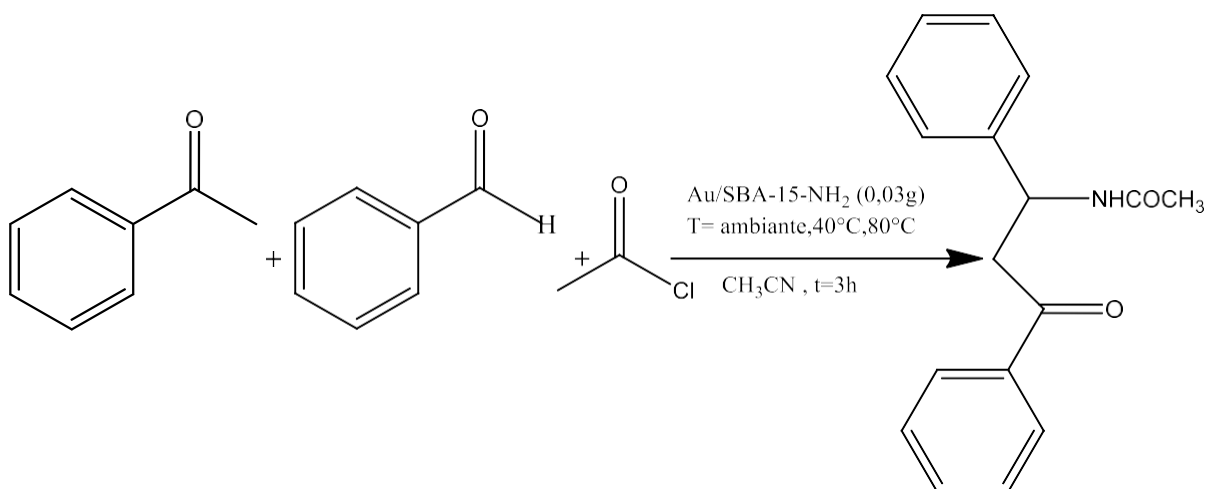


**Tableau N°07 :** Synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone en présence et en absence des catalyseurs

Entrée	Type de catalyseur	Masse (g)	Temps (h)	Rendement (%)
1	Blanc	-	3	-
2	Blanc	-	24	-
3	SBA-15	0,01	3	-
4	SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	3	-
5	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	3	58

**Conditions de la réaction :** Benzaldéhyde (1 mmol), chlorure d'acétyle (2 mmol), acétophenone (1 mmol), acétonitrile (3 ml), température ambiante.

#### IV.2.2 Effet de Température



**Figure N°16 :** Schéma réactionnel de la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone sous l'influence de différentes températures

Le **tableau N°08** montre l'effet de la température sur la progression de la réaction en présence de 0,01g Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>. Nous constatons que le rendement a diminué avec l'augmentation de la température dans la plage de 25°C-80°C. Par conséquent, la

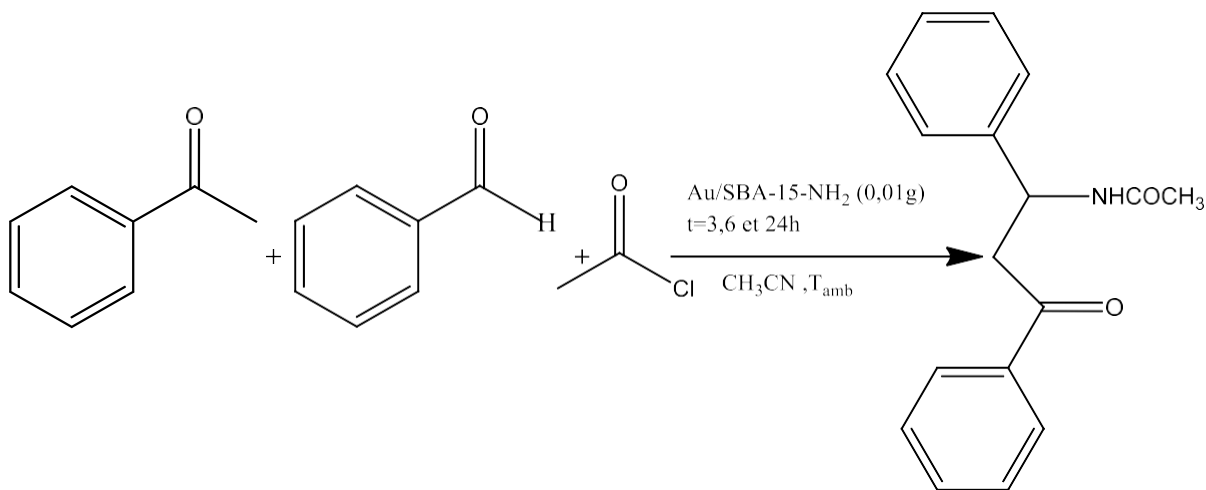
température ambiante (25°C) est la plus appropriée et moins énergétique pour toutes les réactions ultérieures.

**Tableau N°08 :** Influence de la température sur la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone

Entrée	Type de catalyseur	Température (°C)	Temps(h)	Rendement(%)
1	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	25	3	58
2	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	40	3	55
3	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	80	3	20

**Conditions de la réaction :** Benzaldéhyde (1 mmol), chlorure d'acétyle (2 mmol), acétophenone (1 mmol), acétonitrile (3 ml), catalyseur (0,01g), t=3h

#### IV.1.3 Effet de temps



**Figure N°17 :** Schéma réactionnel de l'effet de temps sur la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone

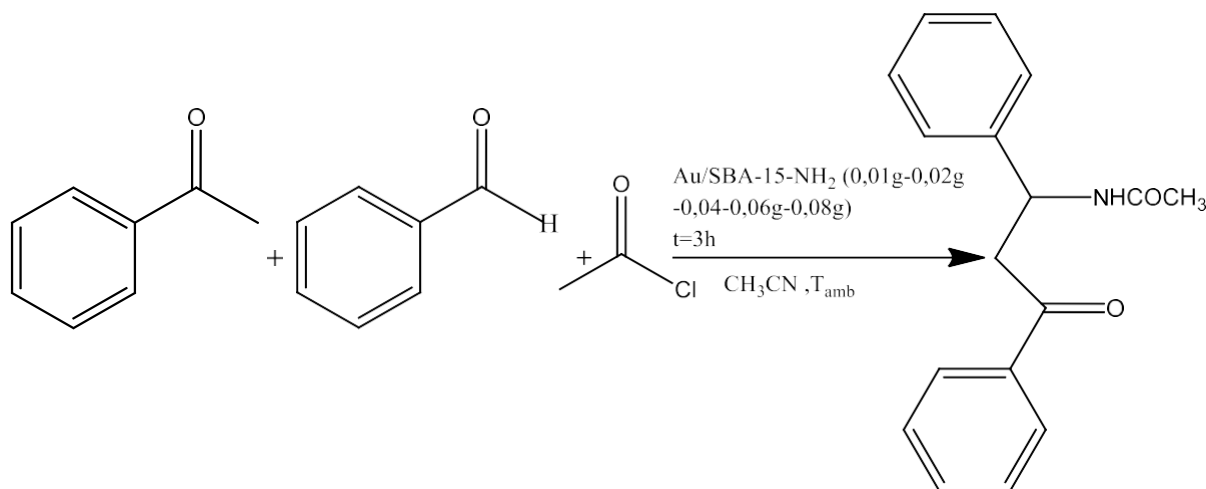
Afin d'augmenter le rendement de production, la réaction a été conduite pendant trois durées différentes : 3, 6 et 24 heures. Les rendements correspondants ont été enregistrés comme étant respectivement de 58 %, 42 % et 39 % (se référer au **tableau N°09**)

**Tableau N°09** : Influence du temps de réaction sur la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropionophénone

Type de catalyseur	Masse(g)	Temps(h)	Rendement(%)
Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	3	58
Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	6	42
Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	24	39

**Conditions de la réaction** : Benzaldéhyde (1 mmol), chlorure d'acétyle (2 mmol), acétophénone (1 mmol), acétonitrile (3 ml), température ambiante.

#### IV.1.4 Effet de masse



**Figure N°18** : Schéma réactionnel de la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropionophénone sous l'effet de masse du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>

**Tableau N°10** : Effet de masse du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la synthèse du produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone

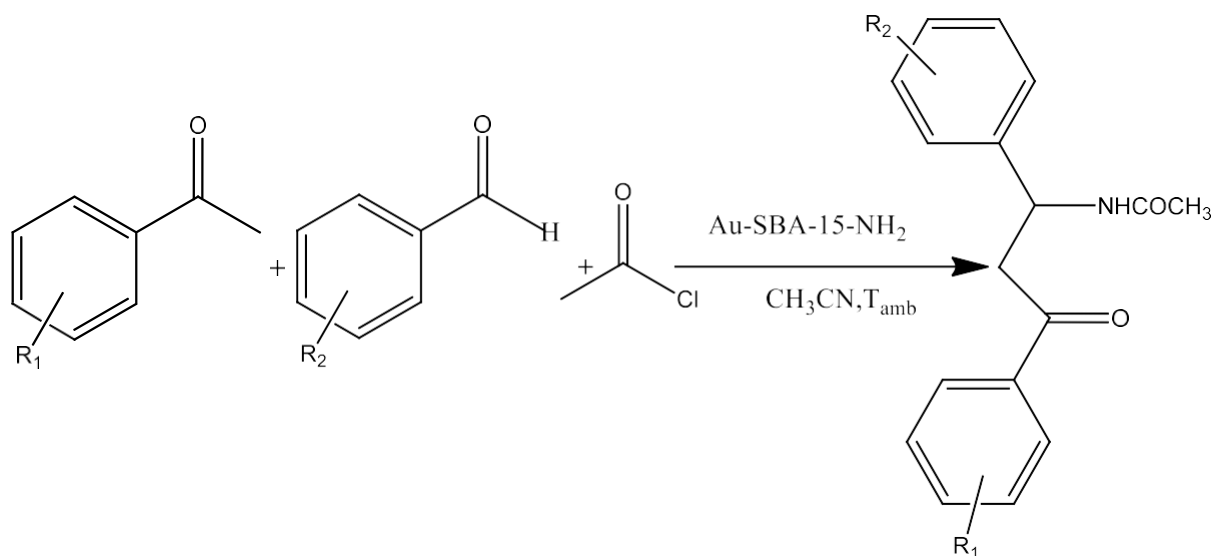
Entrée	Type de catalyseur	Masse(g)	Temps(h)	Rendement(%)
1	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,01	3	58
2	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,02	3	61
3	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,04	3	77
4	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,06	3	87
5	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>	0,08	3	94

**Conditions de la réaction** : Benzaldéhyde (1 mmol), chlorure d'acétyle (2 mmol), acétophenone (1 mmol), acétonitrile (3 ml), t=3h, température ambiante.

Le **tableau N°10** décrit l'effet des différentes masses du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la synthèse produit  $\beta$ -acétamido- $\beta$ -phenylpropiophénone. Les résultats montrent qu'en augmentant la quantité de catalyseur à 0,08 g, le rendement s'est élevé jusqu'à 94 %.

#### IV.2 Synthèse de différentes dérivées $\beta$ -acétamido-cétone :

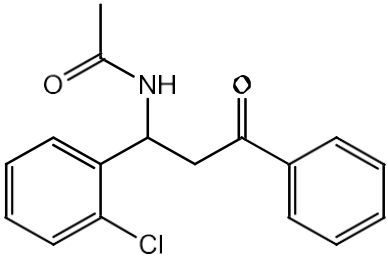
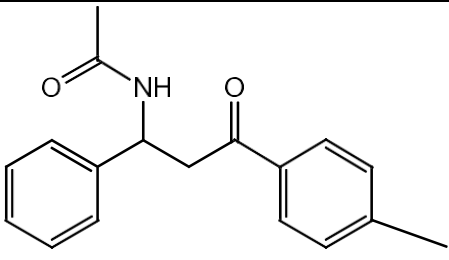
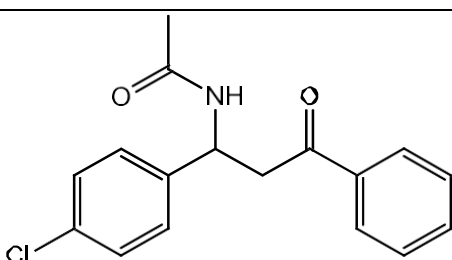
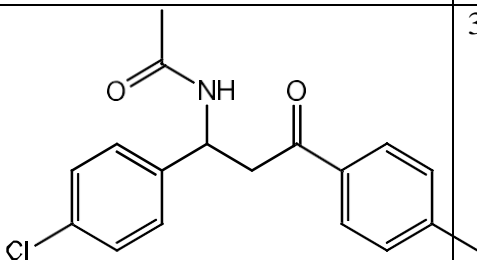
La synthèse d'une variété diversifiée de dérivés de  $\beta$ -acétamido-cétone a été étudiée en utilisant les conditions améliorées décrites précédemment. L'accent était mis sur l'examen de l'efficacité et de la productivité de cette méthode. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le (tableau N°11) Les réactions ont été réalisées avec un grand succès, donnant les produits attendus et des rendements élevés.



**Figure N°19** : Synthèse de  $\beta$ -acetamido-cétones en présence de Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.

**Tableau N°11** : Synthèse différents produits de  $\beta$ -acetamido-cétones en présence de Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>

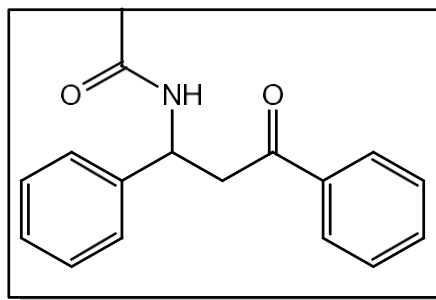
Entrée	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Structure du produit	Temps (h)	Rendement (%)
1	ph	ph		3	94
2	2-Cl	4-Me		3	90

3	2-Cl	ph		3	85
4	ph	4-Me		3	90
5	4-Cl	ph		3	85
6	4-Cl	4-Me		3	90

**Conditions de la réaction :** Dérivée aldéhyde (1 mmol), dérivée acétophénone (1 mmol), chlorure d'acétyle (2mmol), acétonitrile (3 ml), Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> (0.08 g), **T<sub>amb</sub>**.

#### IV.3 Caractérisations et identification des $\beta$ -acetamido-cétones synthétisées :

L'identification des acétamido-cétones synthétisées dans le cadre de cette étude a été réalisée à l'aide des techniques infrarouge et RMN proton <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Ces dérivées présentent les structures et les caractéristiques suivantes.

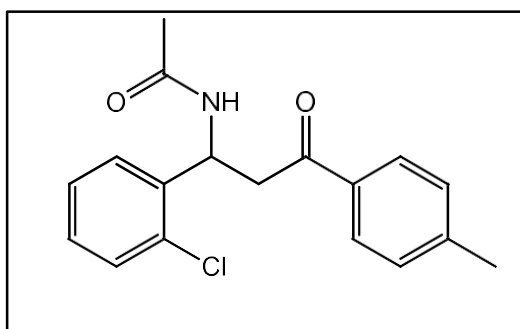


**Figure N°20** :  $\beta$ -Acetamido- $\beta$ -(phenyl)propiophénone

Solide blanc,  $R_f = 0,49$  (50:50 Acétate d'éthyle /Hexane),  $T_{fus} = 101-104^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ppm): 2,15 (s,3H ;  $\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 5,70 (dd,2H;  $\text{CH}_2\text{-CH-N}$ ), 4,10 (t,1H-CH-N), 7,08–6,83-7,97 (m, 5Har), 8,02-8,15(m, 5Har), 8,43 (s,1H,NHCO) RMN $^{13}\text{C}$ (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)

d:198.33,169.76,141.16,133.45,128.66,128.15,127.41,126.58,49.95,43.54,23.26. IR (KBr) ( $\tilde{\nu}$ .  $\text{cm}^{-1}$ )=3250,3044, 1665, 1622, 1573, 1286, 1080, 993,

754.



**Figure N°21** : N-(1-(2-chlorophenyl)-3-oxo-3-(p-tolyl)propyl)acetamide

Solide blanc,  $R_f = 0,5$  (50:50 Acétate d'éthyle /Hexane),  $T_{fus} = 158-160^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ ppm) : 2,10 (s,3H ;  $\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 2,46 (s,3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,73 (dd,2H;  $\text{CH}_2\text{-CH-N}$ ), 4,10 (t,1H, CH-N), 7,08–7,95 (m, 8Har), 8,45 (s,1H,NH-CO)  $^{13}\text{RMN}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,ppm)d:198.26,169.13,144.39,138.16,133.87,132.29,129.48,128.31,126.77,47.78. IR(KBr) ( $\tilde{\nu}$ .  $\text{cm}^{-1}$ ) = 3258, 3074, 2362, 1690, 1647, 1562,760.

## IV.4 Proposition d'un mécanisme :

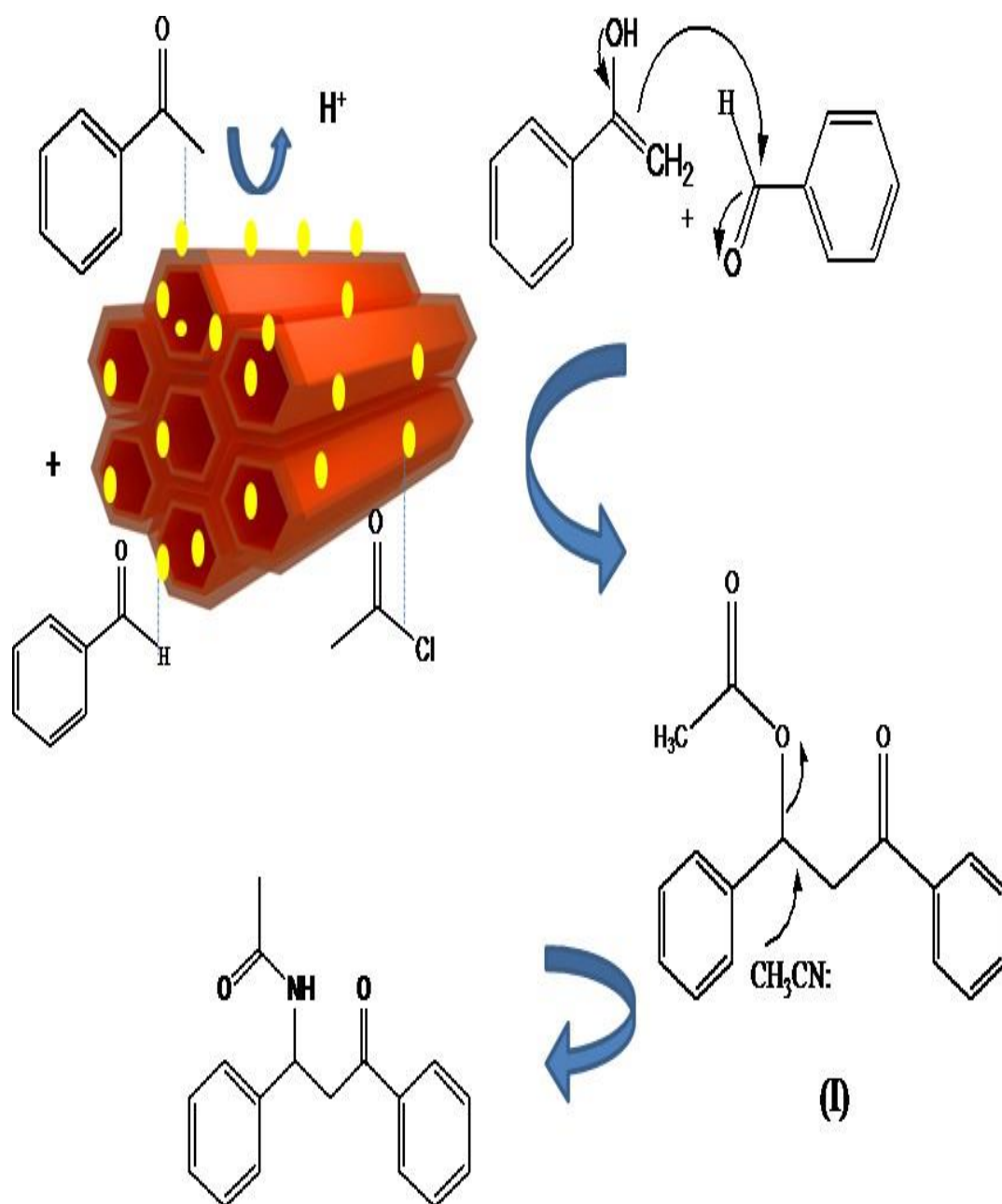


Figure N°22 : Proposition de mécanisme pour la synthèse des composés  $\beta$ -acétamido-carbonylés en présence d'un catalyseur en or



L'activité du catalyseur peut être attribuée à la présence de nanoparticules d'or, car elles fonctionnent comme un acide de Lewis dans la réaction [230]. Sur la base de ces informations et des références de la littérature [214, 228], un mécanisme proposé pour la synthèse de la  $\beta$ -acétamido-cétone via l'aldéhyde, l'acétophénone et la condensation du chlorure d'acétyle dans l'acétonitrile est présenté dans le schéma 1. Initialement, les nanoparticules d'or activer la liaison C-H de l'aldéhyde et de la cétone par énoisation de l'acétophénone, entraînant la génération d'un proton ( $H^+$ ). De plus, les nanoparticules d'or sont connues pour leur capacité à activer la liaison C-Cl. Par conséquent, la réaction entre le chlorure d'acétyle et l'intermédiaire formé à partir de la réaction entre l'aldéhyde et la cétone se produit plus rapidement, conduisant à la formation de l'intermédiaire I. Par la suite, cet intermédiaire réagit avec l'acétonitrile pour donner le produit final souhaité.

**Conclusion :**

Pour la première fois, nous apportons dans cette partie de la thèse la preuve que l'utilisation du SBA-15 modifié comme support pour les nanoparticules d'or s'avère être un catalyseur très efficace dans la synthèse rapide de composés  $\beta$ -acétamidocarbonyle. À l'inverse, l'utilisation de SBA-15 ou de SBA-15 modifié seul n'a pas abouti au produit souhaité en raison de la nécessité de sites acides, commodément fournis par la présence des nanoparticules d'or

## **PARTIE III**

---

# **Effet d'inhibition du support SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la corrosion du cuivre**

# **CHAPITRE I**

---

## **Etude Bibliographique**

**Introduction :****I. Définition de la corrosion :**

Le terme « corrosion » a plusieurs définitions officielles. Selon l'IUPAC la corrosion est définie comme une réaction irréversible qui se produit entre l'interface d'un matériau (tel qu'un métal, une céramique ou un polymère) et son environnement entraînant une détérioration progressive du matériau. Souvent mais pas forcément, la corrosion conduit à des effets qui nuisent à l'utilisation du matériau. Elle est aussi décrite spécifiquement pour la corrosion des métaux comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement provoquant une modification des propriétés du métal.

**II. La corrosion du cuivre :**

Le cuivre cinquième plus important métal naturel se trouvant de façon abondante dans la terre et largement utilisé sous forme pure ou mélangée. De symbole Cu et de numéro atomique 29, le cuivre est un élément chimique essentiel. De couleur rouge orange, il possède une nature douce et malléable. Ce métal est connu pour sa conductivité électrique et thermique exceptionnelle, ce qui le rend très polyvalent. De plus, le cuivre trouve des applications dans la construction et constitue un composant essentiel dans de nombreuses compositions d'alliages. Néanmoins, même avec ses qualités impressionnantes, le cuivre n'est pas totalement à l'abri des effets de la corrosion.

**III. Type de corrosion du cuivre :**

Il existe diverses formes de la corrosion du cuivre, chacune possédant des attributs et des conséquences uniques. La corrosion générale, la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire et la dézincification sont les formes courantes de corrosion du cuivre.

**Tableau N°12** : Description des types de corrosion du cuivre les plus courants.

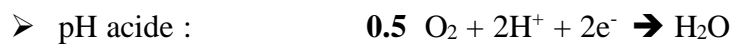
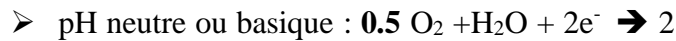
<b>Corrosion générale</b>	Le type de corrosion du cuivre le plus connu est la corrosion générale, qui se produit lorsque le cuivre réagit avec l'oxygène et l'humidité. Cette réaction chimique conduit à la formation d'une couche constante de produits de corrosion à la surface du métal, qui diminue progressivement avec le temps.
<b>Corrosion par piqûres</b>	La corrosion par piqûres, inversement à la corrosion générale, se manifeste par des dommages localisés sous la forme de petites piqûres ou de trous sur la surface du cuivre. Ce type de corrosion résulte généralement de déséquilibres chimiques spécifiques ou de l'existence d'ions agressifs dans l'environnement
<b>Corrosion intergranulaire</b>	L'affaiblissement et la rupture du cuivre résultent de la corrosion intergranulaire, qui impacte spécifiquement les interfaces entre les grains de cuivre. Cette corrosion est généralement causée par des impuretés ou un traitement thermique inadéquat survenu lors de la production du métal
<b>Dézincification</b>	La dézincification, une forme de corrosion, affecte principalement le laiton, qui est une combinaison de cuivre et de zinc. Au cours du processus de dézincification, l'élément zinc du laiton se corrode sélectivement, ce qui donne lieu à une composition de cuivre poreuse susceptible de se détériorer structurellement.

#### IV. Description générale du mécanisme réactionnel de la corrosion du cuivre :

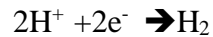
Du point de vue chimique la corrosion humide désigne un procédé électrochimique qui fait intervenir le métal et les espèces dissoutes présentes dans l'électrolyte (eau). Etant une réaction d'oxydoréduction, la corrosion est un couplage de deux demi-équations :

- Oxydation du métal (Réaction anodique) :  $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$
- Réduction d'une autre espèce (Réaction cathodique) :

##### Réduction de l'oxygène :



##### Réduction des ions hydrogène en solution acide :

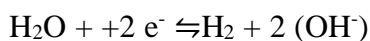
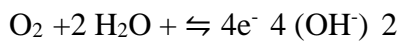


D'une manière générale en fonction des caractéristiques de l'environnement autour du métal, un ou plusieurs processus cathodiques peuvent se créer.

Selon la littérature [231], l'électro dissolution du cuivre dans une solution neutre de  $Na_2SO_4$  présente des similitudes avec celle du cuivre dans un milieu chlorure neutre. En conséquence, les réactions anodiques impliquées peuvent être décrites comme suit :



Les réactions cathodiques prise en compte sont celles de la réduction de l'oxygène dissous et/ou la réduction de l'eau :



## V. Les causes de la corrosion du cuivre :

La compréhension des facteurs contribuant à la corrosion du cuivre est impérative cela permet de prévenir ou de minimiser efficacement son impact. Dans cette section nous allons citer quelques principales causes de la corrosion du cuivre

- **Exposition à l'humidité** : Un contact prolongé avec l'humidité constitue le principal catalyseur de la corrosion du cuivre. Lorsque le cuivre entre en contact avec de l'eau ou des environnements très humides, il déclenche une réponse chimique appelée oxydation. Cette réaction entraîne la formation d'oxyde de cuivre, se manifestant par une couche verdâtre à l'extérieur du métal. L'humidité devient particulièrement nuisible lorsqu'elle est combinée à d'autres substances corrosives comme les acides ou les sels.
- **Réactions chimiques** : La corrosion du cuivre peut être due à une interaction avec différentes substances. Le processus de corrosion peut être accéléré par l'exposition à des sels, des acides, ou à des alcalis. Des concentrations élevées de composés acides comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique peuvent potentiellement corroder le cuivre. De même, la corrosion peut se produire lorsque le cuivre est exposé à des solutions alcalines, comme l'ammoniac ou l'hydroxyde de sodium. De plus, la présence de sels, comme les chlorures ou les sulfates, dans l'environnement peut exacerber le processus de corrosion.
- **La corrosion galvanique** : un facteur courant dans la corrosion du cuivre, résulte de l'interaction de deux métaux différents en présence d'un électrolyte. Cette interaction désigne un métal comme anode et l'autre comme cathode, entraînant une corrosion de l'anode.
- **Facteurs environnementaux** : Les éléments de l'environnement ont un impact significatif sur la corrosion du cuivre. À titre d'exemple, la présence de températures élevées peut accélérer la corrosion en accroissant la vitesse des réactions chimiques. De plus, le cuivre peut être corrodé par la pollution et les polluants atmosphériques, comme le dioxyde de soufre ou les oxydes d'azote. La corrosion est particulièrement présente dans les zones industrielles ou les sites proches des régions côtières, où l'eau salée est présente, en raison d'une combinaison de facteurs environnementaux.



## **VI. Protection anticorrosion du cuivre par des inhibiteurs :**

Afin de réduire la vitesse à laquelle le cuivre se dissout, des inhibiteurs sont utilisés comme approche pratique. De nombreuses recherches ont été abouti pour étudier l'impact d'inhibiteurs spécifiques sur la protection du cuivre contre la corrosion.

### **VI.1 Les inhibiteurs :**

Un inhibiteur est un composé qui est ajoutée en concentration moindre à une solution corrosive pour diminuer la vitesse de corrosion [232]. C'est à cause de l'adsorption des particules d'inhibiteur sur la surface du métal que se forme une couche protectrice homogène [233]. Les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de plusieurs critères : leur mode d'action (anodique, cathodique ou mixte) ou leur nature chimique (organique ou inorganique).

### **VI.2 Les inhibiteurs organiques :**

Des études approfondies ont été menées sur les inhibiteurs organiques qui présentent une efficacité supérieure en comparaison avec les inhibiteurs inorganiques. Ainsi, l'utilisation des inhibiteurs organiques possède des caractéristiques remarquables, comme l'économie, l'efficacité élevée, le bon comportement d'adsorption contre la corrosion ainsi qu'une faible toxicité [234]. L'utilisation des inhibiteurs organiques entraîne également une hydrophobie [235]. Ce type d'inhibition dans le cas du cuivre se résume à la formation d'une liaison de coordination entre le métal cuivre déficient en électrons et les inhibiteurs organiques riches en électrons par la présence de la d'orbitale non remplie [236].

### **VI.3 Les inhibiteurs inorganiques :**

En raison de la prise de conscience croissante des préoccupations écologiques et des réglementations environnementales strictes, il est crucial de noter que la majorité des composés inorganiques sont nocif et non respectueux de l'environnement, ce qui entraîne leur utilisation restreinte comme inhibiteurs de corrosion. Pour atténuer l'impact corrosif sur les surfaces en cuivre, différentes formes d'inhibiteurs de corrosion inorganiques, notamment les molybdates), les chromates ( $\text{CrO}_4$ ) et les tétra-borates ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), ont été utilisées. Bien que ces inhibiteurs offrent des avantages, leur utilisation est limitée en raison de leur nature toxique[237, 238]. L'utilisation du chromate pour les méthodes de protection contre la corrosion est limitée en raison de ses propriétés toxiques. De plus, la présence de tétra-borates et de molybdates ne donne pas de résultats satisfaisants dans

des environnements difficiles. Ceci est principalement attribué à la stabilité diminuée de la couche protectrice formée sur la surface du cuivre, entraînant une diminution de l'efficacité globale de la prévention de la corrosion [239].

## **VII. L'adsorption :**

Le phénomène d'adsorption consiste principalement à attirer les espèces adsorbées vers la surface de l'adsorbant. Les molécules d'adsorbat sont plus concentrées près de la surface de l'adsorbant en raison de la nature non saturée des forces de surface de l'adsorbant. Selon Verma et ses collaborateurs[240], l'adsorption des inhibiteurs de corrosion peut être perçue comme un processus de substitution où les molécules d'inhibiteur présentes dans la phase aqueuse remplacent les molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface du métal. Le processus d'adsorption peut être physique ou chimique, qui est également connu sous les noms de physisorption ou chimisorption. Les deux processus sont généralement exothermiques et peuvent avoir lieu en même temps dans des conditions adéquates.

### **• Adsorption physique :**

Les faibles interactions van der Waals ou électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, que ce soit sous forme neutre ou ionique, sont liées à l'adsorption physique. Nous pouvons définir l'adsorption physique comme un processus de condensation où l'adsorbat se condense à la surface de l'adsorbant. Ainsi, la physisorption est réversible car il est possible que les molécules s'évaporent de la surface dans certaines conditions, un processus appelé désorption. La physisorption a lieu lorsque la température est inférieure ou proche de la température critique de l'adsorbat, ce qui peut entraîner la formation de couches d'adsorbat multimoléculaires sur l'adsorbant.

### **• Adsorption chimique :**

Le processus de chimisorption consiste à la formation d'une monocouche d'adsorbat et se déroule à des températures bien supérieures à la température critique de l'adsorbat. Il est possible de créer de véritables liaisons chimiques, ce qui rend l'adsorption chimique irréversible.

### **VIII. Isothermes d'adsorption :**

Afin de spécifier si le phénomène d'adsorption est de nature physique ou chimique, on évalue la corrélation entre le degré de réactivité de la quantité d'adsorbat condensée sur la surface dans des conditions données ainsi que les variations de certains facteurs critiques tels que la pression la concentration ou également le temps. Ces corrélations sont représentées par des droites ou des courbes appelées isothermes d'adsorption. Plusieurs isothermes d'adsorption existent pour l'interprétation des différents résultats de recherche cependant certaines d'entre elles ne peuvent pas être employées pour l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion. Les modèles soumis par Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, Flory-Huggins et les isothermes thermodynamiques/cinétiques sont les plus employés dans le cas des inhibiteurs de corrosion, Pour chaque modèle une fonction de la couverture fractionnelle de la surface ( $\theta$ ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C) est calculé tracé pour ensuite en déduire les paramètres d'adsorption correspondants à partir de la pente ou de l'ordonnée initiale, ou des deux. Certains de ces paramètres contribuent aussi à l'obtention des fonctions thermodynamiques qui déterminent la nature de l'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

### **IX. Inhibiteur employé dans cette étude :**

Au cours des dernières années, l'utilisation des matériaux à base de silice mésoporeuse ordonnée est devenue courante dans le développement de revêtements anticorrosion en raison de leur surface spécifique élevée, de la taille ajustable des pores, de leur bonne biocompatibilité et de la facilité de fonctionnalisation de la surface... Généralement, la MCM-41[241-244] constitue la principale source de silice pour ces inhibiteurs. L'objectif de cette partie était d'étudier le comportement du support de notre catalyseur constitué d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 fonctionnalisé par de l'aminopropylsilane (amine). Sa remarquable stabilité chimique, thermique et mécanique ainsi que sa stabilité hydrothermale supérieure attribuée à ses parois de pores plus épaisses, le distingue des autres silices mésoporeuse ordonnée. De plus, cette silice offre l'avantage d'être facilement fonctionnalisé pour des applications spécifiques. La fonctionnalisation de la SBA-15 par des groupes fonctionnels organiques permet de transformer ses propriétés inorganiques en propriétés organiques en modifiant les groupes silanol. Cette modification rend l'interaction plus facile entre le support fonctionnalisé et les molécules adsorbées ce qui est favorable pour

l'adsorption[245].Outre cela, les groupes fonctionnels polaires contenant des hétéroatomes tels que  $\text{NH}_2$ , sont généralement perçus comme des centres actifs pour les processus d'adsorption entre le métal et l' inhibiteur [246].

## **CHAPITRE II**

---

### **Etude expérimentale**

**Introduction :**

Le cuivre et les alliages à base de cuivre sont largement utilisés dans divers domaines tels que la construction, l'électricité et les transports [247-249], en raison de leur bonne ductilité, ténacité ainsi que leur excellente conductivité thermique et électrique, des propriétés mécaniques et une conformité réglementaire [250-253]. De nombreux articles scientifiques ont été étudiés pour déterminer les mécanismes de corrosion et les technologies de protection contre la corrosion du cuivre et de ses alliages. Les résultats montrent que le cuivre se corrompt dans des environnements acides ou alcalins et que la formation d'oxydes est le processus qui déclenche la corrosion. De ce fait l'utilisation d'inhibiteurs s'est avérée être l'une des meilleures stratégies afin de protéger les métaux de la corrosion dans différents environnements corrosifs. Les matériaux mésoporeux à base de silice ont gagné en intérêt dans la protection contre la corrosion au cours de la dernière décennie. Cette étude a pour objectif d'examiner le comportement d'un matériau à base de silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisé par de l'aminopropylsilane comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans un environnement acide. L'étude porte sur le calcul des paramètres thermodynamiques associés aux processus d'adsorption et de dissolution. Pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs, la technique de perte de masse a été utilisée. Divers facteurs ont été analysés, notamment l'impact de la concentration, de la température et de la durée d'immersion.

**I. Critères expérimentaux :****I.1 Matériau :**

L'étude a été effectuée sur des plaques de cuivre. Ce métal se caractérise par sa teinte rouge-orange, occupe la cinquième place parmi les métaux naturels les plus importants. On le trouve en abondance sur notre planète et est largement utilisé à l'état pur ou dans diverses combinaisons. Le cuivre-nickel, le bronze et le laiton sont parmi ses alliages les plus répandus.

**I.2 Produits utilisés :**

Au cours de cette étude sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau N°13 :** Les caractéristiques physico-chimiques des composés chimiques utilisés

Type d'acide	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité	Température d'ébullition (C°)	Température de fusion (C°)	Source
Nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	1,4	121	-41,6	Sigma-Aldrich
Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,07	1,83	337	-64	Sigma-Aldrich
Chlorhydrique	HCl	36,46	1,19	48	-30	Sigma-Aldrich

**I.3 Dispositifs :**

- Bêchers
- Barreau magnétique
- Fioles jaugées
- Eprovettes graduées
- Entonnoir
- Balance électromagnétique
- Agitateur magnétique avec chauffage
- Balance de précision (SARTORIUS).
- Cristalliseur
- Loupe
- Pied à coulisse.
- Papiers abrasifs pour le polissage des échantillons (SAITAC) de granulométrie (SiC400, SiC800, SiC1000, SiC1200)

- Une polisseuse a papiers abrasifs.
- Un bain marie (PHYWE).
- Des pièces métalliques.
- Un séchoir.
- Des flacons étiquetés avec bouchons
- Pincés
- Polisseuse.
- Une tronçonneuse à disque pour découpage

#### **1.4 Propriétés de l'inhibiteur de corrosion :**

Synthétisé pour la première fois par Zhao et ses collaborateurs ce type de silice mésoporeuse se distingue par sa structure hexagonale hautement ordonnée lui conférant des nano-réservoir approprié pour l'encapsulation, une surface spécifique élevée, un grand volume poreux, stabilité chimique et thermique ainsi qu'une surface modifiable ce qui n'implique pas l'effondrement des parois des pores. [11, 254-256]

## **II. Protocole expérimental :**

### **II.1 Préparation du milieu corrosif :**

Nous avons procéder à la préparation de trois solutions corrosives avec différentes molarités dont l'acide nitrique (1 M), acide sulfurique( 0,5 M) ,acide chlorhydrique( 1 M) par dilution avec de l'eau distillée des solutions commerciales de pureté respectives 69%, 96% ,36%

### **II.2 Préparations des échantillons :**

La solution corrosive a été préparée à l'aide de produits chimiques analytiques de qualité réactive ( $H_2SO_4$ , Sigma Aldrich 96 %) et d'eau distillée afin d'obtenir une solution d'acide sulfurique à 0,5 M comme solution blanc, à laquelle différentes concentrations (0,01, 0,02, 0,03 et 0,04 g/L) de l'inhibiteur ont été ajoutées. Avant chaque expérience, les pièces de cuivre ont été polies à l'aide du papier abrasif (200, 600 et 1200 grains), et d'une polisseuse puis rincée avec de l'eau distillée et dégraissée par de l'acétone, séchée avec un séchoir ensuite immédiatement transféré dans des flacons contenant la solution corrosive



et l'inhibiteur de quantité connue. Toutes les expériences ont été réalisées au moyen d'un bain thermostaté selon la température désirée.

### II.3 Méthode gravimétrique :

Sous l'effet de la corrosion de nombreuses propriétés telles que la masse, la résistance électrique, le flux magnétique et les propriétés mécaniques sont modifiées. Afin de contrôler l'efficacité de l'inhibition de la corrosion, la méthode pondérale est l'une des méthodes la plus répandue et la plus simple. Cependant, elle ne permet pas d'accéder aux mécanismes impliqués dans le processus de corrosion. Cette méthode est très utile pour surveiller la corrosion et pour étudier les conditions environnementales qui ne peuvent pas être simulées en laboratoire. Dans cette méthode peu coûteuse, de petits échantillons sont immergés dans un milieu corrosif pendant une durée spécifique, puis retirés de cet environnement. La différence entre la masse de l'échantillon avant et après l'immersion est importante. Dans cette méthode, la vitesse de corrosion  $W_{corr}$  est estimée par la relation suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

Avec

**W** : La vitesse de corrosion (**mg/h.cm<sup>2</sup>**)

**Δm** : Masse initial-masse final de l'échantillon (**mg**)

**S** : Surface de l'échantillon (**cm<sup>2</sup>**)

**t** : temps d'immersion des échantillons (**h**)

L'efficacité inhibitrice des échantillons est déterminée par la mesure de la vitesse de corrosion du système électrochimique en présence ( $W_{inh}$ ) et en absence ( $W_{corr}$ ) de l'inhibiteur de corrosion. L'efficacité d'inhibition  $E$  (%) est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_{corr}}\right) \times 100$$

Le calcul du taux d'inhibition est donné par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}}$$

### III. Résultats et discussions :

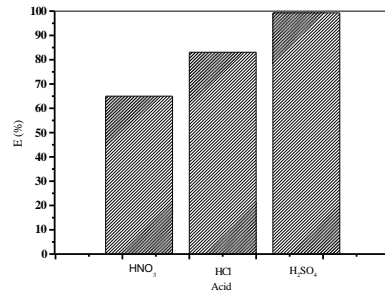
#### III.1 Effet des propriétés acides sur la corrosion du cuivre :

Afin d'étudier l'influence des propriétés acides sur l'effet d'inhibition de la corrosion et la vitesse de corrosion, nous avons expérimenté trois différents types d'acide comme milieux corrosives : l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. Le reste des paramètres est constant. Une concentration d'inhibiteur  $C_{\text{inh}} = 0.04$  g/L une température se situant à  $T=293\text{K}$  avec un temps de trempage de 1 heure. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **tableau N°14** :

**Tableau N°14** : L'efficacité d'inhibition pour le cuivre en fonction de la concentration des différents milieux acides.

Milieu	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Molarité (M)	1	1	0,5
E(%)	64,99	83,09	99,26

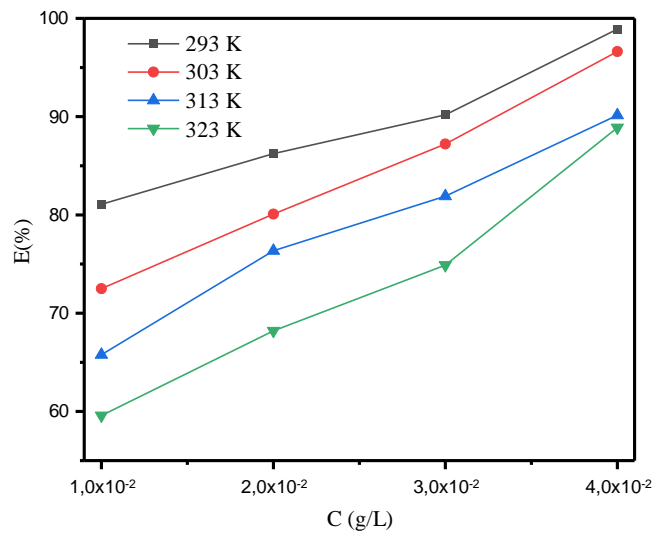
L'analyse des résultats montre nettement que le milieu avec l'acide sulfurique procure une efficacité d'inhibition du cuivre plus élevée en comparaison avec les autres acides néanmoins la vitesse de corrosion est la plus élevée avec l'acide nitrique. Cela s'explique par la forte interaction entre la surface du métal et les molécules inhibitrices en présence d'ions sulfates qui est due à la faible capacité de coordination de ces ions. Toutefois les ions chlorure et nitrate, se combinent avec la surface du métal, ainsi l'adsorption des molécules inhibitrices est plus faible. Comme le montre la **Figure N°23**, pour cette étude en présence de la silice SBA-15 fonctionnalisée avec de l'aminopropylsilane comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre, l'acide sulfurique est le plus approprié avec une meilleure efficacité par rapport aux autres acides et sera utilisé comme milieu agressif.



**Figure N° 23 :** Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des différents milieux acides pour le cuivre.

### III.2 Influence de la concentration de l'inhibiteur :

La vitesse de corrosion est influencée par la concentration de l'inhibiteur de corrosion, ce qui permet de comparer l'effet d'inhibition. La mesure de la vitesse de corrosion du cuivre a été réalisée par des mesures de perte de poids, ceci dans un milieu d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) immergé pendant 1 heure à des températures connues avec l'ajout de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> à différentes concentrations allant de 0,01 jusqu'à 0,04 (g/L). À partir de la courbe (**Figure N°24**) montrant l'évolution de l'efficacité de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> en fonction de sa concentration dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) nous notons une corrélation proportionnelle entre l'efficacité et la concentration. Pour différentes températures, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur atteignant un pourcentage d'efficacité de 99,26% pour une concentration maximale de 0,04g/L.

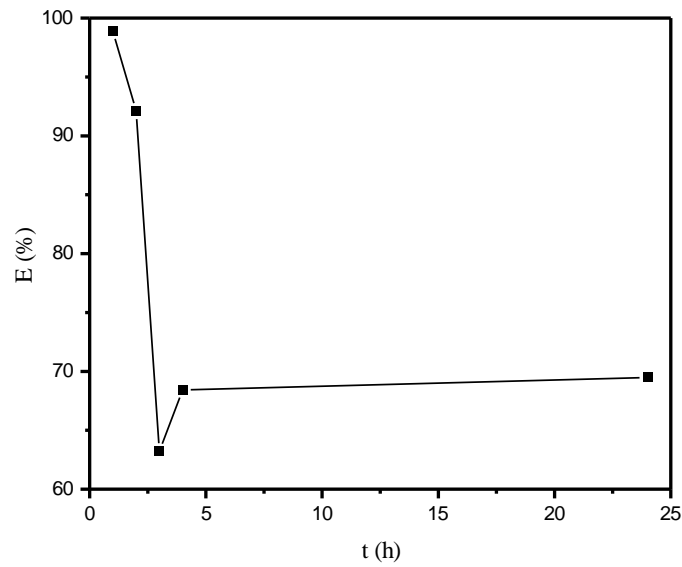


**Figure N°24 :** Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> en fonction de sa concentration H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) après un temps d'immersion de 1 h.

### III.3 Influence du temps d'immersion :

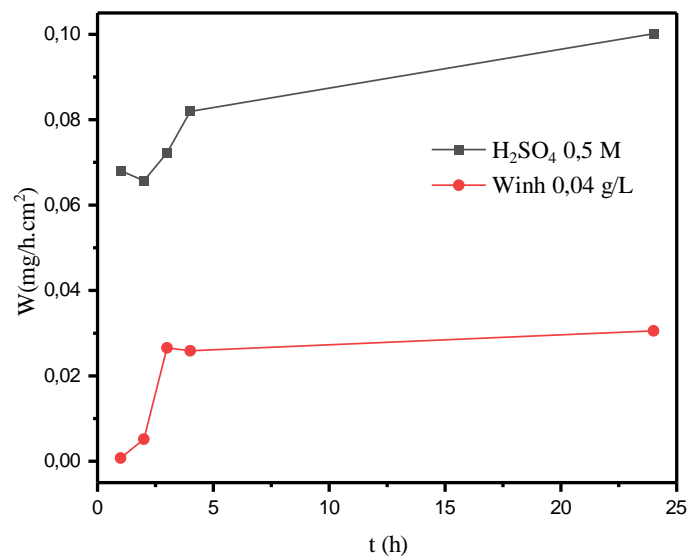
Le temps d'immersion est parmi les facteurs pouvant influencer la vitesse de corrosion du métal, dans ce contexte nous avons réalisé en présence de l'acide sulfurique (0,5M) différentes mesures gravimétriques en variant le temps d'immersion (1,2,3,4 et 24h) à T=293K avec une concentration de 0,04g/L en SBA-15-NH<sub>2</sub>.

La **figure N°25** montre qu'après une durée d'une heure d'immersion, le pouvoir de protection atteint déjà les 99,26 % puis diminue en fonction du temps.



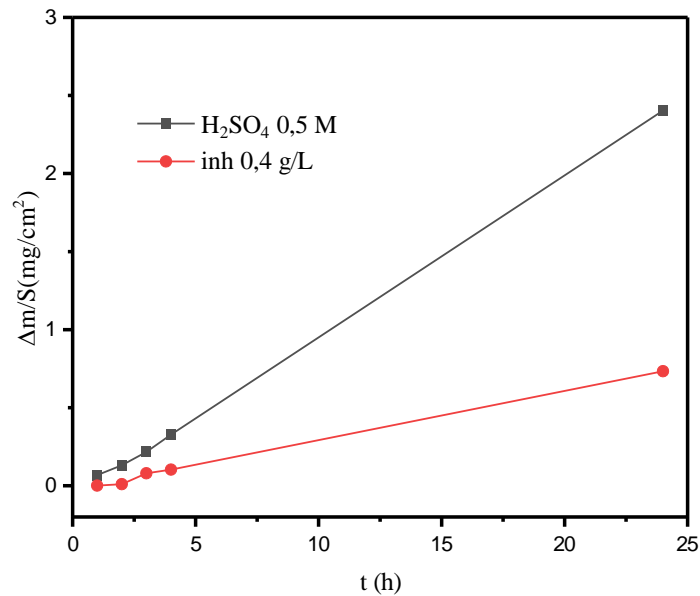
**Figure N°25 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion à  $C_{inh}=0,04g/L$  et  $T=293K$

Nous remarquons dans la **figure N°26** que la vitesse de corrosion et d'inhibition augmente avec le temps d'immersion et que la vitesse de corrosion est plus grande que la vitesse d'inhibition.



**Figure N°26 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans  $H_2SO_4$  à  $C_{inh} = 0,04g/L$   $T = 293K$

Selon la **figure N°27** nous notons en l'absence de l'inhibiteur, une augmentation de la perte de poids moyenne du cuivre pour une augmentation du temps d'immersion ce qui peut indiquer que le métal se dissout continuellement dans un environnement agressif. En revanche, nous constatons que l'ajout de l'inhibiteur réduisait significativement la perte de masse et ralentissait son évolution avec le temps de trempage.

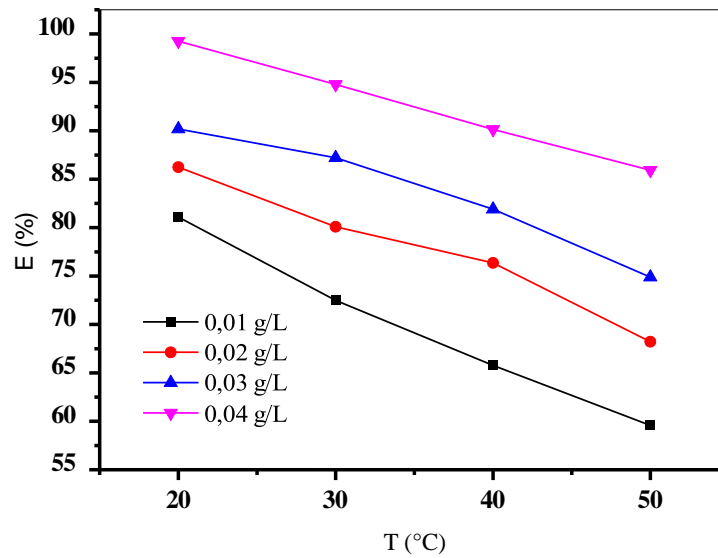


**Figure N°27** : Perte de masse en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à T = 293K

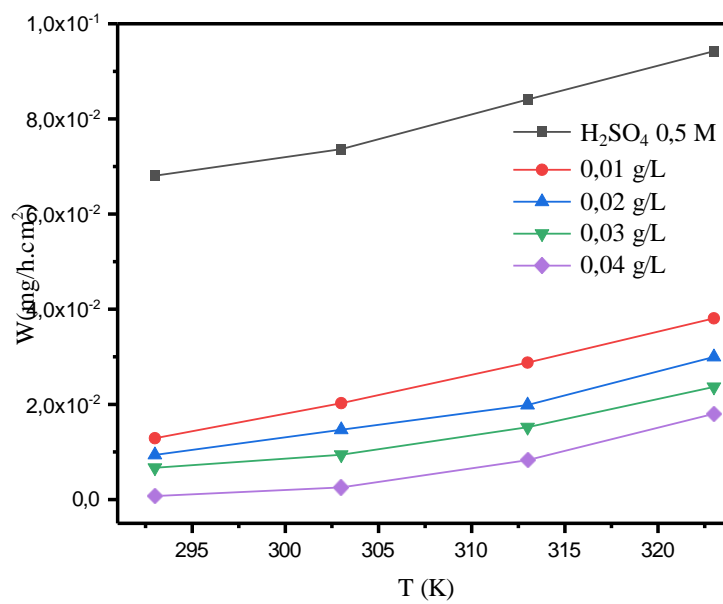
#### III.4 Influence de la température :

La température est l'un des paramètres modificateurs des interactions entre la surface du métal et le milieu corrosif en présence et en absence de l'inhibiteur. De ce fait l'étude de cet effet permet de déterminer l'énergie d'activation ainsi que l'enthalpie libre. La corrélation entre la température et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion sur le cuivre est illustrée dans la **figure N°28**. Nous remarquons pour toutes les concentrations en inhibiteur :

- Plus la température augmente, plus l'efficacité de l'inhibition diminue.
- L'impact de l'inhibiteur devient nettement plus visible lorsque la concentration est plus prononcée



**Figure N°28 :** Efficacité inhibitrice en fonction de la température pour un temps d'immersion de 1 h dans le  $H_2SO_4$  0,5 M.



**Figure N°29 :** Variation de la vitesse d'inhibition de la corrosion en fonction de la température dans le  $H_2SO_4$  0,5 M pour un temps d'immersion de 1 h.

La **figure N°29** montre qu'il y a une relation proportionnelle entre la vitesse d'inhibition de la corrosion et la température. Par contre à des concentrations d'inhibiteur plus élevées,  $W_{\text{corr}}$  présente des valeurs plus faibles. Il convient mentionner que selon la littérature l'élévation de la température a un effet négatif sur l'activité chimique des molécules inhibitrices et entraîne ainsi leur désorption de la surface du cuivre[257, 258].

### III.5 Paramètres cinétique d'activation :

Selon la littérature l'influence de la température sur la vitesse de corrosion peut être étudiée par l'équation d'Arrhenius en tenant compte que le logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction linéaire de  $1/T$  :

$$\ln W_{\text{corr}} = \ln A - (E_a/RT)$$

$$\ln(W_{\text{corr}}/T) = \ln A - (\Delta H/RT)$$

Avec :  $W_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion (résultant de la mesure de perte de poids)

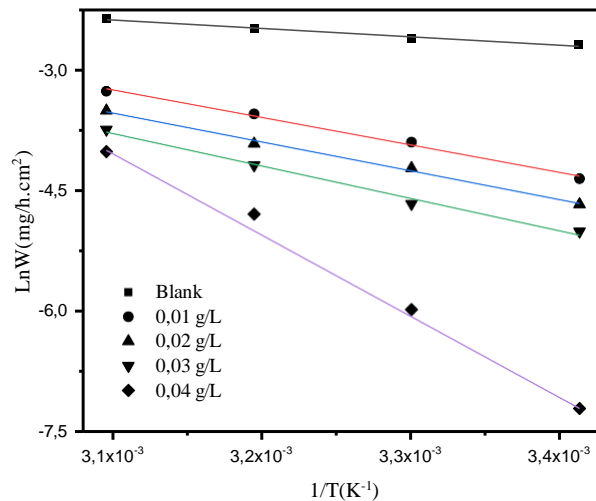
$A$  : Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

$E_a$  : Energie d'activation apparente pendant la corrosion

$R$  : Constante du gaz idéal et  $T$  est la température.

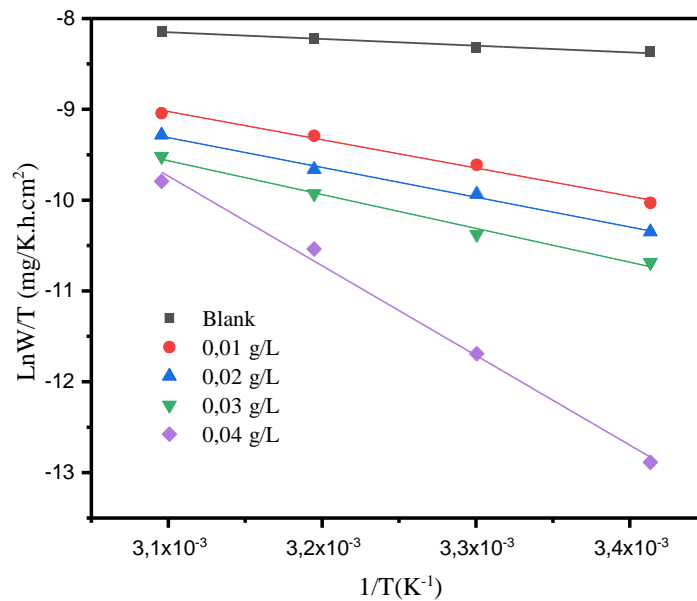
L'énergie d'activation ( $E_a$ ) se rapporte à celle de l'activation des ions hydrogène, en effet elle joue le rôle d'indicateur pour le processus cathodique de corrosion[259]. La détermination de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) ainsi que le facteur pré-exponentiel ( $A$ ) à des concentrations différentes de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> sont calculés à partir des tracés représentant la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la **figure N°30** toutes ces droites correspondent à des coefficients de corrélation proche à 1.





**Figure N°30 :** Droite d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en présence et en absence d'inhibiteur dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

La courbe présentée sur la **figure N°31** représente la relation entre  $\text{Ln}(W_{\text{corr}}/T)$  et l'inverse de la température en présence et en absence de l'inhibiteur à diverses concentrations. Les droites générées à partir de ce graphique ont une pente équivalente à  $\Delta H/RT$  et coupent l'axe des y à la valeur de  $\text{Ln}A$ . En utilisant ces droites, nous pouvons déterminer avec précision les valeurs de variation d'enthalpie  $\Delta H$  et de variation d'entropie  $\Delta S$ .



**Figure N°31 :** Variation de  $\text{Ln}(W_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température en présence et en absence de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Les niveaux de l'énergie d'activation apparente inchangés ou inférieure dans les systèmes inhibés par rapport au blanc suggèrent un processus de chimisorption, tandis que les niveaux plus élevés de l'énergie d'activation suggèrent un processus d'adsorption physique. Les données collectées à partir de ces droites sont représentées dans le **tableau N°15**. Il convient de noter que lorsque le matériau SBA-15-NH<sub>2</sub> est présent, l'énergie d'activation apparente est supérieure à celle de l'acide seul. Cela peut être dû à une adsorption physique (phénomène de physisorption) de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la surface du cuivre. Étant donné que l'accroissement de la température entraîne une vitesse de corrosion plus élevée autour des centres d'adsorption, ce qui explique l'amélioration de l'efficacité inhibitrice.

Une autre version de l'équation d'Arrhenius permet d'évaluer les paramètres cinétiques comme l'enthalpie et l'entropie du processus de corrosion en se basant sur l'influence de la température selon la loi suivante :

$$\ln \frac{w}{T} = \left[ \ln \left( \frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \left( \frac{\Delta H_a}{RT} \right)$$

Où  $W$  représente la vitesse de corrosion (mg/cm<sup>2</sup> .h) ;  $T$  la température absolue (K);



(J/mol.K) et  $\Delta S_a$ ,  $\Delta H_a$  sont respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation (kJ/mol). Les valeurs calculées partir des droites sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau N°15** : Paramètres d'activation de la dissolution du cuivre en présence et en absence de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

T	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>	ΔH <sub>a</sub> (KJ)	E <sub>a</sub> - ΔH <sub>a</sub>	ΔS <sub>a</sub>	ΔG <sub>a</sub> (KJ/mol)
Blank	0,97884	8,69	0,96058	6,14	2,55	-246,27	78,28
293	0,99087	28,42	0,98862	25,87	2,55	-192,38	83,56
303	0,99363	29,83	0,99241	27,27	2,55	-190,41	84,96
313	0,98784	33,54	0,98608	30,99	2,55	-181,00	87,67
323	0,99199	84,73	0,9914	82,17	2,55	-23,71	89,56

A partir du **tableau N°15** nous pouvons affirmer que l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}a$ ) positive témoigne de la nature endothermique du processus de dissolution du cuivre. . En l'absence et en présence de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub>, l'entropie d'activation est significative et négative.  $\Delta S_a$  négative signifie que le complexe activé est l'étape qui détermine la vitesse, et non l'étape de dissociation. Aussi lorsque  $\Delta S_a$  augmente, cela signifie que le désordre augmente en passant des réactifs au complexe activé[260].

### III.6 Paramètres thermodynamiques et isotherme d'adsorption :

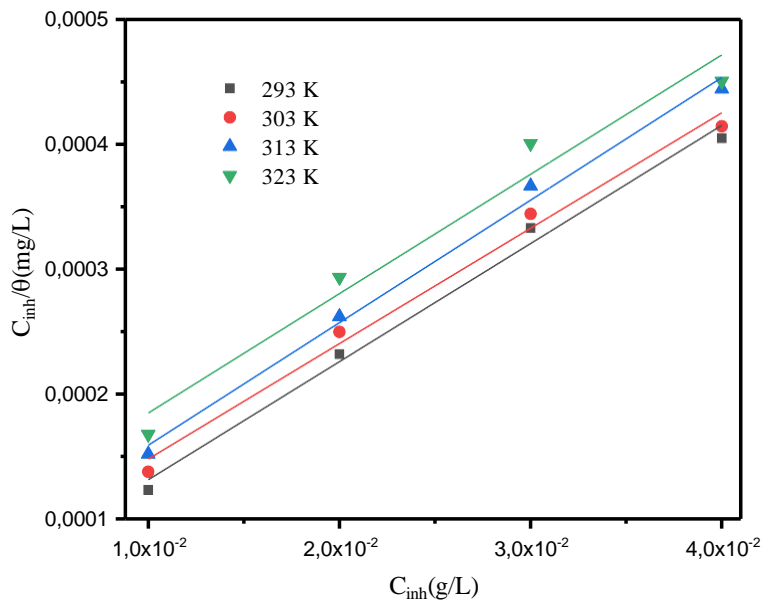
En règle générale, l'adsorption sur la surface du métal constitue l'étape initiale lorsqu'un inhibiteur en milieu acide entre en jeu ce qui compromet les réactions de corrosion d'avoir lieu sur les sites actifs de la surface métallique couverte par les espèces d'inhibiteur adsorbés tandis qu'en absence de l'inhibiteur ces réactions de corrosion se produisent habituellement sur cette zone[261] En admettant que l'adsorption de l'inhibiteur ce fait suivant l'isotherme de Langmuir, il est supposé que la surface solide renferme un nombre constant de sites d'adsorption et que chaque site renferme une espèce adsorbée. Le taux de recouvrement  $\Theta$  de la surface du métal est représenté par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KadsC}{(KadsC + 1)}$$

Avec : **K** : coefficient d'adsorption ; **C** : concentration de l'inhibiteur.

En ajustant cette équation, on obtient :  $\frac{C}{\theta} = \frac{C+1}{Kads}$

La **figure N°32** montre que les tracés de la variation du rapport  $C/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur sont linéaires pour toutes les températures suggérant que l'adsorption de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la surface du cuivre en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir



**Figure N°32 :** Relation entre  $\frac{C}{\theta}$  et la concentration de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> à différentes température.

L'isotherme adéquate est déterminée à partir des coefficients de régression linéaire présentés dans le **tableau N°16**. Entre autres, les valeurs de ces coefficients sont très proches de 1. De plus, le tableau indique les valeurs du coefficient d'adsorption  $K_{ads}$  calculées. La constante d'adsorption  $K$  est associée à l'énergie d'adsorption libre standard ( $\Delta G_{ads}$ ) via l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

Où : **R** : constante universelle des gaz

**T** : température absolue.

La valeur 55,55 est la concentration de l'eau en solution en mol L<sup>-1</sup>.

D'autre part, l'équation de Gibbs Helmholtz permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) ainsi que l'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S_{ads}$ ) :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Le **tableau N°16** représente les paramètres d'adsorption thermodynamiques à différentes températures (293K,303K,313K,323K) calculé a partir des isothermes d'adsorption. La présence d'une valeur  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  négative indique la spontanéité du processus d'adsorption entre l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> et la surface du cuivre. De plus, les valeurs  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  négatives indiquent également une interaction robuste entre la molécule inhibitrice et la surface du cuivre. Dans notre cas, les valeurs calculées de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sont inférieures a -40 (kJ/mol) signifiant l'apparition d'un partage ou d'un transfert de charge entre les molécules inhibitrices et la surface métallique, ce mécanisme d'adsorption comme étant une chimisorption [262, 263]. Les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) sont négatives ce qui indique que le processus est exothermique[264] l'adsorption de l'inhibiteur est suivi par des valeurs positive d'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  .

**Tableau N°16** : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'inhibiteur sur le cuivre à différentes températures dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

<b>T(K)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>ads</sub> (L/g)</b>	<b><math>\Delta H^{\circ}_{ads}</math>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^{\circ}_{ads}</math>(J/K.mol)</b>	<b><math>\Delta G^{\circ}_{ads}</math>(kJ/mol)</b>
293	0,98795	26978,91579	-21,5057	0,06886	-41,68
303	0,98466	17910,0621		0,06788	-42,07
313	0,99115	16359,50542		0,06939	-43,22
323	0,9515	11182,53961		0,06835	-43,58

**Conclusion :**

L'étude de l'efficacité inhibitrice du matériau sur le cuivre a été réalisée par la méthode gravimétrique.

L'influence de plusieurs paramètres a été étudié tel que la température, la concentration en inhibiteur ainsi que le temps d'immersion.

Les résultats obtenus révèlent que la silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée par l'aminopropylsilane SBA-15-NH<sub>2</sub> est un excellent inhibiteur pour la protection du cuivre contre la corrosion. En effet nous avons relevé que :

- Le choix du milieu corrosif est dicté par l'efficacité de ce matériau dans le milieu acide HCl (1M) ainsi que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) et HNO<sub>3</sub> (1M). Ainsi, l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M est le plus approprié comme étant un milieu agressif pour cette étude.
- Une relation proportionnelle entre l'efficacité et la concentration a été remarquée. La concentration optimale est de 0,04g/L en inhibiteur atteignant une efficacité de 99,26 % à 293K pour un temps d'immersion équivalent à 1h.
- Une baisse de l'efficacité inhibitrice a été remarqué avec l'augmentation de la température ce qui démontre que la barrière protectrice contre la corrosion diminue en présence de la température.
- Le comportement de cet inhibiteur repose sur le processus d'adsorption de molécules de composés organiques à la surface du métal. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues indiquent que ce processus d'adsorption est de nature physique.
- En présence d'inhibiteur, les valeurs de  $\Delta H_a$  et  $E_a$  sont plus élevées que celles de la solution acide non inhibée, ce qui suggère que le processus d'adsorption présente un caractère endothermique.
- L'adsorption de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> sur la surface du cuivre dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M suit l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs négatives des paramètres thermodynamiques (enthalpie et énergie libre) démontrent que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre est exothermique et spontanée.

En termes concis, la silice mésoporeuse fonctionnalisée avec de l'aminopropylsilane constitue un substitut viable aux inhibiteurs chimiques de corrosion qui sont généralement nocifs à la fois pour l'environnement et la santé humaine.



## **PARTIE IV**

---

# **Activité biologique du matériau Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>**

# **CHAPITRE I**

---

## **Etude Bibliographique**

**Introduction :**

Afin d'atténuer les effets néfastes des agents oxydatifs, viraux et inflammatoires, l'exploration et l'amélioration de diverses applications impliquant à la fois des produits naturels et synthétiques se sont révélées avantageuses.

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont apparus comme une alternative très prometteuse et efficace aux matériaux traditionnels. Ces substances innovantes ont le potentiel d'être utilisées dans divers domaines. Notamment, certains nanomatériaux métallurgiques, tels que l'argent, l'or et le zinc, ont été autorisés pour être utilisés comme agents capables d'inhiber ou de détruire les bactéries, chacun possédant des propriétés distinctes et une gamme d'efficacité. En particulier, les nanoparticules d'or ont suscité une attention considérable en raison de leur immense potentiel dans les applications biologique [265-267]. De plus, l'intérêt que porte les matériaux mésoporeux s'est manifesté dans de nombreuses applications. Ceci réside dans leurs caractéristiques remarquables, telles qu'une surface spécifique élevée de grand volumes poreux, une structure de pores régulière et une stabilité thermique et mécanique ainsi qu'une biocompatibilité satisfaisante [268].

De ce fait, cette présente étude vise à évaluer l'efficacité antimicrobienne et antioxydante du matériau comportant des nanoparticules d'or immobilisées sur un support mésoporeux SBA-15 modifié par les amines (Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>)

**I. Activité antibactérienne :**

Les bactéries, les moisissures et les virus sont omniprésents dans notre vie quotidienne, ce qui rend l'utilisation d'agents antimicrobiens cruciale pour le maintien d'un environnement sanitaire et la prévention des infections.

La présence de micro-organismes et la pollution qui en résulte peuvent être efficacement contrôlées grâce à l'utilisation de divers agents chimiques et physiques. Les produits chimiques, organiques et inorganiques, ainsi que les agents physiques tel que la chaleur, les rayons UV et les rayonnements ionisés, peuvent interrompre efficacement la croissance et la contamination microbiennes. Bien que les composés organiques naturels tels que les huiles végétales essentielles et les extraits de plantes, ainsi que les agents antibactériens organiques synthétiques, aient montré de puissants effets inhibiteurs sur les bactéries, leur praticité est limitée en raison de leur faible résistance à la chaleur et de leur tendance à se décomposer rapidement. D'autre part, les agents antibactériens inorganiques,

notamment les atomes ou ions métalliques ,les oxydes métalliques ,les métaux supportés [269-274], les argiles[275] ainsi que les matériaux mésoporeux[276, 277] ont attiré une attention particulière pour leur capacité à inhiber la croissance bactérienne (agents bactériostatiques) ou/et perturber la membrane cellulaire bactérienne (agents bactéricides) conduisant finalement à la mort des cellules bactériennes.

## **II. Méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne :**

- **Méthode de diffusion sur gélose (méthode de puits) :**

C'est la technique de base utilisée pour déterminer l'activité antimicrobienne des échantillons préparés. Cette méthode est décrite par Berghe et ses collaborateurs [278].

Des boîtes de pétri stériles contenant du milieu Muller Hinton agar sont ensemencées par écouvillonnage d'une dilution du microorganisme à tester. Après le séchage des boîtes, la gélose est perforée à l'aide d'une pipette de pasteur (03 puits dans chaque boîte) et y déposer directement une quantité mesurée de poudre de chaque échantillon est introduit dans les puits. Ensuite, les boîtes sont incubées dans une étuve à 37°C pendant 24 h.

La lecture des résultats s'est faite 24 heures après l'incubation, par la mesure des diamètres des zones d'inhibition autour de chaque puits à l'aide d'une règle en (mm). Le diamètre détermine l'efficacité de la matière active.

Les résultats sont exprimés selon quatre niveaux d'activité [279] :

- Souche résistante ( $D < 8$  mm)
- Souche sensible ( $9\text{mm} \leq D \leq 14\text{mm}$ )
- Souche très sensible ( $15\text{mm} \leq D \leq 19$  mm)
- Extrêmement sensible ( $D > 20$  mm)

## **III. L'activité antioxydante :**

Les antioxydants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ont pour fonction de ralentir l'oxydation et de protéger le système cellulaire des effets néfastes d'une oxydation excessive. A faible concentration, un antioxydant a la capacité de rivaliser avec d'autres substances pouvant être oxydées, retardant voire empêchant leur oxydation[280]. Lorsque

le système oxydatif ne parvient pas à se protéger contre les dommages causés par les substances réactives oxygénées, nous parlons de stress oxydatif.

La fonction première des antioxydants est de stopper les effets nocifs des radicaux libres en les stabilisant. Ceci est réalisé grâce à divers mécanismes, tels que l'inhibition des catalyseurs, la réaction avec l'oxygène ou l'utilisation d'agents de terminaison capables de rediriger ou de piéger les radicaux libres. De plus, les antioxydants jouent un rôle dans la génération de produits finaux non radicaux. Certains antioxydants agissent en réagissant rapidement avec les radicaux d'acides gras, les empêchant de réagir avec d'autres acides gras et interrompant la réaction en chaîne de peroxydation. Cependant, il est important de noter que le corps humain ne peut pas produire la plupart des antioxydants, notamment ceux ayant des propriétés phénoliques. De ce fait, il est nécessaire que l'organisme puise dans l'alimentation ces antioxydants essentiels afin de maintenir une fonction cellulaire optimale.[281-283]

#### **IV. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante :**

Il existe diverses techniques utilisées pour évaluer l'activité antioxydante, tant *in vitro* qu'*in vivo*. Ces méthodologies varient en termes de processus de réaction, de substances impliquées, d'états de réaction et de la manière dont les résultats sont présentés. Une compréhension globale de ces techniques aide à interpréter avec précision les résultats. Il existe un manque de standardisation dans les méthodes utilisées pour évaluer l'activité antioxydante.

Plusieurs facteurs influencent le choix de la méthode, notamment les paramètres de réaction tels que le solvant, le temps de réaction et le pH...[284]. De plus, les méthodes d'évaluation peuvent différer en fonction du type de radicaux libres et des techniques d'analyse utilisées dans les processus d'oxydation. Plusieurs méthodes *in vitro* qui peuvent être utilisées pour étudier l'activité antioxydante. La détermination de l'activité antioxydante implique généralement diverses analyses pour tenir compte de la gamme de processus et de réactions d'oxydation. L'analyse des antioxydants comprend des évaluations du pouvoir réducteur (FRAP), des effets de chélation sur les ions ferreux, de l'activité de piégeage contre les radicaux libres (DPPH) et de l'élimination des anions superoxydes [285]. Nous citerons ci-dessous ceux utilisés à travers cette étude :

- **Test de piégeage du radical libre DPPH :**

L'un des premiers radicaux libres utilisés dans l'examen de la corrélation entre la structure et l'activité antioxydante des composés phénoliques était le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (également connu sous le nom d' $\alpha,\alpha$ -diphényl- $\beta$  picrylhydrazyl). Le processus de suivi de la réduction du radical DPPH par un antioxydant est le suivant :

La présence d'extraits phénoliques peut être déterminée par spectrophotométrie UV visible, qui mesure la réduction de l'absorbance à 517 nm. Le DPPH, initialement violet, perd sa couleur suite à l'interaction avec des paires d'électrons uniques. Ce changement de couleur indique la capacité des composés phénoliques à capter ces radicaux libres indépendamment de toute autre action enzymatique. Ainsi, ce test permet d'obtenir des données sur la capacité antiradicalaire directe des diverses substances phénoliques présentes dans les extraits [286].

- **Test de réduction du fer FRAP :**

Nommée pour son objectif, cette méthode a été créée pour évaluer la capacité du plasma à réduire le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Ceci est important car  $\text{Fe}^{3+}$  joue un rôle dans la génération de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton. Dans des conditions acides, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont impliqués dans ce processus. En formant un composé avec une substance de couleur bleue appelée 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-s-triazine (TPTZ) qui absorbe la lumière à une longueur d'onde maximale de 594 nm, il est possible d'évaluer le pouvoir réducteur d'un composé et déterminer ses propriétés antioxydantes. Pour obtenir les valeurs, l'absorbance à 594 nm du mélange réactionnel contenant l'échantillon testé est comparée à un mélange réactionnel contenant une concentration connue de  $\text{Fe}^{2+}$ [287, 288]

## **CHAPITRE II**

---

### **Etude expérimentale**

## I. Evaluation de l'activité antibactérienne :

L'efficacité chimique des antibiotiques par rapport à la sensibilité des bactéries est déterminée grâce à l'antibiogramme. Pour évaluer les propriétés antibactériennes des échantillons, la méthode de diffusion en puits sur milieu gélose.

### I.1. Matériel et méthodes utilisées :

- **Souches microbiennes pathogènes :**

L'activité antimicrobienne des échantillons (SBA-15 ; SBA-15-NH<sub>2</sub> ; Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>) sera testée sur des souches de collection internationale ATCC qui ont toutes été fournies par l'institut de pasteur (Alger).

Les germes qui ont été testés sont les suivants :

- ❖ *Pseudomonas aeruginosa* CipA22.
- ❖ *Escherichia coli* ATCC 8739.
- ❖ *Staphylococcus aureus* ATCC 25922.
- ❖ *Staphylococcus aureus* ATCC 43300.

- **Conservation des souches étudiées :**

Les souches référentielles sont conservées à 4 °C dans des tubes stériles contenant 10 ml de milieu de culture incliné gélose de M-H pour les bactéries.

- **Ensemencement des souches conservées :**

Des colonies isolées ont été transférées dans des tubes contenant de l'eau physiologique stérile (0,9 %) pour créer des suspensions microbiennes ayant une turbidité similaire à celle de McFarland 0,5 (10<sup>6</sup> UFC/ml). Ensuite, 04 boîtes de Pétri ont été ensemencées avec le milieu MH (correspondant au nombre de souches), avec une épaisseur de 4 mm, près du bec benzène, puis laissées à solidifier. Les souches testées ont été ensemencées en passant un écouvillon sur toute la surface du milieu de haut en bas, en effectuant des stries serrées. Ensuite, la boîte a été tournée à 30°C pour garantir une distribution homogène des bactéries. Puis les boîtes ont été incubées dans l'étuve à 37°C pendant 24 h.

- **Préparation des suspensions bactériennes :**

Des colonies soigneusement isolées issues de cultures pures ont été inoculées dans du BMH (Bouillon Muller-Hinton) puis incubées à 37 °C pendant 18 heures afin de maintenir la culture et de favoriser la croissance bactérienne.



## I.2. Méthodes d'étude de l'activité antimicrobienne :

Pour évaluer l'activité antimicrobienne de nos échantillons nous avons testé l'effet des 03 échantillons sur différentes souches bactériennes, elle a été réalisée selon la méthode de diffusion en puits sur milieu gélose.

- **Souches microbiennes**

On va évaluer l'action antimicrobienne de nos échantillons sur des souches provenant de la collection internationale ATCC. Ces souches nous ont été fournies par l'institut Pasteur d'Alger

**Tableau N°17 :** Les différentes souches bactériennes utilisées

Famille	Espèce	Code de la Souche	Caractéristique
<b>Pseudomonadacées</b>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> Pseudomonadacées	Cip A22	Est une bactérie à Gram négatif appartenant à la famille de Pseudomonadacée.  P. aeruginosa est sa haute résistance intrinsèque aux antiseptiques et aux antibiotiques, qui est en partie due à la faible perméabilité de sa membrane externe [289].
<b>Enterobacteriacées</b>	<i>Escherichia coli</i> Enterobacteriacées	ATCC 8739	Il s'agit d'un bacille gram négatif assez caractéristique, mesurant 1 µm de longueur sur 0,35 µm de largeur. Il s'agit d'un aérobie facultatif, souvent présent dans l'intestin inférieur des mammifères, pouvant causer des maladies graves [290].

<b>Staphylococcacées</b>	<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 43300	Les staphylocoques sont des cocci à Gram positif arrondis de 0,5 à 1.5µm de diamètre, immobiles dépourvus de spores et de capsule.
	<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25922	Ils sont le plus souvent groupés en amas dit en grappes de raisins. Les staphylocoques sont des aéro-anaérobies facultatifs et non exigeants[291].

### I.3. Résultats et discussions :

**Tableau N°18 :** Activité antibactérienne des différents échantillons (SBA-15, SBA-15-NH<sub>2</sub>, Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>)

Echantillon/Bactérie	SBA-15	SBA-15-NH <sub>2</sub>	Au/SBA-15-NH <sub>2</sub>
<b>S.a 25922</b>	0 mm	0 mm	0 mm
<b>E.coli 8739</b>	0 mm	0 mm	0 mm
<b>P.acip A22</b>	0 mm	0 mm	0 mm
<b>S.a 43300</b>	0 mm	0 mm	0 mm

Obtenir des résultats nuls pour l'activité antibactérienne de nos trois échantillons (SBA-15, SBA-15-NH<sub>2</sub>, Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>) peut être dû à plusieurs raisons. Voici une analyse détaillée des possibles explications :

### I.3.1 Propriétés Intrinsèques des Matériaux :

- **SBA-15** : SBA-15 est une silice mésoporeuse généralement utilisée comme support ou matrice pour d'autres substances actives. En soi, elle ne possède pas d'activité antibactérienne significative.
- **SBA-15-NH<sub>2</sub>** : La fonctionnalisation avec des groupes amine (NH<sub>2</sub>) peut modifier les propriétés de surface de SBA-15, mais cela ne confère pas nécessairement une activité antibactérienne. Les amines seules ne sont pas des agents antibactériens puissants.
- **Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>** : Les nanoparticules d'or (Au) peuvent avoir des propriétés antibactériennes, mais leur efficacité dépend fortement de leur taille, concentration, et de la manière dont elles sont incorporées dans le support. Si les nanoparticules d'or ne sont pas bien dispersées ou si leur concentration est trop faible, leur effet antibactérien peut être négligeable.

### I.3.2 Compatibilité avec les Bactéries Ciblées :

Les types de bactéries utilisées pour les tests peuvent également jouer un rôle. Certaines bactéries peuvent être plus résistantes à certains agents antibactériens. Si les bactéries testées sont naturellement résistantes aux matériaux testés, aucun effet antibactérien ne sera observé.

### I.3.3 Propriétés Physico-Chimiques :

Les propriétés physico-chimiques des échantillons (pH, charge de surface, hydrophobicité/hydrophilie) peuvent affecter l'interaction avec les bactéries. Par exemple, une surface trop hydrophobe peut empêcher un bon contact avec les membranes bactériennes.

Il peut être difficile de trouver des études spécifiques qui rapportent des résultats négatifs ou nuls, car ces résultats sont souvent moins susceptibles d'être publiés. Cependant, plusieurs études et domaines de recherche ont documenté des résultats similaires, où certains matériaux ou composés n'ont pas montré d'activité antibactérienne significative. Voici quelques exemples généraux et des références présentant des résultats similaires :

### □ **Études sur les Matériaux à Base de Silice**

- De nombreux travaux ont examiné l'absence d'activité antibactérienne de supports inertes tels que la silice mésoporeuse (SBA-15) lorsqu'ils ne sont pas fonctionnalisés avec des agents antibactériens spécifiques. Ces études peuvent rapporter des résultats nuls pour les matériaux de base avant modification[292]

### □ **Nanoparticules d'Or (Au)**

- Les nanoparticules d'or peuvent parfois montrer une activité antibactérienne très faible ou nulle en fonction de leur taille, de leur concentration, et de leur méthode de préparation. Des études ont rapporté des résultats nuls lorsqu'elles n'étaient pas bien optimisées [293].

### □ **Modification Chimique des Supports**

- Les tentatives de fonctionnalisation de supports inertes comme SBA-15 avec des groupes fonctionnels (par exemple,  $\text{NH}_2$ ) n'ont pas toujours conduit à une activité antibactérienne notable, en particulier si les modifications n'ont pas significativement changé les propriétés physico-chimiques du matériau[294].

#### **1. Étude sur l'activité antibactérienne de SBA-15 non fonctionnalisé :**

- SBA-15 non fonctionnalisé n'a montré aucune activité antibactérienne significative contre les souches bactériennes testées [295].

#### **2. Étude sur l'effet de la fonctionnalisation $\text{NH}_2$ sur l'activité antibactérienne de SBA-15 :**

- : La fonctionnalisation de SBA-15 par l'amine  $\text{NH}_2$  a réduit l'activité antibactérienne contre certaines souches bactériennes [296].

#### **3. Étude sur l'activité antibactérienne de nanoparticules d'or supportées sur SBA-15 :**

- L'activité antibactérienne des nanoparticules d'or supportées sur SBA-15 variait en fonction de la taille et de la dispersion des nanoparticules d'or [297].

## II. Evaluation de l'activité antioxydante :

### II.1 Mode opératoire :

#### Test de piégeage du radical libre (DPPH) :

Généralement, les radicaux connus sous le nom de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazylhydrate sont dissous dans le méthanol à une concentration de 0,004 % (P/V). La solution de radicaux DPPH est ensuite associée à l'antioxydant de référence. Après une période d'incubation, l'absorbance du mélange est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre de type (U.V/VIS Spectrophotometer, Optizen POP) dans une plage de longueurs d'onde de 515 à 517 nm.

Pour réaliser l'expérience, 50 µL de la solution éthanolique de chaque extrait, dont les concentrations varient, sont combinés à 1,95 mL d'une solution éthanolique contenant du DPPH à une concentration de 0,025 g/L. Simultanément, un contrôle négatif est créé en mélangeant 50 µL d'éthanol avec 1,95 mL de la solution éthanolique DPPH. Après avoir été maintenue dans l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante, la lecture de l'absorbance est effectuée à 517 nm sur un blanc préparé pour chaque concentration. Il est important de noter qu'une solution d'un antioxydant sert de contrôle positif dans cette expérience. Pour établir une ligne de base, une solution antioxydante standard d'acide ascorbique a été utilisée comme contrôle positif. Son absorbance a été mesurée aux côtés des échantillons, dans des conditions identiques [298].

Les résultats ont été présentés en termes de pourcentage d'inhibition (I%)

$$\% I = \frac{(\text{Abs Initial} - \text{Abs Final})}{\text{Abs Initial}} \times 100$$

La  $CI_{50}$ , qui représente la concentration requise pour inhiber 50 % des radicaux DPPH, a été déterminée par analyse graphique. Cela implique de tracer le pourcentage d'inhibition par rapport à diverses concentrations des fractions testées et de calculer la régression linéaire. Les résultats finaux sont présentés comme la moyenne de trois mesures.

- **Méthode du FRAP : Test de la réduction du fer :**

Pour évaluer l'activité réductrice du fer des extraits préparés, la méthode décrite par Oyaizu[299] est utilisée. Cette méthode repose sur la conversion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le complexe de ferrocyanure de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . La transformation est visuellement évidente lorsque la teinte jaune du fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) passe à la teinte bleu-vert du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). La capacité d'un composé à fonctionner comme antioxydant et à présenter un pouvoir réducteur peut être déterminée par la formation d'un complexe. Pour mesurer l'intensité de ce complexe, une analyse spectrophotométrique est réalisée à une longueur d'onde de 700 nm, en la comparant à une solution blanc préparée avec de l'eau distillée au lieu de l'extrait.

Dans cet essai, différentes concentrations de l'extrait sont mélangées avec 2,5 mL d'une solution tampon phosphate 0,2 M (pH 6,6) et 2,5 mL d'une solution à 1 % de ferricyanure de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Le mélange est ensuite incubé dans un bain-marie à 50°C pendant 20 minutes, suivi d'un refroidissement à température ambiante. Pour arrêter la réaction, 2,5 mL d'acide trichloroacétique à 10 % sont ajoutés. Après centrifugation à 3000 rpm pendant 10 minutes, 2,5 mL du surnageant est combiné avec 2,5 mL d'eau distillée et 0,5 mL d'une solution de chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  à 0,1 % fraîchement préparée.

Pour représenter le contrôle positif, une solution contenant un antioxydant standard, l'acide ascorbique, a été utilisée et son absorbance a été mesurée en utilisant les mêmes paramètres que les échantillons.

Une élévation de l'absorbance indique une amélioration du pouvoir réducteur[300].

## **II.2 Résultats et discussion :**

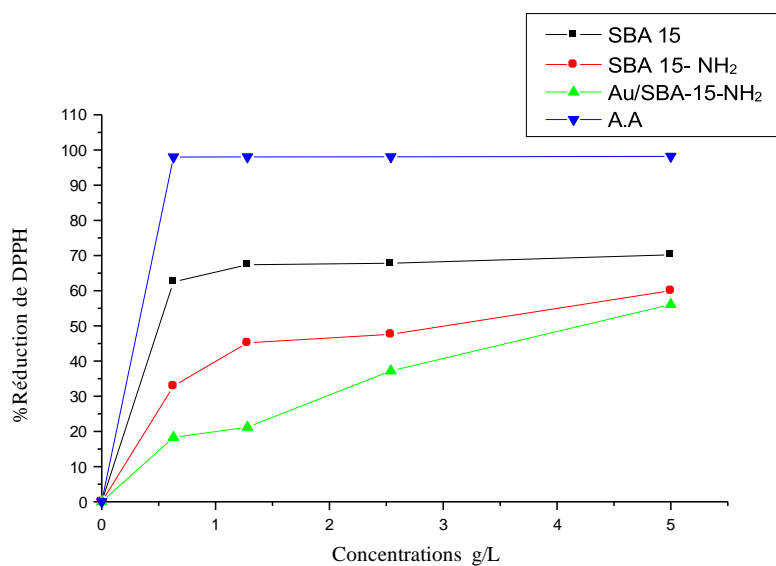
### **II.2.1. Test du piégeage du radical libre DPPH :**

L'activité antioxydante a été évaluée par spectrophotométrie mesurable à 517 nm après 30 minutes à l'obscurité, en suivant la réduction de ce radical qui s'accompagne par son passage de la couleur violette à la couleur jaune,. Une grande capacité de piégeage (réduction) des radicaux libres est considérée comme une grande activité antioxydante. La comparaison et la validation des résultats sont effectuées en utilisant l'acide ascorbique comme contrôle positif. Dans notre travail, nous avons testé les activités de trois extraits cités précédemment (SBA-15, SBA-15-  $\text{NH}_2$ , Au/SBA-15-  $\text{NH}_2$ ), Les résultats obtenus ont permis de tracer des courbes pour chaque échantillon (**Figure N°33**) et les données

relatives à l'activité antioxydante de nos extraits, exprimée en  $IC_{50}$  (g/L), sont résumés dans le **Tableau N°19**. Les tests ont montré que l'extrait SBA-15 présente la meilleure activité antiradicalaire avec une capacité de réduction du radical DPPH à 70% lorsqu'il est utilisé à une concentration faible de 2.54 g/L pour une valeur de  $IC_{50}$  de 0.50 g/L. Quant aux deux autres extraits leurs activités antiradicalaires sont plus faibles pour une concentration de 10 g/L, ainsi que les valeurs des taux d'inhibition du radical DPPH sont respectivement de l'ordre de 60.03% et 63.1%.

**Tableau N°19** : Les concentrations  $IC_{50}$  des extraits par la méthode DPPH.

	SBA-15	SBA-15- NH <sub>2</sub>	Au/SBA-15- NH <sub>2</sub>	Acide ascorbique
$IC_{50}$	$0.50 \pm 0.02$	$3.12 \pm 0.09$	$3.90 \pm 0.03$	$0.0033 \pm 0.06$



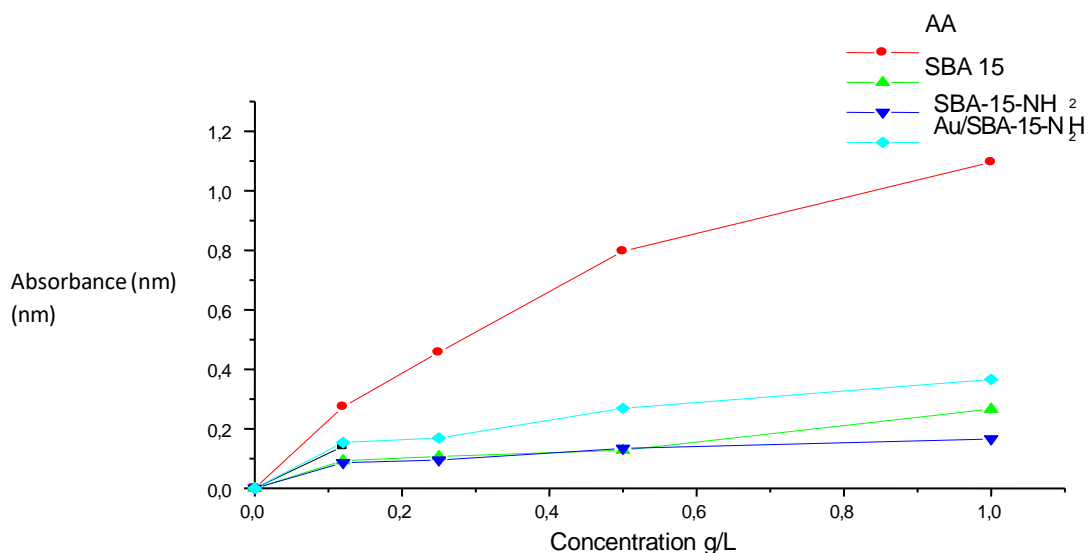
**Figure N°33** : Courbe d'évaluation du pouvoir antioxydant par la méthode DPPH

### II.2.2. Test de la réduction du fer (Méthode FRAP) :

La capacité réductrice d'un composé peut servir comme un indicateur significatif de son pouvoir antioxydant.  $Fe^{2+}$  peut être évalué en mesurant et en surveillant l'augmentation de la densité de la couleur bleu dans le milieu réactionnel à 700 nm.

Une gamme de dilutions en cascade des différents échantillons à tester allant de 0.1 à 1 g/L, a été réalisée.

Les résultats des densités optiques (DO) ont permis de tracer des courbes pour chaque échantillon (**Figure N°34**)



**Figure N°34** : Courbe d'évaluation du pouvoir antioxydant par la méthode de FRAP de (SBA-15, SBA-15- NH<sub>2</sub>, Au/ SBA-15- NH<sub>2</sub>).

Il ressort du graphe que tous les échantillons présentent des activités antioxydantes nettement inférieures à celle de la référence (acide ascorbique). Il apparait aussi que c'est le catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> qui présente le meilleur pouvoir antioxydant suivi de l'échantillon SBA-15 et SBA-15-NH<sub>2</sub>



**Conclusion :**

L'activité antibactérienne et l'activité antioxydante a été évaluée sur les catalyseurs préparés (SBA-15, SBA-15-NH<sub>2</sub> et Au/ SBA-15-NH<sub>2</sub>). Différents constats ont été observés :

En ce qui concerne l'activité antibactérienne, les échantillons testés n'ont aucun effet bactéricide sur les quatre souches étudiées cela peut être expliqué par l'influence de plusieurs paramètres (type du support, teneur des nanoparticules du métal, structure de la bactérie...)

De même, les résultats de l'étude de l'effet antioxydant des trois échantillons ont montré que les catalyseurs sont peu actifs par rapport à l'activité antioxydante de l'acide ascorbique (référence).

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

L'objectif majeur de ce projet de thèse était la synthèse contrôlée des nanoparticules métalliques supportées sur un matériau mésoporeux ainsi que sa caractérisation afin de réaliser une étude diversifiée sur son efficacité catalytique.

La première partie a été consacrée, en premier lieu, à la préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 ainsi que sa fonctionnalisation, en deuxième lieu, à la déposition des nanoparticules d'or sur le support mésoporeux. Diverses techniques (DRX, IR, Adsorption d'azote, UV-vis, MET) ont été employées pour la caractérisation du catalyseur nanoporeux.

Après une organo-fonctionnalisation avec de l'aminopropylsilane de la SBA-15 amorphe, les résultats ont démontré que le support présente une structure hexagonale bien ordonnée, comme le confirment les analyses DRX et UV-vis. Il est intéressant de noter que le matériau fonctionnalisé conserve la même structure que les silices pures, ce qui suggère que le processus de fonctionnalisation n'a pas d'impact sur la structure du matériau mésoporeux. L'analyse BET révèle une diminution significative de la surface spécifique du matériau fonctionnalisé, probablement en raison de l'obstruction partielle du matériau mésoporeux par des particules d'or. De plus, la caractérisation par UV-vis- et MET ont indiqué la dispersion réussie de nanoparticules d'or sur le support avec une taille moyenne de 3 nm.

Une partie essentielle de ce travail à résider sur l'évaluation des capacités catalytiques du matériau préparé. Premièrement, l'objectif a été de synthétiser des  $\beta$ -acétamido-cétones par une réaction multicomposants en « one pot » en utilisant un processus de catalyse hétérogène, en vue d'éliminer ainsi le besoin de certaines étapes de séparation des produits et évitant l'utilisation de catalyseurs homogènes souvent polluants qui nécessitent des conditions opératoires spécifiques. Suite à une recherche bibliographique, la synthèse  $\beta$ -acétamido-cétones a été réalisée en présence d'une variété de catalyseurs hétérogène et homogène. Toutefois, selon notre connaissance aucune étude n'a fait référence à l'application du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub> dans la synthèse des  $\beta$ -acétamido-cétones. Pour ce faire, notre méthodologie a été la suivante :

- Etude de la réaction de synthèse des  $\beta$ -acétamido-cétones en absence et en présence du catalyseur suivant la méthode décrite par Bhatia et al[185] utilisant une cétone éolisable, un aldéhyde aromatique et du chlorure d'acétyle ainsi que l'acétonitrile comme solvant.

- Optimisation des conditions en étudiant l'influence de différents paramètres (Température, temps de réaction, masse du catalyseur)
- Synthèses de différentes dérivées de  $\beta$ -acétamido-en présence du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Les résultats expérimentaux ont permis de conclure que la méthodologie adoptée a présenté plusieurs avantages tels que d'excellents rendements, une procédure simple, des temps de réaction courts. De même, en se basant sur la littérature nous avons suggéré un mécanisme de réaction en présence du catalyseur Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>.

Deuxièmement, est une partie traitant un problème de corrosion en employant le support SBA-15-NH<sub>2</sub> comme inhibiteur afin de réduire la dégradation des métaux en particulier la corrosion du cuivre. L'efficacité anticorrosive a été étudiée en utilisant la méthode gravimétrique, qui nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Pour cette étude, la sélection du milieu corrosif est basée sur les performances du matériau dans divers environnements acides, notamment HCl (1M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) et HNO<sub>3</sub> (1M). En conséquence, l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) est considéré comme le choix optimal comme milieu agressif pour cette expérience.
- Il a été observé que l'efficacité inhibitrice et la concentration partagent une relation proportionnelle. La concentration idéale pour une efficacité maximale est de 0,04 g/L d'inhibiteur, ce qui entraîne une efficacité remarquable de 99,26 % à une température de 293 K sur une durée équivalente à une heure d'immersion.
- À mesure que la température augmente, on constate une diminution notable de l'efficacité des mesures d'inhibition, révélant une diminution du bouclier protecteur contre la corrosion.
- Le comportement de cette substance repose sur l'absorption de molécules de composés organiques sur la surface métallique. Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation suggèrent que ce processus d'absorption est principalement de nature physique.

Lorsque l'inhibiteur est présent, les valeurs  $\Delta H_a$  et  $E_a$  sont élevées par rapport à la solution acide non inhibée, indiquant une nature endothermique du processus d'adsorption. Ceci est vrai pour l'adsorption de l'inhibiteur SBA-15-NH<sub>2</sub> à la surface du cuivre dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'isotherme de Langmuir est respectée de 0,5 M. Les paramètres thermodynamiques (enthalpie et énergie libre) présentent des valeurs

négligentes, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre est à la fois exothermique et spontanée.

En termes plus simples, la silice mésoporeuse fonctionnalisée avec de l'aminoprpylsilane offre une alternative réalisable aux inhibiteurs chimiques de corrosion, qui présentent généralement des risques pour l'environnement et l'humain.

Enfin, l'activité des catalyseurs synthétisés a été évaluée dans le domaine biologique. En effet l'activité antibactérienne et antioxydante des catalyseurs synthétisés a été étudiée, en premier sur quatre différentes souches (*Pseudomonas aeruginosa* CipA22, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 43300 et les résultats obtenus sont nuls cela peut être expliqué comme suit :

- Généralement utilisé comme support pour d'autres composés actifs, il convient de noter qu'à elle seule la silice mésoporeuse SBA-15 ne possède pas de propriétés antibactériennes notables.
- La modification des propriétés de surface du SBA-15 par l'introduction de groupes amines ( $\text{NH}_2$ ) n'entraîne pas automatiquement une activité antibactérienne. Il convient de noter que les amines seules ne possèdent pas de propriétés antibactériennes significatives.
- Les propriétés antibactériennes des nanoparticules d'or (Au) peuvent varier considérablement en fonction de facteurs tels que la taille, la concentration et la méthode d'incorporation dans le support. Il est crucial que les nanoparticules d'or soient correctement dispersées et présentes en concentration suffisante pour garantir un effet antibactérien marquant

Concernant la mise en œuvre du pouvoir antioxydant des échantillons testés (SBA-15, SBA-15- $\text{NH}_2$  et Au/SBA-15- $\text{NH}_2$ ). Selon les résultats, il a été démontré que les catalyseurs sont faible ou peu actifs en comparaison avec l'activité antioxydante de l'acide ascorbique.

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

1. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(27): p. 10834-10843.
2. Tanev, P.T., M. Chibwe, and T.J. Pinnavaia, *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. Nature, 1994. **368**(6469): p. 321- 323.
3. Inagaki, S., Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material; FSM-16, from a layered polysilicate*, in *Studies in Surface Science and Catalysis* 1994, Elsevier. p. 125-132.
4. Bagshaw, S.A., E. Prouzet, and T.J. Pinnavaia, *Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants*. Science, 1995. **269**(5228): p. 1242-1244.
5. Ryoo, R., et al., *Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(45): p. 17718-17721.
6. Yu, C., Y. Yu, and D. Zhao, *Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer*. Chemical Communications, 2000(7): p. 575-576.
7. Liu, Y., et al., *Synthesis and characterization of a novel microporous titanosilicate JLU-1*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(3): p. 665-670.
8. Jansen, J., et al., *A new templating method for three-dimensional mesopore networks*. Chemical Communications, 2001(8): p. 713-714.
9. Jammaer, J., et al., *Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(44): p. 8290- 8293.
10. Nandiyanto, A.B.D., et al., *Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(3): p. 447-453.
11. Zhao, D., et al., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. science, 1998. **279**(5350): p. 548-552.

12. Zhao, D., et al., *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(24): p. 6024-6036.
13. Shen, Y., et al., *Thiol functionalization of short channel SBA-15 through a safe, mild and facile method and application for the removal of mercury (II)*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(4): p. 5420-5433.
14. Maria Chong, A. and X. Zhao, *Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(46): p. 12650-12657.
15. Da'na, E. and A. Sayari, *Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: equilibrium properties*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(1): p. 445-453.
16. Srivastava, R., D. Srinivas, and P. Ratnasamy, *Sites for CO<sub>2</sub> activation over amine-functionalized mesoporous Ti (Al)-SBA-15 catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1-3): p. 314-326.
17. Chen, C.S., et al., *Formation of Cu nanoparticles in SBA-15 functionalized with carboxylic acid groups and their application in the water-gas shift reaction*. Acs Catalysis, 2013. **3**(4): p. 667-677.
18. Karimi, B. and A. Zamani, *SBA-15-functionalized palladium complex partially confined with ionic liquid: an efficient and reusable catalyst system for aqueous-phase Suzuki reaction*. Organic & biomolecular chemistry, 2012. **10**(23): p. 4531-4536.
19. Fiorilli, S., et al., *In situ infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-condensation route*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(35): p. 16725-16729.
20. Sanz, R., et al., *Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO<sub>2</sub> capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**: p. 309-317.
21. Anyanwu, J.-T., Y. Wang, and R.T. Yang, *SBA-15 functionalized with amines in the presence of water: Applications to CO<sub>2</sub> capture and natural gas desulfurization*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. **60**(17): p. 6277-6286.



22. Liou, T.-H., G.-W. Chen, and S. Yang, *Preparation of amino-functionalized mesoporous SBA-15 nanoparticles and the improved adsorption of tannic acid in wastewater*. *Nanomaterials*, 2022. **12**(5): p. 791.
23. Hachemaoui, M., et al., *CuNPs-loaded amines-functionalized-SBA-15 as effective catalysts for catalytic reduction of cationic and anionic dyes*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. **623**: p. 126729.
24. Habeche, F., et al., *Recent advances on the preparation and catalytic applications of metal complexes supported-mesoporous silica MCM-41*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. **30**(11): p. 4245-4268.
25. Roure, F., *Introduction*. *Annales des Mines - Réalités industrielles*, 2018. **vembre 2018**(4): p. 3-4.
26. Yazdian-Robati, R., et al., *Application of the catalytic activity of gold nanoparticles for development of optical aptasensors*. *Analytical Biochemistry*, 2021. **629**: p. 114307.
27. Haruta, M., et al., *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C*. *Chemistry letters*, 1987. **16**(2): p. 405-408.
28. Mashayekhi, N.A., M.C. Kung, and H.H. Kung, *Selective oxidation of hydrocarbons on supported Au catalysts*. *Catalysis Today*, 2014. **238**: p. 74-79.
29. Wang, W., et al., *Selective oxidation of methane to methanol over Au/H-MOR*. *Journal of the American Chemical Society*, 2023. **145**(23): p. 12928-12934.
30. Qi, G., et al., *Au-ZSM-5 catalyses the selective oxidation of CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>COOH using O<sub>2</sub>*. *Nature Catalysis*, 2022. **5**(1): p. 45-54.
31. Hong, F., et al., *Strong metal-support interaction boosting the catalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> in chemoselective hydrogenation*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021. **42**(9): p. 1530-1537.
32. Zhao, J., et al., *Heterogeneous gold catalysts for selective hydrogenation: from nanoparticles to atomically precise nanoclusters*. *Nanoscale*, 2019. **11**(24): p. 11429- 11436.
33. Torres, C.C., et al., *Gold catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-nanotubes for the selective hydrogenation of p-substituted nitrobenzenes*. *Molecular Catalysis*, 2018. **447**: p. 21-27.

34. Mohammadparast, F., et al., *C–C coupling reactions catalyzed by gold nanoparticles: evidence for substrate-mediated leaching of surface atoms using localized surface plasmon resonance spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019. **123**(18): p. 11539-11545.
35. Nijamudheen, A. and A. Datta, *Gold-catalyzed cross-coupling reactions: an overview of design strategies, mechanistic studies, and applications*. *Chemistry—A European Journal*, 2020. **26**(7): p. 1442-1487.
36. Li, G. and R. Jin, *Catalysis by gold nanoparticles: carbon-carbon coupling reactions*. *Nanotechnology Reviews*, 2013. **2**(5): p. 529-545.
37. Lee, J. and J. Schwank, *Infrared spectroscopic study of NO reduction by H<sub>2</sub> on supported gold catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1986. **102**(1): p. 207-215.
38. Oh, H.-S., et al., *Selective catalytic oxidation of CO: effect of chloride on supported Au catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2002. **210**(2): p. 375-386.
39. Cant, N.W. and W.K. Hall, *Catalytic oxidation. IV. Ethylene and propylene oxidation over gold*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971. **75**(19): p. 2914-2921.
40. Zhu, H., et al., *Low-temperature CO oxidation on Au/fumed SiO<sub>2</sub>-based catalysts prepared from Au (en) 2Cl<sub>3</sub> precursor*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **326**(1): p. 89-99.
41. Haruta, M., et al., *Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. *Journal of Catalysis*, 1993. **144**(1): p. 175-192.
42. Masoud, N., et al., *Thermal stability of oxide-supported gold nanoparticles*. *Gold Bulletin*, 2019. **52**: p. 105-114.
43. Sun, X., et al., *Gold nanoparticles supported on MgOx-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxide: an efficient catalyst for selective hydrogenation of acetylene*. *Applied Surface Science*, 2019. **487**: p. 625-633.
44. Verma, P., et al., *Synthesis of plasmonic gold nanoparticles supported on morphology-controlled TiO<sub>2</sub> for aerobic alcohol oxidation*. *Catalysis Today*, 2020. **352**: p. 255-261.
45. Wang, P., et al., *Synergistic effect between gold nanoparticles and Fe-doped  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> toward enhanced aerobic selective oxidation of ethanol*. *Catalysis Science & Technology*, 2020. **10**(13): p. 4332-4339.

46. Murayama, T. and M. Haruta, *Preparation of gold nanoparticles supported on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by deposition precipitation and deposition reduction methods and their catalytic activity for CO oxidation*. Chinese Journal of Catalysis, 2016. **37**(10): p. 1694-1701.
47. Compagnoni, M., et al., *Spectroscopic Investigation of Titania-Supported Gold Nanoparticles Prepared by a Modified Deposition/Precipitation Method for the Oxidation of CO*. ChemCatChem, 2016. **8**(12): p. 2136-2145.
48. Liu, H., et al., *Facile synthesis of Au nanoparticles embedded in an ultrathin hollow graphene nanoshell with robust catalytic performance*. Small, 2015. **11**(38): p. 5059-5064.
49. Leguizamon Aparicio, M.S., et al., *Propane and naphthalene oxidation over gold-Promoted cobalt catalysts supported on zirconia*. Catalysts, 2020. **10**(4): p. 387.
50. Dien, L.X., et al., *Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **241**: p. 539-547.
51. Hua, J., *Synthesis and characterization of gold nanoparticles (AuNPs) and ZnO decorated zirconia as a potential adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solution*. Journal of Molecular Structure, 2021. **1228**: p. 129482.
52. Qin, L., et al., *Gold nanoparticles-modified MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with synergistic catalysis for photo-Fenton degradation of tetracycline under neutral pH*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **414**: p. 125448.
53. Wolski, L., et al., *Influence of co-precipitation agent on the structure, texture and catalytic activity of Au-CeO<sub>2</sub> catalysts in low-temperature oxidation of benzyl alcohol*. Catalysts, 2021. **11**(5): p. 641.
54. Pestryakov, A., et al., *Formation of gold nanoparticles in zeolites*. International Journal of Modern Physics B, 2005. **19**(15n17): p. 2321-2326.
55. Riahi, G., et al., *Preparation, characterization and catalytic activity of gold-based nanoparticles on HY zeolites*. Catalysis Today, 2002. **72**(1-2): p. 115-121.
56. Legrand, J.-C., et al., *Application of a dihydrogen afterglow to the preparation of zeolite-supported metallic nanoparticles*. Catalysis Today, 2004. **89**(1-2): p. 177-182.

57. Kang, Y.-M. and B.-Z. Wan, *Preparation of gold in Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation*. Applied Catalysis A: General, 1995. **128**(1): p. 53-60.
58. Abdel-Fattah, T.M., et al., *Highly Uniform Self-Assembled Gold Nanoparticles over High Surface Area ZnO Nanorods as Catalysts*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2014. **3**(10): p. M61.
59. Chen, X., et al., *Synthesis of ZnO nanowires/Au nanoparticles hybrid by a facile one-pot method and their enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **783**: p. 503-512.
60. Ha, H., et al., *Catalytic CO oxidation over Au nanoparticles supported on CeO<sub>2</sub> nanocrystals: effect of the Au–CeO<sub>2</sub> interface*. Acs Catalysis, 2018. **8**(12): p. 11491-11501.
61. Darabdhara, G., et al., *Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: synthesis and application in diagnostics and therapeutics*. Advances in Colloid and Interface Science, 2019. **271**: p. 101991.
62. Zhang, F., S. Wang, and J. Liu, *Gold nanoparticles adsorb DNA and aptamer probes too strongly and a comparison with graphene oxide for biosensing*. Analytical chemistry, 2019. **91**(22): p. 14743-14750.
63. Mishra, A.K., et al., *Au nanoparticles modified CuO nanowire electrode based non-enzymatic glucose detection with improved linearity*. Scientific reports, 2020. **10**(1): p. 11451.
64. Liu, L., et al., *Metal-support synergy of supported gold nanoclusters in selective oxidation of alcohols*. Catalysts, 2020. **10**(1): p. 107.
65. Kotolevich, Y., et al., *Novel route of synthesis of ultra-small Au nanoparticles on SiO<sub>2</sub> supports*. Fuel, 2019. **236**: p. 589-597.
66. Chen, D., J. Shi, and H. Shen, *High-dispersed catalysts of core–shell structured Au@ SiO<sub>2</sub> for formaldehyde catalytic oxidation*. Chemical Engineering Journal, 2020. **385**: p. 123887.
67. Liu, S., et al., *Ultrastable Au nanoparticles on titania through an encapsulation strategy under oxidative atmosphere*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 5790.

68. Dodekatos, G., et al., *Glycerol Oxidation Using MgO-and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Gold and Gold–Palladium Nanoparticles Prepared in the Absence of Polymer Stabilizers*. ChemCatChem, 2018. **10**(6): p. 1351-1359.
69. He, Y., et al., *Size-dependent dynamic structures of supported gold nanoparticles in CO oxidation reaction condition*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018. **115**(30): p. 7700-7705.
70. Tanaka, S., et al., *Gold nanoparticles supported on mesoporous iron oxide for enhanced CO oxidation reaction*. Nanoscale, 2018. **10**(10): p. 4779-4785.
71. Frydendal, R., et al., *Operando investigation of Au-MnO<sub>x</sub> thin films with improved activity for the oxygen evolution reaction*. Electrochimica Acta, 2017. **230**: p. 22-28.
72. Paital, D., T. Bansal, and S. Khatua, *Photoelectrochemical water oxidation with plasmonic Au@ MnO<sub>x</sub> core–shell nanoparticles*. ACS Applied Nano Materials, 2022. **5**(8): p. 11932-11939.
73. Zheng, Y., et al., *Partial oxidation of propylene with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Au supported on ZrO<sub>2</sub> with different structural and surface properties*. Journal of Catalysis, 2021. **401**: p. 188- 199.
74. Ivanovskaya, M., et al., *Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO<sub>2</sub>*. Materials Chemistry and Physics, 2021. **258**: p. 123858.
75. Camposeco, R. and R. Zanella, *Activity boosting of gold nanoparticles supported on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructures for CO oxidation at low temperature*. Catalysis Today, 2022. **392**: p. 49-59.
76. Li, Z., et al., *Enhanced catalytic activity of Au-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith for low-temperature CO oxidation*. Catalysis Communications, 2019. **129**: p. 105729.
77. Pragathiswaran, C., et al., *TiO<sub>2</sub>@ ZnO nanocomposites decorated with gold nanoparticles: Synthesis, characterization and their antifungal, antibacterial, anti-inflammatory and anticancer activities*. Inorganic Chemistry Communications, 2020. **121**: p. 108210.
78. Yoo, S.M., et al., *Size-dependence of plasmonic Au nanoparticles in photocatalytic behavior of Au/TiO<sub>2</sub> and Au@ SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A: General, 2015. **499**: p. 47- 54.

79. Roselin, L.S., L.-M. Liao, and F.-W. Chang, *Gold Nanoparticles Supported on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MO<sub>x</sub> (M= Al, Zr, Zn) Composite oxides for partial oxidation of methanol*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017. **17**(4): p. 2796-2803.
80. Estrada, M., et al., *Aerobic oxidation of benzyl alcohol in methanol solutions over Au nanoparticles: Mg (OH)<sub>2</sub> vs MgO as the support*. Applied Catalysis A: General, 2014. **473**: p. 96-103.
81. Kim, S.-I., P. Thiyagarajan, and J.-H. Jang, *Great improvement in pseudocapacitor properties of nickel hydroxide via simple gold deposition*. Nanoscale, 2014. **6**(20): p. 11646-11652.
82. Zhang, Y., et al., *Facile preparation of gold nanoparticles anchored on layered yttrium hydroxide by electrochemical methods for enhanced sensing of hydroquinone and catechol*. Materials Chemistry and Physics, 2024. **311**: p. 128526.
83. Mielby, J., et al., *Oxidation of bioethanol using zeolite-encapsulated gold nanoparticles*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(46): p. 12721-12724.
84. Zhang, X., X. Ke, and H. Zhu, *Zeolite-Supported Gold Nanoparticles for Selective Photooxidation of Aromatic Alcohols under Visible-Light Irradiation*. Chemistry–A European Journal, 2012. **18**(26): p. 8048-8056.
85. Sanada, T., et al., *Fabrication and catalytic activity of thermally stable gold nanoparticles on ultrastable Y (USY) Zeolites*. Catalysts, 2013. **3**(3): p. 599-613.
86. He, J., et al., *Strategy to improve gold nanoparticles loading efficiency on defect-free high silica ZSM-5 zeolite for the reduction of nitrophenols*. Chemosphere, 2020. **256**: p. 127083.
87. Walkowiak, A., L. Wolski, and M. Ziolk, *Lights and shadows of gold introduction into Beta zeolite*. Molecules, 2020. **25**(24): p. 5781.
88. Eom, E., et al., *Confining Gold Nanoparticles in Preformed Zeolites by Post-Synthetic Modification Enhances Stability and Catalytic Reactivity and Selectivity*. JACS Au, 2022. **2**(10): p. 2327-2338.
89. de Almeida, J.C., et al., *Influence of gold nanostructures incorporated into sodium montmorillonite clay based on LbL films for detection of metal traces ions*. Applied Surface Science, 2020. **507**: p. 144972.

90. Rastogi, P.K., et al., *Synthesis and characterization of gold nanoparticles incorporated bentonite clay for electrocatalytic sensing of arsenic (III)*. Journal of Chemical Sciences, 2016. **128**: p. 349-356.
91. Álvarez, A., et al., *Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size*. Applied clay science, 2012. **69**: p. 22-29.
92. Kaboudin, B., H. Khanmohammadi, and F. Kazemi, *Polymer supported gold nanoparticles: synthesis and characterization of functionalized polystyrene-supported gold nanoparticles and their application in catalytic oxidation of alcohols in water*. Applied Surface Science, 2017. **425**: p. 400-406.
93. Sulaman, M., et al., *Interlayer of PMMA doped with Au nanoparticles for high-performance tandem photodetectors: A solution to suppress dark current and maintain high photocurrent*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(23): p. 26153-26160.
94. Rodríguez Molina, H., et al., *Carbon supported gold nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Frontiers in chemistry, 2019. **7**: p. 548.
95. Wang, L., et al., *Porous carbon-supported gold nanoparticles for oxygen reduction reaction: effects of nanoparticle size*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(32): p. 20635-20641.
96. Qi, P., et al., *Catalysis and reactivation of ordered mesoporous carbon-supported gold nanoparticles for the base-free oxidation of glucose to gluconic acid*. Acs Catalysis, 2015. **5**(4): p. 2659-2670.
97. Padayachee, D., et al., *Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles*. Electrochimica Acta, 2014. **120**: p. 398-407.
98. Kumar, A., et al., *Vapor phase oxidation of benzyl alcohol over nano Au/SBA-15 catalysts: effect of preparation methods*. Catalysis Letters, 2016. **146**: p. 35-46.
99. Selvakannan, P., et al., *High surface area Au–SBA-15 and Au–MCM-41 materials synthesis: Tryptophan amino acid mediated confinement of gold nanostructures within the mesoporous silica pore walls*. Journal of colloid and interface science, 2013. **394**: p. 475-484.
100. Che, S., et al., *Control of crystal morphology of SBA-1 mesoporous silica*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(7): p. 2237-2239.

101. Hunter, H.M., et al., *Particle morphology and microstructure in the mesoporous silicate SBA-2*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(1): p. 20-23.
102. Chen, F., et al., *Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **75**(3): p. 231-235.
103. Sakamoto, Y., et al., *Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(12): p. 3118-3123.
104. Van Der Voort, P., M. Benjelloun, and E.F. Vansant, *Rationalization of the synthesis of SBA-16: controlling the micro-and mesoporosity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(35): p. 9027-9032.
105. Hartmann, M. and A. Vinu, *Mechanical stability and porosity analysis of large-pore SBA-15 mesoporous molecular sieves by mercury porosimetry and organics adsorption*. Langmuir, 2002. **18**(21): p. 8010-8016.
106. Jin, M., Z. Guo, and Z. Lv, *Immobilization of tungsten chelate complexes on functionalized mesoporous silica SBA-15 as heterogeneous catalysts for oxidation of cyclopentene*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(9): p. 6853-6866.
107. Aboelfetoh, E.F., M.E.Z. Elabedien, and E.-Z.M. Ebeid, *Effective treatment of industrial wastewater applying SBA-15 mesoporous silica modified with graphene oxide and hematite nanoparticles*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104817.
108. Huang, P., M. Liu, and Q.-I. Chang, *MoO<sub>3</sub>/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020. **48**(9): p. 1079-1086.
109. Hu, N., et al., *Near-room temperature transesterification over bifunctional Cu<sub>2</sub>O-Bs/SBA-15 catalyst for biodiesel production*. Renewable Energy, 2021. **170**: p. 1-11.
110. Albayati, T.M., I.K. Salih, and H.F. Alazzawi, *Synthesis and characterization of a modified surface of SBA-15 mesoporous silica for a chloramphenicol drug delivery system*. Heliyon, 2019. **5**(10): p. e02539.



111. Bhange, P., et al., *Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2011. **400**(1-2): p. 176- 184.
112. Yan, H., et al., *Activity assessment of direct synthesized Fe-SBA-15 for catalytic ozonation of oxalic acid*. Separation and Purification Technology, 2016. **159**: p. 1-6.
113. Devi, P., U. Das, and A.K. Dalai, *Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2018. **346**: p. 477-488.
114. Soni, Y., et al., *One pot ligand exchange method for a highly stable Au-SBA-15 catalyst and its room temperature CO oxidation*. Chemical Communications, 2018. **54**(87): p. 12412-12415.
115. Chen, H., et al., *Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 434-442.
116. Calzada, L.A., et al., *TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue*. Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **285**: p. 247-258.
117. Bibak, F. and G. Moradi, *Oxidative desulfurization of model oil and oil cuts with MoO<sub>3</sub>/SBA-15: experimental design and optimization by Box-Behnken method*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2020. **131**: p. 935-951.
118. Wan, M.M., et al., *Multiple functionalization of SBA-15 mesoporous silica in one-pot: fabricating an aluminum-containing plugged composite for sustained heparin release*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(32): p. 3897-3905.
119. Luz Jr, G.E., et al., *Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(4): p. 1117-1122.
120. Li, R., H. Song, and J. Chen, *Propylsulfonic acid functionalized SBA-15 mesoporous silica as efficient catalysts for the acetalization of glycerol*. Catalysts, 2018. **8**(8): p. 297.
121. Hakiki, A., et al., *Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 functionalized by mono-, di-, and tri-amine and its catalytic behavior towards Michael addition*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **212**: p. 415-425.

122. Melero, J.A., R. van Grieken, and G. Morales, *Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials*. Chemical reviews, 2006. **106**(9): p. 3790-3812.
123. Cao, Y., et al., *Urea-functionalized SBA-15 hybrids: Post-grafting synthesis, high-performance organophosphorus sensing and their response mechanism*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **273**: p. 1162-1169.
124. Motos-Pérez, B., et al., *Imidazolium-functionalized SBA-15 type silica: efficient organocatalysts for Henry and cycloaddition reactions*. Applied Organometallic Chemistry, 2013. **27**(5): p. 290-299.
125. Hafezian, S.M., et al., *Amine and thiol functionalization of SBA-15 nanoparticles for highly efficient adsorption of sulforaphane*. Advanced Powder Technology, 2021. **32**(3): p. 779-790.
126. Yadav, R., et al., *Recent Advances in the Preparation and Applications of Organo-functionalized Porous Materials*. Chemistry—An Asian Journal, 2020. **15**(17): p. 2588-2621.
127. Asefa, T. and Z. Tao, *Mesoporous silica and organosilica materials—Review of their synthesis and organic functionalization*. Canadian Journal of Chemistry, 2012. **90**(12): p. 1015-1031.
128. Cheah, W.-K., Y.-L. Sim, and F.-Y. Yeoh, *Amine-functionalized mesoporous silica for urea adsorption*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **175**: p. 151-157.
129. Aghayan, H., et al., *Tungsten substituted molybdophosphoric acid loaded on various types of mesoporous silica SBA-15 for application of thorium ion adsorption*. Journal of Nuclear Materials, 2017. **496**: p. 207-214.
130. Xue, G., et al., *Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption*. Applied Surface Science, 2017. **402**: p. 53-60.
131. Lachowicz, J.I., et al., *Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on SBA-15 mesoporous silica functionalized with triethylenetetramine chelating agent*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(4): p. 103205.
132. Wu, H., et al., *Functionalization of SBA-15 mesoporous materials with 2-acetylthiophene for adsorption of Cr (III) ions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2020. **292**: p. 109754.

133. Liu, X., et al., *Synthesis and characterization of sulfonic acid-functionalized SBA-15 for adsorption of biomolecules*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. **142**(2-3): p. 614-620.
134. Choi, J.-W., et al., *Adsorption of phosphate by amino-functionalized and co-condensed SBA-15*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012. **223**(5): p. 2551-2562.
135. Xie, W., X. Yang, and M. Fan, *Novel solid base catalyst for biodiesel production: Mesoporous SBA-15 silica immobilized with 1, 3-dicyclohexyl-2-octylguanidine*. *Renewable Energy*, 2015. **80**: p. 230-237.
136. Melero, J.A., et al., *Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **161**(3): p. 323-331.
137. Usai, E.M., et al., *Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: Microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. **179**: p. 54-62.
138. Hwang, D.H., et al., *Surface functionalization of SBA-15 particles for ibuprofen delivery*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2010. **27**(4): p. 1087-1092.
139. Sevimli, F. and A. Yilmaz, *Surface functionalization of SBA-15 particles for amoxicillin delivery*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **158**: p. 281-291.
140. Szewczyk, A. and M. Prokopowicz, *Amino-modified mesoporous silica SBA-15 as bifunctional drug delivery system for cefazolin: Release profile and mineralization potential*. *Materials Letters*, 2018. **227**: p. 136-140.
141. Dindar, M.H., M.R. Yaftian, and S. Rostamnia, *Potential of functionalized SBA-15 mesoporous materials for decontamination of water solutions from Cr (VI), As (V) and Hg (II) ions*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. **3**(2): p. 986-995.
142. Zhang, Y., et al., *Synthesis of pyridyl Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solution*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020. **94**(3): p. 658-670.
143. Betiha, M.A., et al., *Polyvinylpyrrolidone-Aminopropyl-SBA-15 schiff Base hybrid for efficient removal of divalent heavy metal cations from wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. **397**: p. 122675.

144. Amini, M., et al., *Effect of Piperazine Functionalization of Mesoporous Silica Type SBA-15 on the Loading Efficiency of 2-Mercaptobenzothiazole Corrosion Inhibitor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**(8): p. 3394-3404.
145. Zhang, J., et al., *Molybdenum (VI) complex with a tridentate Schiff base ligand immobilized on SBA-15 as effective catalysts in epoxidation of alkenes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **206**: p. 161-169.
146. Jeenpadiphat, S., et al., *Propylsulfonic acid functionalized mesoporous silica catalysts for esterification of fatty acids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **410**: p. 253-259.
147. Lazar, A., C.P. Vinod, and A.P. Singh, *A simple, phosphine free, reusable Pd (II)-2, 2'-dihydroxybenzophenone-SBA-15 catalyst for arylation and hydrogenation reactions of alkenes*. New Journal of Chemistry, 2016. **40**(3): p. 2423-2432.
148. Pathak, A. and A. Singh, *Synthesis and characterization of D-2PA-Pd (II)@ SBA-15 catalyst via "click chemistry": highly active catalyst for Suzuki coupling reactions*. Journal of Porous Materials, 2017. **24**(2): p. 327-340.
149. Ansari, A., et al., *Quinine Thiourea Immobilized on SBA-15 as an Efficient Recyclable Catalyst for Asymmetric Strecker Reaction of Isatin N-protected Ketimines*. ChemistrySelect, 2017. **2**(35): p. 11912-11917.
150. Palai, Y.N., et al., *Cerium ions grafted on functionalized mesoporous SBA-15 molecular sieves: preparation and its catalytic activity on p-cresol oxidation*. Catalysis Letters, 2018. **148**(1): p. 465-473.
151. Lazar, A., et al., *Ru (II)-functionalized SBA-15 as highly chemoselective, acid free and sustainable heterogeneous catalyst for acetalization of aldehydes and ketones*. Catalysis Communications, 2018. **104**: p. 62-66.
152. Wang, L., et al., *High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by sulfonic acid functionalized SBA-15 catalyst*. Composites Part B: Engineering, 2019. **156**: p. 88-94.
153. Narani, A., et al., *Pd-Nanoparticles immobilized organo-functionalized SBA-15: An efficient heterogeneous catalyst for selective hydrogenation of CC double bonds of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds*. Molecular Catalysis, 2020. **497**: p. 111200.

154. Hemmati, S., et al., *Anchoring Mn (IV) in multi pyridine modified mesoporous silica SBA- 15: An efficient nanocatalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides*. Polyhedron, 2020. **179**: p. 114359.
155. Appaturi, J.N., et al., *Highly efficient green mesostructured urea functionalized on SBA-15 catalysts for selective synthesis of benzlidenmalononitrile*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **256**: p. 67-74.
156. Xue, Z., et al., *Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by sulfonic acid-functionalized mesoporous SBA-15*. RSC advances, 2017. **7**(33): p. 20300-20308.
157. Anjali, K., et al., *Zinc-tetraphenylporphyrin grafted on functionalised mesoporous SBA-15: synthesis and utilisation for nitroaldol condensation*. Journal of Porous Materials, 2020. **27**: p. 1191-1201.
158. Islam, M.M., et al., *Chiral Cr (III)-salen complex embedded over sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 material as an efficient catalyst for the asymmetric Henry reaction*. Molecular Catalysis, 2019. **475**: p. 110489.
159. Zhang, M., et al., *Triethanolamine-modified mesoporous SBA-15: facile one-pot synthesis and its catalytic application for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides under mild conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **274**: p. 363-372.
160. Pečar, D. and A. Goršek, *Synthesis and characterization of sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15: application in esterification reaction*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019. **128**(2): p. 991-1003.
161. Crisci, A.J., et al., *Acid-functionalized SBA-15-type silica catalysts for carbohydrate dehydration*. Acs Catalysis, 2011. **1**(7): p. 719-728.
162. Shi, X., et al., *Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous Sba-15 materials*. Energies, 2011. **4**(4): p. 669-684.
163. Guo, X., et al., *Selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous SBA-15-SO<sub>3</sub>H in ionic liquid BmimCl*. Carbohydrate research, 2012. **351**: p. 35-41.
164. Mahdavi, V. and M. Mardani, *Mn (Salen) Cl complexes immobilized on SBA-15 functionalized with amine as an efficient, selective and recyclable catalyst for benzyl*

- alcohol oxidation by TBHP: the effects of Mn loading and reaction conditions*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **41**(11): p. 8907-8927.
165. Wang, Z., et al., *PdAu bimetallic nanoparticles anchored on amine-modified mesoporous ZrSBA-15 for dehydrogenation of formic acid under ambient conditions*. Catalysis Science & Technology, 2017. **7**(11): p. 2213-2220.
166. Liu, M., et al., *AuPd bimetal immobilized on amine-functionalized SBA-15 for hydrogen generation from formic acid: The effect of the ratio of toluene to DMF*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(4): p. 879-891.
167. Pourhassan, F., R. Khalifeh, and H. Eshghi, *Well dispersed gold nanoparticles into the multi amine functionalized SBA-15 for green chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under solvent free conditions*. Fuel, 2021. **287**: p. 119567.
168. Wisniewska, J., I. Sobczak, and M. Ziolek, *Gold based on SBA-15 supports—Promising catalysts in base-free glucose oxidation*. Chemical Engineering Journal, 2021. **413**: p. 127548.
169. Didó, C.A., et al., *Small gold nanoparticles with narrow size distribution achieved in SBA-15 pores by using ionic silsesquioxane instead of thiol group as stabilizer and adhesion agent*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **270**: p. 48-56.
170. Logunov, S., et al., *Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(19): p. 3713-3719.
171. Wang, C., et al., *Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH<sub>2</sub> with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot reactions*. Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 6846-6852.
172. Li, H., et al., *Pd nanoparticles supported on amine-functionalized SBA-15 for the selective hydrogenation of phenol*. Molecular Catalysis, 2021. **504**: p. 111493.
173. Strecker, A., *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1850. **75**(1): p. 27-45.
174. Casimir, J.R., et al., *First application of the Dakin-West reaction to fmoc chemistry: Synthesis of the ketomethylene tripeptide fmoc-N $\alpha$ -Asp (tBu)-(R, S Tyr (tBu)  $\Psi$  (CO-CH<sub>2</sub>) Gly-OH*. Tetrahedron Letters, 1995. **36**(27): p. 4797-4800.

175. Godfrey, A.G., et al., *Application of the Dakin–West reaction for the synthesis of oxazole-containing dual PPAR $\alpha/\gamma$  agonists*. The Journal of organic chemistry, 2003. **68**(7): p. 2623-2632.
176. Dähn, U., et al., *Stoffwechselprodukte von mikroorganismen. 154. Mitteilung. Nikkomycin, ein neuer hemmstoff der chitinsynthese bei pilzen*. Archives of Microbiology, 1976. **107**(2): p. 143-160.
177. Ashok, K., et al., *Reduction in post-prandial hyperglycemic excursion through  $\alpha$ -glucosidase inhibition by  $\beta$ -acetamido carbonyl compounds [J]*. Bioorg. Med. Chem. Lett, 2008. **18**: p. 4130-4132.
178. Zhang, X.-h., et al., *Synthesis and antidiabetic activity of  $\beta$ -acetamido ketones*. Acta Pharmaceutica Sinica B, 2011. **1**(2): p. 100-105.
179. Dhamak, R.S., D.M. Nagrik, and S.S. Patil, *The Antimicrobial Study of  $\beta$ -Acetamido Ketones in Combination with Codeine as a Supplementary Drug*.
180. Mao, H., J. Wan, and Y. Pan, *Facile and diastereoselective synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones and keto esters via direct Mannich-type reaction*. Tetrahedron, 2009. **65**(5): p. 1026-1032.
181. Dallemagne, P., et al., *Cyclisation de l'acide amino-3 (thienyl-3)-3 propionique en aminocyclopentathiophenes*. Tetrahedron Letters, 1986. **27**(23): p. 2607-2610.
182. Jeffs, P.W., R. Redfearn, and J. Wolfram, *Total syntheses of (.+.)-mesembrine, (.+.)-joubertinamine, and (.+.)-N-demethylmesembrenone*. The Journal of organic chemistry, 1983. **48**(21): p. 3861-3863.
183. Paleo, M.R., D. Domínguez, and L. Castedo, *A new synthesis of 4-aryl-2-benzazepine-1, 5-diones*. Tetrahedron Letters, 1993. **34**(14): p. 2369-2370.
184. Buchanan, G., *The Dakin–West reaction*. Chemical Society Reviews, 1988. **17**: p. 91-109.
185. MadhavaáReddy, M., *Cobalt-catalysed three-component coupling involving ketones or ketoesters, aldehydes and acetonitrile: a novel one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994(6): p. 713-714.

186. Bahulayan, D., S.K. Das, and J. Iqbal, *Montmorillonite K10 clay: an efficient catalyst for the one-pot stereoselective synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. *The Journal of organic chemistry*, 2003. **68**(14): p. 5735-5738.
187. Ghosh, R., et al., *ZrOCl<sub>2</sub>• 8H<sub>2</sub>O-Catalyzed One-Pot Multicomponent Synthesis of  $\beta'$ -Acetamido- $\beta$ -dicarbonyl Compounds with Special Reference to pref-Selective  $\beta'$ -Acetamido- $\beta$ -ketoesters*. *Synthetic Communications*<sup>®</sup>, 2008. **38**(12): p. 1958-1971.
188. Rao, I.N., et al., *Cobalt-catalyzed one-pot three-component coupling route to  $\beta$ -acetamido carbonyl compounds: A general synthetic protocol for  $\gamma$ -lactams*. *The Journal of organic chemistry*, 2003. **68**(10): p. 4079-4082.
189. Ghosh, R., S. Maiti, and A. Chakraborty, *One-pot multicomponent synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones based on BiCl<sub>3</sub> generated in situ from the precatalyst BiOCl and acetyl chloride*. *Synlett*, 2005. **2005**(01): p. 115-118.
190. Khodaei, M.M., A.R. Khosropour, and P. Fattahpour, *A modified procedure for the Dakin–West reaction: an efficient and convenient method for a one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones using silica sulfuric acid as catalyst*. *Tetrahedron Letters*, 2005. **46**(12): p. 2105-2108.
191. Anary-Abbasinejad, M. and A. Saidipoor, *One-Pot, Four-Component Reaction of Aryl Aldehydes, Aryl Ketones, Phosphorus Trichloride, and Acetonitrile Catalyzed by Acetyl Chloride: Synthesis of  $\beta$ -Acetamido Ketones*. *Synthetic Communications*, 2008. **38**(3): p. 354-360.
192. Maghsoodlou, M.T., et al., *Zinc oxide as an economical and efficient catalyst for the one-pot preparation of  $\beta$ -acetamido ketones via a four-component condensation reaction*. *Tetrahedron Letters*, 2007. **48**(10): p. 1729-1734.
193. Das, B., et al., *Iodine as an efficient catalyst for one-pot multicomponent synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. *Synlett*, 2006. **2006**(11): p. 1756-1758.
194. Khan, A.T., T. Parvin, and L.H. Choudhury, *Iron (III) chloride-catalyzed convenient one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido carbonyl compounds*. *Tetrahedron*, 2007. **63**(25): p. 5593-5601.
195. Khan, A.T., et al., *CeCl<sub>3</sub>· 7H<sub>2</sub>O: an efficient and reusable catalyst for the preparation of  $\beta$ -acetamido carbonyl compounds by multi-component reactions (MCRs)*. *Tetrahedron Letters*, 2006. **47**(46): p. 8137-8141.



196. Mirjalili, B.B.F., et al., *SnCl<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>: An Efficient Heterogeneous Alternative for One-Pot Synthesis of β-Acetamidoketones*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2009. **56**(2): p. 386-391.
197. Hassankhani, A., et al., *NaHSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O as an efficient and eco-friendly catalyst for the one-pot multicomponent synthesis of β-acetamido ketones under mild and heterogeneous conditions*. Arkivoc, 2008. **2**: p. 134-140.
198. Momeni, A.R. and M. Sadeghi, *Zr (HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and Mg (HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as mild and efficient catalysts for the one-pot multicomponent synthesis of β-acetamido carbonyl compounds*. Applied Catalysis A: General, 2009. **357**(1): p. 100-105.
199. Nasr-Esfahani, M., M. Montazerzohori, and T. Gholampour, *Silica Supported Perchloric Acid: A Convenient and Environmentally Friendly Catalyst for the One-pot Multicomponent Synthesis of β-Acetamido Ketones*. Chinese Journal of Chemistry, 2011. **29**(1): p. 123-130.
200. Tayebee, R. and S. Tizabi, *One-pot four-component dakin-west synthesis of β-acetamido ketones catalyzed by a vanadium-substituted heteropolyacid*. Chinese Journal of Catalysis, 2012. **33**(4-6): p. 923-932.
201. Pandit, R.P. and Y.R. Lee, *Efficient Synthesis of β-Acetamido Ketones by Silver (I) Triflate-Catalyzed Multicomponent Reactions*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012. **33**(11): p. 3559-3564.
202. Ren Zhenghong, L.S., Zhang Xinghua, Fan Li, Zhou Guangming, Yang Dacheng, *One-Pot Synthesis of *N*-[3-(4-Methylphenyl)-3-oxo-1-arylpropyl]acetamides Employing Trifluoroacetic Acid as an Efficient Catalyst*. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2013. **33**(05): p. 1047-1056.
203. Singh, N., S.K. Singh, and K.N. Singh, *An efficient-proline catalyzed four-component synthesis of β-acetamido ketones and esters*. 2013.
204. Babamoradi, J., et al., *Catalytic application of a novel melamine–naphthalene-1, 3-disulfonic acid metal–organic framework in the synthesis of β-acetamido ketones*. New Journal of Chemistry, 2022. **46**(48): p. 23394-23403.
205. Shinu, V., et al., *An efficient green MCR protocol for the stereoselective synthesis of β-acetamido ketones catalyzed by Selectfluor™*. Tetrahedron Letters, 2009. **50**(34): p. 4838-4843.

206. Behbahani, F.K., N. Doragi, and M.M. Heravi, *CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O: A Novel, Green, Reusable, and Environmentally Friendly Catalyst for the One-Pot, Four-Component Synthesis of β-Acetamido Carbonyl Compounds*. Synthetic Communications, 2012. **42**(5): p. 705-713.
207. Pandey, G., et al., *Synthesis of Mannich type products via a three-component coupling reaction*. Tetrahedron Letters, 2005. **46**(12): p. 2137-2140.
208. Rafiee, E., et al., *The silica supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (a heteropoly acid) as an efficient and reusable catalyst for a one-pot synthesis of β-acetamido ketones by Dakin–West reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **242**(1-2): p. 129-134.
209. Tiwari, A.K., et al., *Reduction in post-prandial hyperglycemic excursion through α-glucosidase inhibition by β-acetamido carbonyl compounds*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2008. **18**(14): p. 4130-4132.
210. Sonawale, M.C., *FERROUS SULPHATE AS GREEN CATALYST ONE POT SYNTHESIS OF HETEROCYCLES*. 2020.
211. Chibane, A.Z., et al., *Green one-pot multicomponent synthesis, biological evaluation and theoretical investigations of some novel β-acetamido ketone derivatives as potent cholinesterase inhibitors*. Tetrahedron, 2020. **76**(25): p. 131260.
212. Tayebee, R. and A. Pejhan, *Studying catalytic activity of ternary mixed-metal Keggin H<sub>7</sub>SiV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub> as a versatile acid catalyst for the synthesis of β-acetamido ketones*. Applied Organometallic Chemistry, 2020. **34**(2): p. e5350.
213. Das, B. and K.R. Reddy, *Facile One-Pot Multicomponent Synthesis of β-Acetamido Ketones with Amberlyst-15 as Heterogeneous Catalyst*. Helvetica Chimica Acta, 2006. **89**(12): p. 3109-3111.
214. Khojastehnezhad, A., F. Moeinpour, and A. Javid, *NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-PPA nanoparticle: A green nanocatalyst for the synthesis of β-acetamido ketones*. Polycyclic Aromatic Compounds, 2017.
215. Ghorbani-Choghamarani, A. and P. Zamani, *Supported L-pyrrolidine-2-carboxylic acid-4-hydrogen sulphate on silica gel as an economical and efficient catalyst for the one-pot preparation of for the one-pot preparation of β-acetamido ketones via a four-component condensation reaction*. Journal of Chemical Sciences, 2014. **126**: p. 103-109.

216. Boroujeni, K.P., S. Taheri, and G. Seyfipour, *Poly (4-vinylpyridine)-supported dual acidic ionic liquid: A novel heterogeneous catalyst for the synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2014. **44**(1): p. 84-88.
217. Darandale, S.N., et al., *Efficient synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones using  $BF_3/Et_2O$ : a fertile approach toward avoiding usage of acetyl chloride*. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2012. **5**(4): p. 643-648.
218. Nabid, M.R. and S.J.T. Rezaei, *Polyaniline-supported acid as an efficient and reusable catalyst for a one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones via a four-component condensation reaction*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **366**(1): p. 108-113.
219. Bahrami, K., M.M. Khodaei, and P. Fattahpour, *SBA-15-Pr-SO<sub>3</sub>H: An efficient, environment friendly and recyclable heterogeneous nanoreactor catalyst for the one-pot multicomponent synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. *Journal of Chemical Sciences*, 2015. **127**: p. 167-172.
220. Heravi, M.M., et al., *Green and novel protocol for one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido carbonyl compounds using Mn (bpd)  $2Cl_2/MCM-41$  catalyst*. *Synthetic Communications®*, 2010. **40**(8): p. 1180-1186.
221. Heravi, M.M., et al., *KAl (SO<sub>4</sub>)  $2.12 H_2O$  or  $KHSO_4$ : Efficient and Inexpensive Catalysts for the One-Pot Synthesis of  $\beta$ -Acetamido Ketones by Dakin–West Reaction*. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2012. **42**(2): p. 178- 182.
222. Zare, A., et al., *Ionic liquid triethylamine-bonded sulfonic acid {[Et<sub>3</sub>N–SO<sub>3</sub>H] Cl} as a novel, highly efficient and homogeneous catalyst for the synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones, 1, 8-dioxo-octahydroxanthenes and 14-aryl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes*. *Journal of Molecular Liquids*, 2012. **167**: p. 69-77.
223. Mirjalili, B.B.F. and A. Akbari, *Nano-TiO<sub>2</sub>: an Eco-friendly and Re-usable Catalyst for the One-pot Synthesis of  $\beta$ -Acetamido Ketones*. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2009. **64**(3): p. 347-350.
224. Heravi, M.M., et al., *Sulfamic acid as a cost-effective catalyst instead of metal-containing acids for the one-pot synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007. **276**(1-2): p. 226-229.

225. Mirjalili, B., et al., *Zr (HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>: An effective heterogeneous alternative for one-pot synthesis of β-acetamido ketones*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2010. **7**: p. 95-99.
226. Khazaei, A., et al., *Nano-sphere silica sulfuric acid: novel and efficient catalyst in the one-pot multi-component synthesis*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2013. **10**: p. 1297-1301.
227. Zolfigol, M.A., et al., *Solid-supported sulfonic acid-containing catalysts efficiently promoted one-pot multi-component synthesis of β-acetamido carbonyl compounds*. Journal of Chemical Sciences, 2012. **124**: p. 501-508.
228. Heravi, M.M., et al., *Fe (ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O: a mild and efficient catalyst for one-pot three component synthesis of β-acetamido carbonyl compounds under solvent-free conditions*. Molecular diversity, 2009. **13**: p. 375-378.
229. Bhat, R.P., et al., *A simpler and greener protocol for the preparation of β-acetyl amino ketones by a one-pot reaction of aryl aldehydes, enolisable ketones, acetyl chloride and acetonitrile in the presence of zeolite Hβ as a reusable catalyst*. Tetrahedron Letters, 2005. **46**(28): p. 4801-4803.
230. Berrichi, A., et al., *Supported nano gold catalyzed three-component coupling reactions of amines, dichloromethane and terminal alkynes (AHA)*. Tetrahedron Letters, 2015. **56**(11): p. 1302-1306.
231. Crundwell, F., *The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(15): p. 2707-2714.
232. Sanyal, B., *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review*. Progress in Organic Coatings, 1981. **9**(2): p. 165-236.
233. El Ibrahimy, B., et al., *Theoretical evaluation of some α-amino acids for corrosion inhibition of copper in acidic medium: DFT calculations, Monte Carlo simulations and QSPR studies*. Journal of king Saud university-science, 2020. **32**(1): p. 163-171.
234. Stupnišek-Lisac, E., A.L. Božić, and I. Cafuk, *Low-toxicity copper corrosion inhibitors*. Corrosion, 1998. **54**(9): p. 713-720.

235. Vishnudevan, M. and K. Thangavel, *A comparative study of inorganic versus organic corrosion inhibitors for mitigation of steel in chloride contaminated alkaline solution*. 2007.
236. Li, S., et al., *Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions*. *Corrosion Science*, 1999. **41**(9): p. 1769-1782.
237. Muñoz, A.I., et al., *Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper–nickels in aqueous lithium bromide solution*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(4): p. 957-966.
238. Vukasovich, M. and J. Farr, *Molybdate in corrosion inhibition—A review*. *Polyhedron*, 1986. **5**(1-2): p. 551-559.
239. Mustafa, C. and S. Shahinoor Islam Dulal, *Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water*. *Corrosion*, 1996. **52**(1): p. 16-22.
240. Verma, C., et al., *Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: electrochemical, surface and quantum chemical investigation*. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **209**: p. 306-319.
241. Kermannezhad, K., et al., *Application of amine-functionalized MCM-41 as pH-sensitive nano container for controlled release of 2-mercaptobenzoxazole corrosion inhibitor*. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **306**: p. 849-857.
242. Gutiérrez-Díaz, J.L., et al., *Steel protection of two composite coatings: Polythiophene with ash or MCM-41 particles containing iron (III) nitrate as inhibitor in chloride media*. *Progress in Organic Coatings*, 2016. **95**: p. 127-135.
243. Zakaria, M.B., M.A. Elmorsi, and E.-Z.M. Ebied, *Corrosion inhibition of 304 stainless steel, copper and nickel metals using mesoporous silicate (MCM-41) and 2, 5-distyrylpyrazine photopolymer*. *ECS Transactions*, 2011. **33**(16): p. 227.
244. Wang, N., et al., *Investigation on anticorrosion performance of polyaniline-mesoporous MCM-41 composites in new water-based epoxy coating*. *Materials and Corrosion*, 2014. **65**(10): p. 968-976.
245. Bahrami, Z., et al., *Piperazine and its carboxylic acid derivatives-functionalized mesoporous silica as nanocarriers for gemcitabine: adsorption and release study*. *Materials Science and Engineering: C*, 2015. **49**: p. 66-74.

246. Haque, J., et al., *Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl) thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **225**: p. 848-855.
247. Xu, Y., et al., *Experimental and theoretical investigations of some pyrazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on copper in sulfuric acid solution*. Applied Surface Science, 2018. **459**: p. 612-620.
248. Bozorg, M., et al., *Myrtus communis as green inhibitor of copper corrosion in sulfuric acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(11): p. 4295-4303.
249. Tan, B., et al., *Insight into the corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via two environmentally friendly food spices: Combining experimental and theoretical methods*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **286**: p. 110891.
250. Fateh, A., M. Aliofkhazraei, and A. Rezvani, *Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors*. Arabian Journal of Chemistry, 2020. **13**(1): p. 481-544.
251. Amin, M.A. and K. Khaled, *Copper corrosion inhibition in O<sub>2</sub>-saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1194-1204.
252. Davis, J.R., *Copper and copper alloys* 2001: ASM international.
253. Sherif, E. and S.-M. Park, *Effects of 2-amino-5-ethylthio-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(28): p. 6556-6562.
254. Bahrami, Z., A. Badiei, and F. Atyabi, *Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. **92**(7): p. 1296-1303.
255. Fathi Vavsari, V., et al., *Application of SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H as a nanoreactor in the one-pot synthesis of spiroquinazolinones*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016. **13**: p. 1037-1043.
256. Yadavi, M., A. Badiei, and G.M. Ziarani, *A novel Fe<sup>3+</sup> ions chemosensor by covalent coupling fluorene onto the mono, di-and tri-ammonium functionalized nanoporous silica type SBA-15*. Applied Surface Science, 2013. **279**: p. 121-128.

257. Zarrouk, A., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy weight loss and quantum chemical study of new pyridazine derivative as inhibitor corrosion of copper in nitric acid*. J Chem Pharm Res, 2013. **5**(12): p. 1482-1491.
258. Zarrouk, A., et al., *Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M*. International journal of electrochemical science, 2011. **6**(12): p. 6261-6274.
259. Ahamad, I., R. Prasad, and M. Quraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1472-1481.
260. Putilova, I.N., S.A.e. Balezin, and V.P. Barannik, *Metallic corrosion inhibitors*. (No Title), 1960.
261. Shereir, L., *Corrosion, vol. 2*. Newnes-Butterworths, London, UK, 1977.
262. Donahue, F.M. and K. Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships*. Journal of the Electrochemical Society, 1965. **112**(9): p. 886.
263. Khamis, E., et al., *Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosphoranylidene) succinic anhydride*. Corrosion, 1991. **47**(9): p. 677-686.
264. Gomma, G.K. and M.H. Wahdan, *Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution*. Materials Chemistry and Physics, 1995. **39**(3): p. 209-213.
265. Hamelian, M., et al., *Green synthesis, antibacterial, antioxidant and cytotoxic effect of gold nanoparticles using Pistacia Atlantica extract*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018. **93**: p. 21-30.
266. Kirdaite, G., et al., *Antioxidant effects of gold nanoparticles on early stage of collagen-induced arthritis in rats*. Research in veterinary science, 2019. **124**: p. 32-37.
267. Negahdary, M., et al., *The antioxidant effects of silver, gold, and zinc oxide nanoparticles on male mice in in vivo condition*. Advanced biomedical research, 2015. **4**(1): p. 69.
268. Moritz, M. and M. Geszke-Moritz, *Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **49**: p. 114-151.

269. Ramyadevi, J., et al., *Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles*. Materials Letters, 2012. **71**: p. 114-116.
270. Pasquet, J., et al., *The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **457**: p. 263-274.
271. Kailasa, S.K., et al., *Antimicrobial activity of silver nanoparticles*, in *Nanoparticles in pharmacotherapy*2019, Elsevier. p. 461-484.
272. Ungureanu, C., et al., *Enhancing antimicrobial activity of TiO<sub>2</sub>/Ti by torularhodin bioinspired surface modification*. Bioelectrochemistry, 2016. **107**: p. 14-24.
273. Jiménez, L.E.P., et al., *Effect of Ag content on the nanostructure and antimicrobial activity of CeO<sub>2</sub>*. Environmental Science and Pollution Research, 2023. **30**(20): p. 57811-57820.
274. Bakkiyaraj, R., et al., *Facile synthesis, structural characterization, photocatalytic and antimicrobial activities of Zr doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **724**: p. 555-564.
275. Lv, G., et al., *Influence of montmorillonite on antimicrobial activity of tetracycline and ciprofloxacin*. Journal of Asian Earth Sciences, 2013. **77**: p. 281-286.
276. Bouchikhi, N., et al., *Enhancement of adsorption capacity of low cost mesoporous MCM-41 and their antibacterial and antifungal activities*. Materials Research Express, 2020. **6**(12): p. 1250j7.
277. Asli, B., et al., *Catalytic reduction and antibacterial activity of MCM-41 modified by silver nanoparticles*. Silicon, 2022. **14**(18): p. 12587-12598.
278. Berghe, V. and A. Vlietinck, *Screening methods for antibacterial and antiviral agents from higher plants*. Methods in plant biochemistry, 1991. **6**(3): p. 47-68.
279. Ponce, A., et al., *Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard*. LWT-Food Science and Technology, 2003. **36**(7): p. 679-684.
280. Comhair, S.A. and S.C. Erzurum, *Antioxidant responses to oxidant-mediated lung diseases*. American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology, 2002.
281. Macheix, J.-J., A. Fleuriet, and C. Jay-Allemand, *Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique*2005: PPUR presses polytechniques.



282. Berset, C. and M. Cuvelier, *Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power*. Sciences des Aliments (France), 1996. **16**(3).
283. Rolland, Y., *Antioxydants naturels végétaux*. Oléagineux, Corps gras, Lipides, 2004. **11**(6): p. 419-424.
284. Magalhães, L.M., et al., *Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties*. Analytica chimica acta, 2008. **613**(1): p. 1-19.
285. Razali, A., A. Amin, and N. Sarbon, *Antioxidant activity and functional properties of fractionated cobia skin gelatin hydrolysate at different molecular weight*. 2015.
286. Molyneux, P., *The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity*. Songklanakarin J. sci. technol, 2004. **26**(2): p. 211-219.
287. Benzie, I.F. and J.J. Strain, *The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay*. Analytical Biochemistry, 1996. **239**(1): p. 70-76.
288. Pulido, R., L. Bravo, and F. Saura-Calixto, *Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay*. Journal of agricultural and food chemistry, 2000. **48**(8): p. 3396-3402.
289. Sharma, G., et al., *Pseudomonas aeruginosa biofilm: potential therapeutic targets*. Biologicals, 2014. **42**(1): p. 1-7.
290. Blount, Z.D., *The unexhausted potential of E. coli*. elife, 2015. **4**: p. e05826.
291. Wertheim, H.F., et al., *The role of nasal carriage in Staphylococcus aureus infections*. The Lancet infectious diseases, 2005. **5**(12): p. 751-762.
292. Wang, L., et al., *Excellent antimicrobial properties of silver-loaded mesoporous silica SBA-15*. Journal of applied microbiology, 2014. **116**(5): p. 1106-1118.
293. Zhang, Y., et al., *Antimicrobial activity of gold nanoparticles and ionic gold*. Journal of Environmental Science and Health, Part C, 2015. **33**(3): p. 286-327.
294. Hao, N., et al., *One-step synthesis of amine-functionalized hollow mesoporous silica nanoparticles as efficient antibacterial and anticancer materials*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(2): p. 1040-1045.

295. Li, B., et al., *Powering mesoporous silica nanoparticles into bioactive nanoplatforms for antibacterial therapies: strategies and challenges*. Journal of Nanobiotechnology, 2023. **21**(1): p. 325.
296. Estevão, B.M., et al., *Mesoporous silica nanoparticles functionalized with amino groups for biomedical applications*. ChemistryOpen, 2021. **10**(12): p. 1251-1259.
297. Bhuyan, D., et al., *Facile synthesis of gold nanoparticles on propylamine functionalized SBA-15 and effect of surface functionality of its enhanced bactericidal activity against gram positive bacteria*. Materials Research Express, 2015. **2**(7): p. 075402.
298. Bougandoura, N. and N. Bendimerad, *Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de Satureja calamintha ssp. Nepeta (L.) Briq.* Nature & Technology, 2013(9): p. 14.
299. Oyaizu, M., *Studies on products of browning reaction antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine*. The Japanese journal of nutrition and dietetics, 1986. **44**(6): p. 307-315.
300. Singleton, V.L. and J.A. Rossi, *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents*. American journal of Enology and Viticulture, 1965. **16**(3): p. 144-158.

**الملخص:** في السنوات الأخيرة، جذبت الخصائص التحفيزية الرائعة للذهب، وهو معدن ثمين، اهتمامًا كبيرًا. ويُعد تشتت الذهب، بالإضافة إلى البنية والتفاعل بين جزيئات الذهب النانوية والدعامات، ونوع الدعم المستخدم، عوامل راسخة تؤثر على الخصائص التحفيزية والامتصاصية. ويتمثل أحد التحديات الرئيسية التي تواجه محفزات الذهب المدعمة في تكتل جزيئات الذهب، مما يؤدي إلى تعطيل المحفز. تلعب مسامية مادة الدعم دورًا حاسمًا في التحكم في تكتل جزيئات المعدن. وتحظى المواد المسامية، ولا سيما السيليكا المتوسطة المسامية SBA-15، باهتمام خاص نظرًا لمساحة سطحها النوعي العالية، وحجم مسامها الكبير، وجدران السيليكا السمكية للاستقرار الحراري والمائي الحراري وكثافة الهيدروكسيل السطحية العالية، بالإضافة إلى أدائها الاستثنائي كمحفزات عالية الكفاءة. ومع ذلك، يطرح استخدام السيليكا المسامية المتوسطة كدعامات حمضية مشكلة في ترسيب الذهب. يعيق سطح السيليكا السالب الشحنة امتصاص أيونات سلائف الذهب. لذلك يصبح من الضروري تعديل خصائص سطح السيليكا المسامية من خلال دمج مجموعات وظيفية على جدران القناة. عمومًا، يتم إدخال المجموعات العضوية الوظيفية التي تحتوي على أصناف قطبية في السيليكا المسامية لتثبيت الجسيمات النانوية ومنع تراكمها. بالإضافة إلى ذلك، يعتبر إنشاء محفزات صلبة غير متجانسة تحتوي على وظائف عضوية حلًا مقنعًا. في هذا السياق، حُصص الجزء الأول من هذه الأطروحة لتصميم محفز غير متجانس يعتمد على جسيمات الذهب النانوية المشتتة على السيليكا المسامية SBA-15 المعدلة بالأمين (Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>)، وتم توصيف المحفز بتقنيات مختلفة: مسحوق XRD، وامتصاص/امتصاص N<sub>2</sub>، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR. أظهرت النتائج أن سيليكا SBA-15 تتمتع ببنية مستقرة ومرتبطة حتى بعد التفعيل العضوي باستخدام أمينوبروبيل سيلان، وأن جسيمات الذهب النانوية تقع في مسام SBA-15 بمتوسط أحجام يتراوح بين 1-8 نانومتر. في الجزء الثاني، تم فحص تفاعلية العامل الحفاز في عملية اقتران مكونة من أربعة مكونات لتخليق كيتونات أسيتاميدو بيتا، وهي مواد بسيطة متعددة الاستخدامات من حيث أن هياكلها العظمية موجودة في عدد من المواد الصيدلانية والبيولوجية. وبالتالي، فإن المنهجية المختارة تقدم العديد من المزايا، بما في ذلك المردود العالي والإجراء البسيط وأوقات التفاعل السريعة. ويتمثل نهج الجزء الثالث في تقييم فعالية دعامة السيليكا المسامية SBA-15 الوظيفية مع مواد رابطة عضوية تحتوي على الأمينات، لتثبيت تآكل النحاس في بيئات حمضية مختلفة. تُظهر النتائج أن الدعامة مثبت ممتاز لحماية النحاس من التآكل، خاصةً في بيئة حمض الكبريتيك بمقدار 0.5 متر. وأخيرًا، تمت دراسة النشاط البيولوجي للمواد المُصنَّعة.

**الكلمات المفتاحية:** المواد المسامية، SBA-15، الوظيفة، أمينوبروبيل سيلان، جسيمات الذهب النانوية، محفز غير متجانس، تخليق أسيتاميدو كيتون بيتا، تآكل النحاس، النشاط البيولوجي

## Résumé :

Ces dernières années, les propriétés catalytiques remarquables présentées par l'or, un métal précieux, ont suscité un intérêt considérable. La dispersion de l'or, ainsi que la structure et l'interaction entre les nanoparticules d'or et les supports, ainsi que le type de support utilisé, sont des facteurs bien établis qui influencent les propriétés catalytiques et d'adsorption. L'un des principaux défis rencontrés par les catalyseurs à base d'or supportés est l'agglomération des particules d'or, qui conduit à la désactivation du catalyseur. La porosité du matériau de support joue un rôle crucial dans le contrôle de l'agglomération des particules métalliques. Les matériaux mésoporeux, en particulier les silices mésoporeuses SBA-15, suscitent une attention particulière en raison de leur surface spécifique élevée, large taille des pores, des parois épaisses de silice favorisant la stabilité thermique et hydrothermique et une densité élevée d'hydroxyle en surface ainsi que leurs performances exceptionnelles en tant que catalyseurs hautement efficaces. Néanmoins, l'utilisation de silices mésoporeuses comme supports acides pose un défi en matière de dépôt d'or. Cela est dû au fait que la surface chargée négativement de la silice entrave l'adsorption des anions précurseurs de l'or. Il devient donc impératif de modifier les propriétés de surface des silices mésoporeuses en incorporant des groupes fonctionnels sur les parois des canaux. Généralement, des groupes organiques fonctionnels contenant des fragments polaires sont introduits dans les silices mésoporeuses pour stabiliser les nanoparticules et inhiber leur agrégation. De plus, la création de

Les catalyseurs hétérogènes solides contenant des fonctionnalités organiques sont considérés comme une solution convaincante. Dans ce contexte, le premier volet de cette thèse a été consacré à la conception d'un catalyseur hétérogène à partir de nanoparticules d'or dispersées sur de la silice mésoporeuse SBA-15 modifiée par des amines (Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>). Le catalyseur a été caractérisé par différentes techniques : DRX sur poudre, adsorption/désorption de N<sub>2</sub>, spectroscopie FT-IR. Les résultats montrent que la silice SBA-15 possède une structure stable et ordonnée même après l'organo-fonctionnalisation par l'aminopropylsilane et que les nanoparticules d'or se situent dans les pores de la SBA-15 avec de petites tailles en moyenne de 1-8 nm. Dans le deuxième volet, la réactivité du catalyseur a été examinée dans un processus de couplage à quatre composants pour la synthèse de β-acétamido-cétones qui sont des médiateurs polyvalents dans la mesure où leurs squelettes existent dans un certain nombre de substances pharmaceutiques et biologiques. Ainsi, la méthodologie choisie offre de nombreux avantages, notamment des rendements élevés, une procédure simple et des temps de réaction rapides. L'approche du troisième volet est d'évaluer l'efficacité du support de silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisé avec des liants organiques contenant des amines, pour inhiber la corrosion du cuivre dans divers environnements acides. Selon les résultats obtenus, le support se présente comme un excellent inhibiteur pour la protection du cuivre contre la corrosion, en particulier en milieu acide sulfurique 0,5M. Enfin, le dernier volet est une étude de l'activité biologique des matériaux synthétisés.

**Mots clés :** matériaux mésoporeux, SBA-15, fonctionnalisation, aminopropylsilane, nanoparticules d'or, catalyseur hétérogène, synthèse β-acétamido cétones, corrosion du cuivre, activité biologique

**Abstract:**

In recent years, the remarkable catalytic properties of gold, a precious metal, have attracted considerable interest. The dispersion of the gold, as well as the structure and interaction between the gold nanoparticles and the supports, and the type of support used, are well-established factors that influence the catalytic and adsorption properties. One of the main challenges facing supported gold catalysts is the agglomeration of the gold particles, which leads to deactivation of the catalyst. The porosity of the support material plays a crucial role in controlling the agglomeration of the metal particles. Mesoporous materials, in particular SBA-15 mesoporous silicas, are receiving particular attention due to their high specific surface area, large pore size, thick silica walls for thermal and hydrothermal stability and high surface hydroxyl density, as well as their exceptional performance as highly efficient catalysts. However, the use of mesoporous silicas as acid supports poses a problem for gold deposition. The negatively charged surface of the silica hinders the adsorption of gold precursor anions. It therefore becomes imperative to modify the surface properties of mesoporous silicas by incorporating functional groups on the channel walls. Generally, functional organic groups containing polar moieties are introduced into mesoporous silicas to stabilise nanoparticles and inhibit their aggregation. In addition, the creation of solid heterogeneous catalysts containing organic functionalities is considered to be a convincing solution. In this context, the first part of this thesis was devoted to the design of a heterogeneous catalyst based on gold nanoparticles dispersed on amine-modified SBA-15 mesoporous silica (Au/SBA-15-NH<sub>2</sub>). The catalyst was characterised by various techniques: powder XRD, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, FT-IR spectroscopy. The results show that the SBA-15 silica has a stable, ordered structure even after organo-functionalisation with aminopropylsilane, and that the gold nanoparticles are located in the pores of the SBA-15 with average sizes of 1-8 nm. In the second part, the reactivity of the catalyst was examined in a four-component coupling process for the synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones, which are versatile mediators in that their skeletons exist in a number of pharmaceutical and biological substances. Thus, the chosen methodology offers many advantages, including high yields, a simple procedure and fast reaction times. The approach of the third part is to evaluate the effectiveness of the mesoporous silica support SBA-15 functionalized with organic binders containing amines, to inhibit copper corrosion in various acidic environments. The results show that the support is an excellent inhibitor for protecting copper against corrosion, particularly in a 0.5M sulphuric acid environment. Finally, the biological activity of the materials synthesised was studied.

**Key words:** mesoporous materials ,SBA-15, functionalisation,aminopropylsilane, gold nanoparticles, heterogeneous catalyst, $\beta$ -acetamido ketone synthesis, copper corrosion, biological activity

