

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



MEMOIRE

Présenté à



L'UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ- BOUIRA
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEE
Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Domaine : science de la matière

Spécialité : CHIMIE

Option : chimie des matériaux et nanomatériaux

THÈME

**L'acide 12 silico-tungstique,
caractérisation et activité catalytique dans
la synthèse de l'aspirine**

Présenté et soutenue par :

CHIBANE LELIA

DEMOUCHE FERROUDJA

Devant le jury composé de :

M^r SBARGOUD kamel Président

M^{me} MANSOURI Sadia Rapporteur

M^{me} ASSAMEUR hayet Examinatrice

M^{me} LANASRI Kahina Co-promotrice

Année 2016-2017

Table des matières

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations.....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux	vii
Introduction générale.....	1

Chapitre I : synthèse bibliographique

Partie I : Les Polyoxometallates

I.1. Généralités	2
I.2. Définition des polyoxométallates	2
I.3. Structure des polyoxométallates	3
I.3.1. Structure primaire	3
I.3.2. Structure secondaire	8
I.3.3. Structure tertiaire	9
I.4. Préparation des hétéropolyacides	10
I.5. Propriétés des polyoxométallates.....	11
I.5.1. Stabilité des polyoxométallates	11
I.5.1.1. Stabilité en solution	11
I.5.1.2. Stabilité à l'état solide.....	11
I.5.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions	12
I.5.2.1 Acidité de Bronsted	12
a) En solution	12
b) A l'état solide	12
I.5.2.2. Acidité de Lewis	13
I.5.3. Propriétés redox réductrices des hétéropolyanions	13
I.5.4. Propriétés thermiques des polyoxométallates	13
I.5.5. Solubilité des polyoxométallates	14
I.6. Les applications des polyoxométallates	14

Partie II : Synthèse de l'aspirine

II.1. Définition de l'aspirine	16
II.2. Formule chimique de l'aspirine	16
II.3. Les Propriétés de l'aspirine	17
II.3.1. Propriétés physico-chimiques	17
II.3.2. Propriétés pharmacocinétiques	17
II.3.3. Propriétés pharmacologiques	18
II.4. Principe de synthèse de l'aspirine	18
II.5. Mécanisme réactionnel	19

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide 12-silicotungstique

II.1.Introduction	21
II.2. Synthèse du catalyseur	21
II.3. Caractérisations physico-chimiques de l'acide 12-silicotungstique	21
II.3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge	21
II.3.2.Analyse par spectroscopie UV-vis	23
II.3.3. Analyse par DRX	23
II.3.4.Analyse Thermogravimétrique(ATG)	24
II.4. conclusion	25

Chapitre III : Activité catalytique de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dans la synthèse de l'aspirine

III.1. Introduction	26
III.2. Réaction de synthèse de l'aspirine	26
III.2.1. Mise en œuvre de la réaction	26
III.2.2. Mode opératoire	26
III.2.3. Méthode de calcul du rendement	28
III.2. 4. Résultats expérimentaux	28
III.2.4.1.Effet du catalyseur	28
III.2.4.2.Effet du rapport acide salicylique/anhydride acétique	29
III.2.4.3. Effet de la température	29
III.2.4.4. Effet du temps de la réaction	30
III.2.4.5. Effet de la masse du catalyseur	31

III.2.4.6. Conclusion	31
III.3. Identification des produits synthétisés	31
III.3.1. Identification du point de fusion	32
III.3.2. Identification par spectroscopie Infrarouge	32
III.3.3. Identification par spectroscopie UV-visible	34
III.3.4. Identification par Microscopie électronique à balayage	35
III.4. Conclusion	36

Conclusion générale	37
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Annexe

Résumé

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon dieu de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage afin d'atteindre nos objectifs et surmonter les moments difficiles durant notre étude.

Quant à l'élaboration de ce mémoire, nous tenons d'abord à remercier notre encadreur de mémoire *M^{me} MANSOURI Sadia* pour nous avoir proposé ce sujet, qui nous a apporté son aide et nous a orienté tout au long de ce travail. Nous saisissons cette occasion pour elle exprimer notre profonde gratitude, tout en elle témoignant notre respect.

On tient à remercier *M^{me} LANASRI Kahina* pour son aide précieux, on ne saurait jamais le remercier assez de tout ce qu'il a fait pour nous aider.

Nous présentons aussi nos remerciements aux membres du jury pour avoir évalué notre travail, afin de nous faire des remarques voir des suggestions dans le but évident d'améliorer nos connaissances :

- *M^r SBARGOUD kamel* d'avoir accepté de présider le jury.
- *M^{me} ASSAMEUR hayet* pour avoir accepté de juger ce travail.
- *M^{me} LANASRI Kahina* pour avoir accepté de juger ce travail.

Que les enseignants de l'Université Akli Mohand Oulhadj qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de mes remerciements. Ainsi que tout le personnel du laboratoire de recherche du département de chimie de l'université Akli Mouhand Oulhadj de Bouira.

Enfin, que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, trouvent ici notre sincère gratitude.

Merci à tous



Tout d'abord, je remercie Allah, le tout puissant de m'avoir donné

le courage et la volonté pour réaliser ce travail

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à la mémoire de

ma très chère mère et mon chère frère Khaled

Je le dédie aux personnes les plus chères que dieu les garde, mes

très Chères parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager durant

toutes mes années d'études

A mes belles sœurs Samia et Rahima et ces enfants Khaled et Malika et son marie

A mes frères Hacén, Idris, Hamid et hamza et Karim, Khaled et toute ma famille

A mon marie Hicham et sa famille

A mes amies Tinhinane, Lina, Zahra, et Ferroudja



Signée : CHIBANE Lelia



Au nom de Dieu le clément et le Miséricordieux et en termes d'amour

et de fidélité, Je dédie ce présent mémoire :

À mes parents, que dieu leur prêtent longue vie,

À mon très cher fiancé Karim, à qui je dois le bonheur,

À mon binôme et meilleure amie Lelia ainsi que sa famille.

À mes chères sœurs Ouarda, Lydia, et Roumayssa,

À mes frères Hamid, Sofiane, et Mazighe,

À toute la famille Demouche et Imzi.

À mes adorables amis (es) Fatima, Fahima, Kamila

et les amis de groupe chimie des matériaux et nanomatériaux,

ainsi qu'à tous les gens qui me connaissent sans aucune exception.



Signée : Demouche Ferroudja

Liste des abréviations

POMs: Les polyoxométallates

IPAs: Isopolyanions

HPAs : Hétéropolyanions

HPA : Hétéropolyacide

X: Atome

M: Métal

D: Électrons

S: Substrat

W: tungstène

Si: Silicium

IUPAC: L'Union internationale de chimie pure et appliquée (The international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC))

IR: Infraouge

UV-Vis: Ultraviolet Visible

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DRX: Diffraction des Rayons X

RX: Rayon X

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

JCPDS : Joint Committee on Powder diffraction Standards

AS: Acide salicylique

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: Représentations de la structure d'un POM de type Keggin.....	3
Figure I-2: Représentation d'une structure d'Anderson.....	4
Figure I-3: Représentation de cluster de Dawson.....	4
Figure I-4: Différentes représentations d'un POM à structure de Keggin.....	5-6-7
Figure I-5: Structure de l'hétéropolyacide $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	7
Figure I-6: Hétéropolyacides avec des ponts dihydroxonium H_5O_2^+	8
Figure I-7: hétéropolyacides avec des ponts tétrahydroxonuim H_9O_4^+	9
Figure I-8: Structure primaire à (gauche) et secondaire à (droite) d'un hétéropolycomposé de type kegginn.....	9
Figure I-9: Structure secondaire ($\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ maille élémentaire); (structure tertiaire de $\text{Cs}_{2,5}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ massique.....	10
Figure I-10: les protons acides des heteropolyacides: (a) HPA en solution, (b) HPA à l'état solide hexahydraté: (c) HPA a l'état solide déshydraté.....	12
Figure I-11: Domaines de recherche des POMs.....	15
Figure I-12 : Les feuilles et d'autres parties du saule.....	16
Figure I-13 : Acide acétylsalicylique (Aspirine).....	17

Chapitre II

Figure II-1: Spectre IR de l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	22
Figure II-2: Spectre UV-visible de catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	23
Figure II-3: Spectre DRX de l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	24

Figure II-4: Courbe ATG de l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	25
--	----

Chapitre III

Figure III-1 : Photos du montage de la synthèse de l'aspirine.....	27
---	----

Figure III-2: Cristaux de l'aspirine obtenue avant et après séchage.....	28
---	----

Figure III-3: Spectre IR de l'aspirine.....	33
--	----

Figure III-4: Spectre UV-vis de l'aspirine.....	34
--	----

Figure III-5: La photographie de l'analyse MEB de l'aspirine.....	35
--	----

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I-1: Les propriétés physico-chimiques de l'aspirine.....	17
---	----

Chapitre III :

Tableau III-1: Influence du catalyseur sur le rendement de la synthèse de l'aspirine.....	29
Tableau III-2: Influence du rapport molaire acide salicylique/anhydride acétique.	30
Tableau III-3: Influence de la température sur le rendement de la synthèse de l'aspirine...	30
Tableau III-4: Influence du temps sur le rendement de synthèse de l'aspirine.....	30
Tableau III-5: Influence de la masse du catalyseur sur le rendement.....	31
Tableau III-6: Point de fusion de l'aspirine synthétisée.....	32
Tableau III-7: Positions et intensités des bandes IR de l'aspirine.....	33
Tableau III-8: Quelques données spectrales.....	35

Les hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin de formule générale $H_nXM_{12}O_{40}$ sont des solides ioniques constitués de clusters métal-oxygène de composition et de structure bien définies ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) avec $X = Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$ ou B^{III} et $M = Mo^{VI}, W^{VI}$ ou V^V . Le nombre élevé d'atomes d'oxygène est à l'origine des faibles interactions avec les protons, ce qui conduit à une forte acidité de Brønsted similaire à celle des superacides liquides. Par ailleurs, la présence de couples redox M^{VI}/M^V ou M^V/M^{IV} confère également un pouvoir oxydant élevé aux hétéropolyacides.

Ces matériaux ont été largement employés comme catalyseurs aussi bien dans des systèmes homogènes que dans des systèmes hétérogènes ; vu leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices. Leur stabilité en solution dépend de l'acidité du milieu et de leur concentration. A l'état solide, leur stabilité dépend de la nature de leurs constituants. Le moins stable se décompose à partir de 350°C.

Ce travail consistera à synthétiser l'hétéropolyacide $H_4SiW_{12}O_{40}$ de type Keggin, de le caractériser par différentes techniques d'analyses physico-chimiques (DRX, IR, UV-vis et ATG) et d'évaluer ses propriétés catalytiques dans la réaction de synthèse de l'aspirine.

I. LES POLYOXOMETALLATES :

I.1. Généralités :

Les polyoxométallates notés “POM” forment une famille de substances ioniques non toxiques et non odorantes. Ils sont composés d’hétéropolyanions (HPA), de contre-ions (protons, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, cations organiques) et de molécules d’eau d’hydratation. La structure des HPA est dite structure primaire et celle du polyoxométallate est notée structure secondaire. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du degré d’hydratation ^[1]. Le premier polyoxométallate fut synthétisé en 1826 par Berzelius ^[2]. Il s’agit du 12-phosphomolybdate d’ammonium $(\text{NH}_4)_3 \text{PMo}_{12} \text{O}_{40}$. Leur définition comme hétéropolyanions n’a été proposée qu’en 1862. Depuis, ce type de composés en raison de leurs propriétés acides et oxydo-réductrices (à la fois en solution ou à l’état solide) fait l’objet d’une attention particulière dans des domaines d’applications variés : ils servent au dosage de l’acide urique du cholestérol, en Biochimie, leurs sels sont utilisés en Médecine dans le traitement des patients atteints du Sida. Ces dernières décennies, les POM sont utilisés en catalyse aussi bien en milieu homogène qu’en milieu hétérogène ^[3]. Plusieurs chercheurs ont étudié en détail la synthèse et les propriétés des polyoxométallates ^[4-5].

I.2. Définition des polyoxométallates :

Les polyoxométallates sont des clusters d’oxygène avec au moins deux métaux de transition différents. Dans la majorité des cas, ces métaux ont un degré d’oxydation élevé généralement V et VI :

- **V (V)** (polyoxovanadates)
- **Mo(VI)** (polyoxomolybdates)
- **W(VI)** (polyoxotungstates), ...etc, ou un mélange de ces éléments.

Généralement les POMs ont une charge négative, et parfois on trouve des entités structurales pouvant être neutres ^[6,7].

L’hétéropolyanion a pour formule générale $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$ ($x \leq m$) où :

- X: atome central ou hétéroatome.
- M: atome addenda ou élément principal.

Deux cas se présentent suivant la nature de M :

- 1- $X = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}$ et As^{V} dans le cas où $M = \text{Mo}^{\text{VI}}$.
- 2- $X = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{B}^{\text{III}}$ ou un élément de la première série de transition dans le cas où $M = \text{W}^{\text{VI}}$.

I.3. Structure des polyoxométallates :

I.3.1. Structure primaire :

Dans la structure primaire des polyoxométallates on trouve:

- Les isopolyanions de formule générale $[\text{M}_m\text{O}_y]$ qui ne renferment que les éléments M et O.
- Les hétéropolyanions de formule générale $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$ qui renferment un ou plusieurs hétéroatomes X ($X = \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Ga}, \text{Ge}$ ou As).

Suivant le rapport X/M/O, un grand nombre de structures différentes peut être obtenu ; dont les plus connues sont regroupés dans le tableau I-1.

Les trois grands types de ces structures de sont représentés ci-dessous :

- Structure de KEGGIN : $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{P-}}$ (1934) ^[8] (Figure I-1).
- Structure d'ANDERSON : $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{\text{P-}}$ (1937) ^[9] (Figure I-2).
- Structure de DAWSON : $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{\text{P-}}$ (1954) ^[10] (Figure I-3).

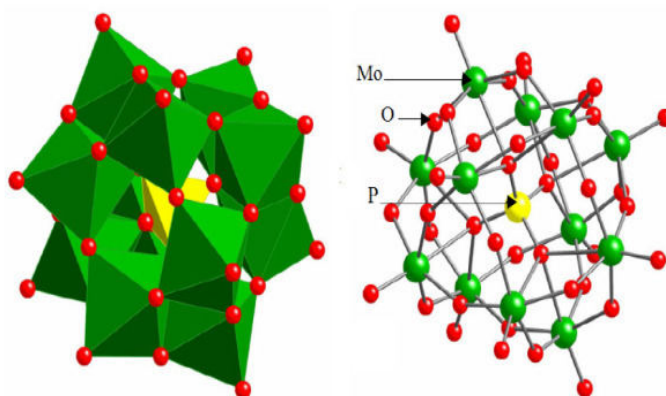


Figure I-1: Représentations de la structure d'un POM de type Keggin.

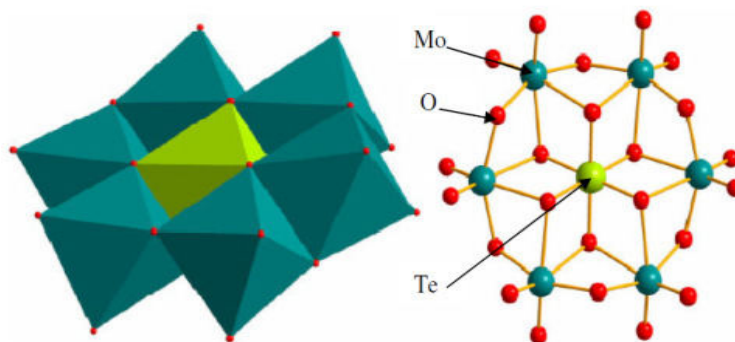


Figure I-2: Représentation d'une structure d'Anderson.

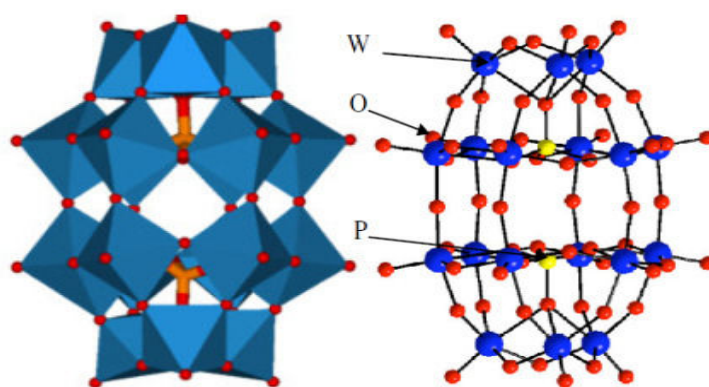


Figure I-3: Représentation de cluster de Dawson.

Les POMs dont les applications se développent le plus, sont ceux dont la structure se rapporte à celle dite de Keggin. Dans ce qui suit on se limitera à une présentation des hétéropolyanions de type Keggin.

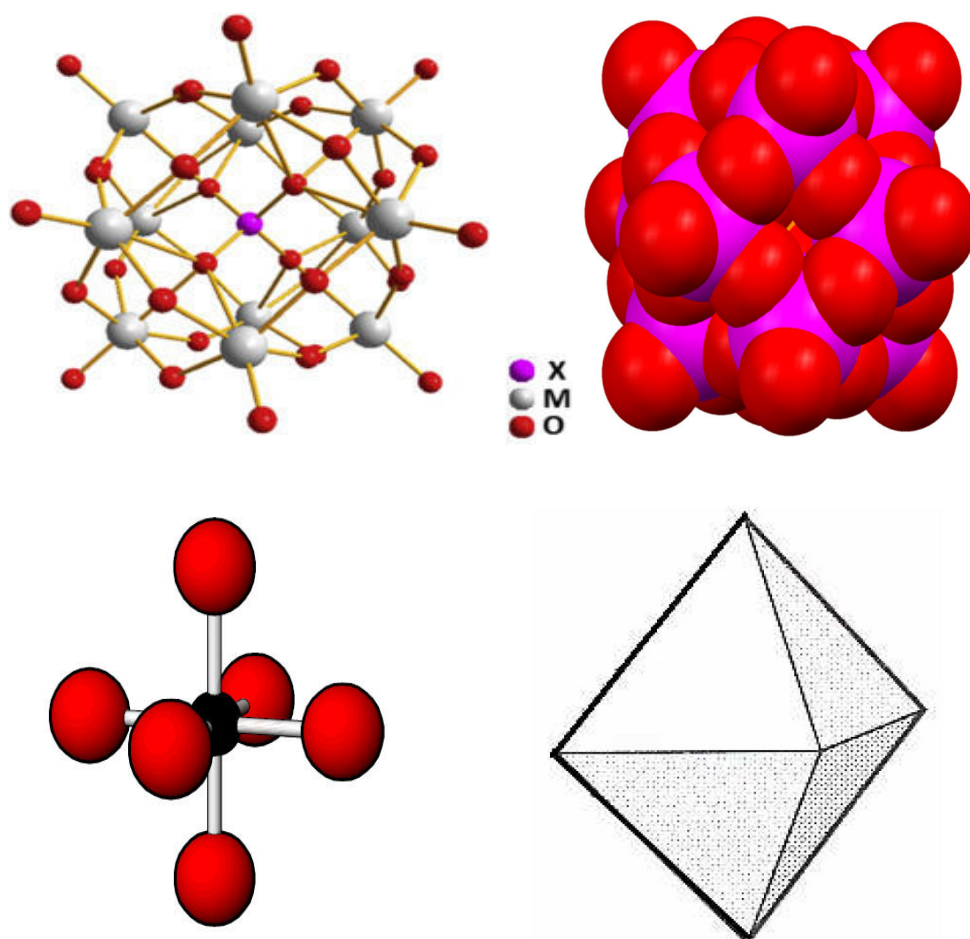
La structure de l'anion de Keggin peut être décrite à partir d'un tétraèdre central $(XO_4)^{x-}$ entouré de douze octaèdres MO_6 en quatre groupes de trois octaèdres MO_6 . Trois octaèdres MO_6 forment par mise en commun d'arrêtes un groupement M_3O_{13} , les groupements M_3O_{13} ainsi formés sont assemblés par mise en commun de sommets.

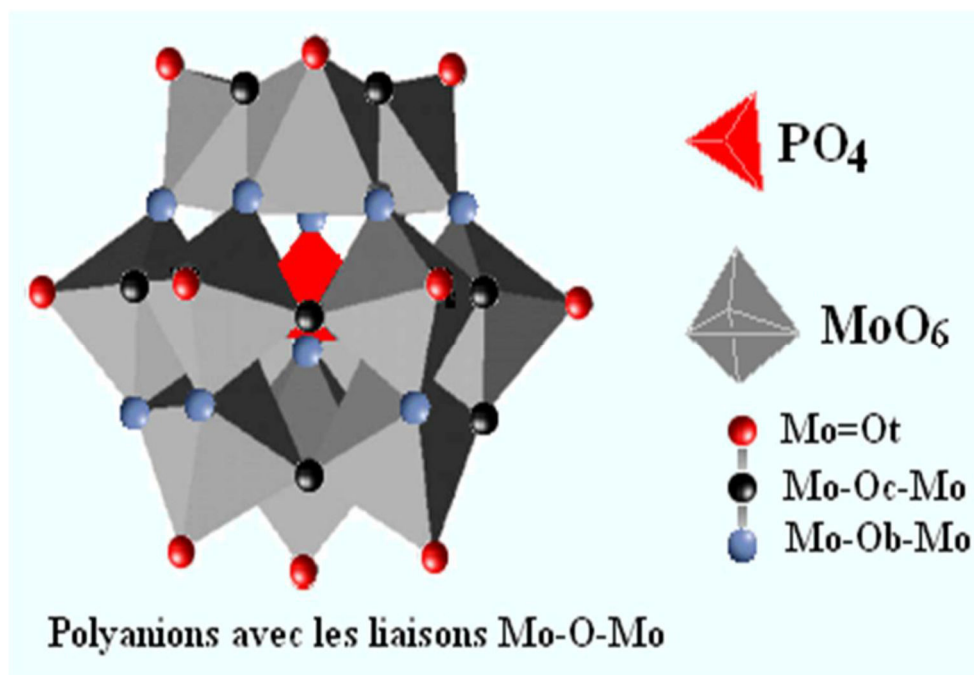
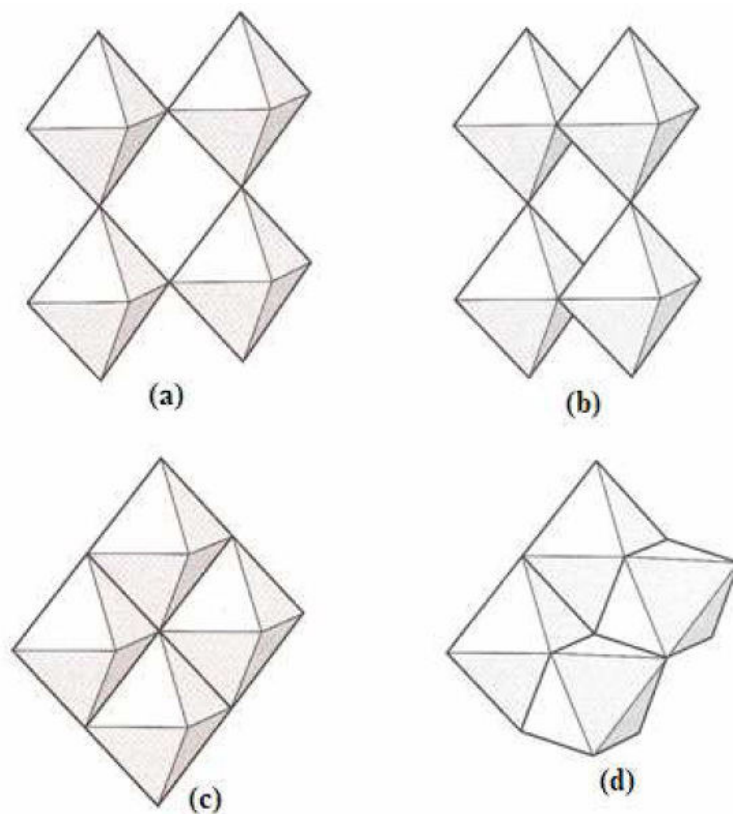
Dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygène :

- 4 oxygènes O_a communs au tétraèdre central XO_4 et à 3 octaèdres MO_6 partageant les arrêtes. Ils assurent la liaison entre l'hétéroatome X et 3 atomes métalliques d'un groupement M_3O_{13} .

- 12 oxygènes O_b communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison M-O-M entre deux groupements M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_c communs à 2 octaèdres partageant une arête assurant la liaison M-O-M à l'intérieur d'un groupement M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_t chacun est lié par une double liaison à un atome métallique M.

Les oxygènes O_b et O_c sont des oxygènes pontants tandis que les oxygènes O_t sont des oxygènes terminaux. Les positions des atomes métalliques sont équivalentes ce qui n'est pas le cas pour les atomes d'oxygène, puisque la symétrie de l'entité de Keggin est T_d . Ces atomes sont déplacés des centres des octaèdres vers les atomes d'oxygène terminaux ^[11-12].





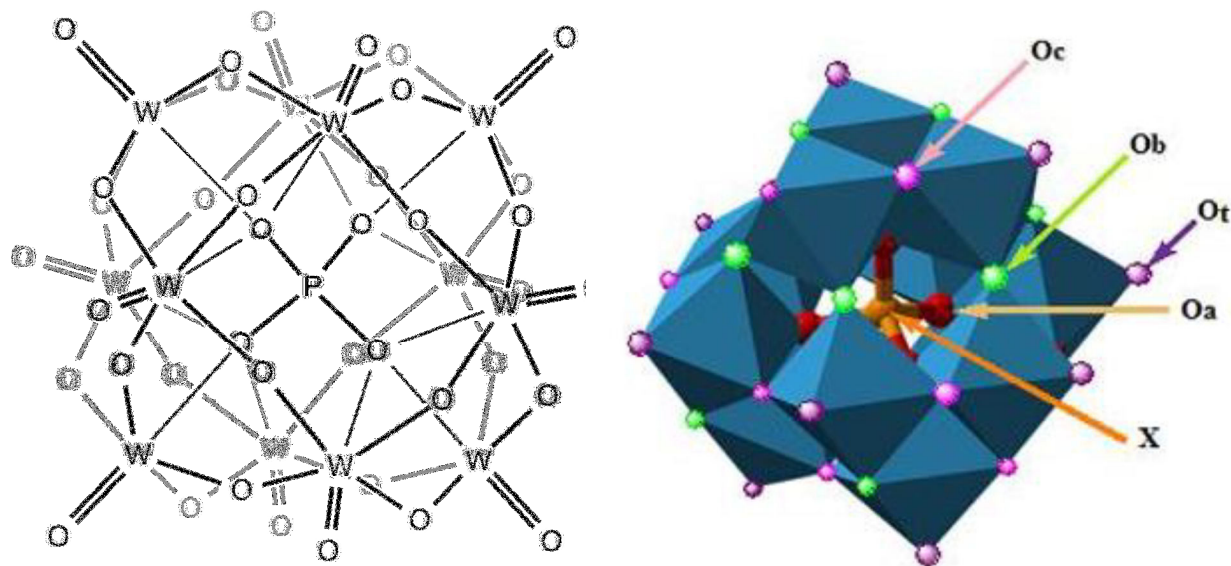


Figure I-4: Différentes représentations d'un POM à structure de Keggin.

Un exemple de structure de keggin, l'hétéropolyanion ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) est représenté ci-dessous :

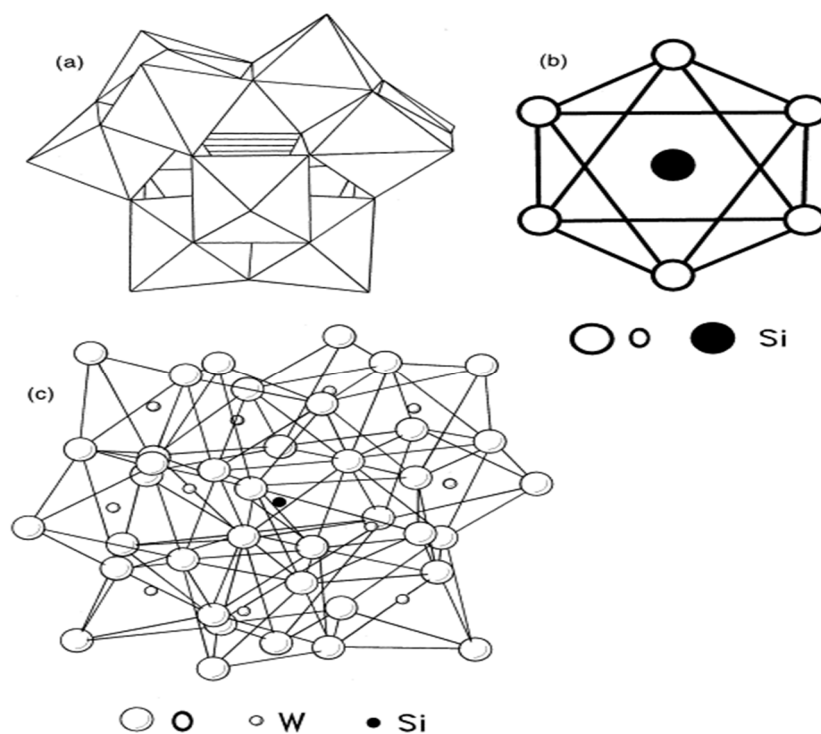


Figure I-5: Structure de l'hétéropolyacide $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

I.3.2. Structure Secondaire :

Les hétéropolyacides se cristallisent souvent à une température de 4°C donc sont toujours hydratés^[13] cette structure dite secondaire présente des ponts dihydroxonium H_5O_2^+ (Figure I-6) et des ponts tétrahydroxonuim H_9O_4^+ entre les différentes unités de Keggin (Figure I-7).

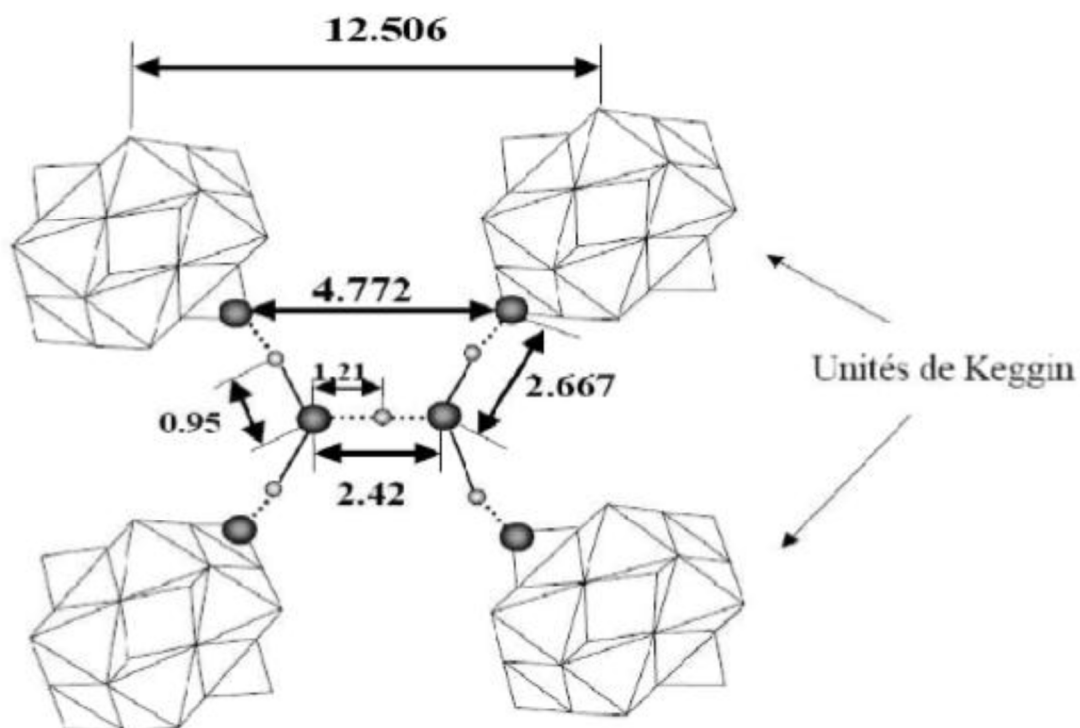


Figure I-6 : Hétéropolyacides avec des ponts dihydroxonium H_5O_2^+ .

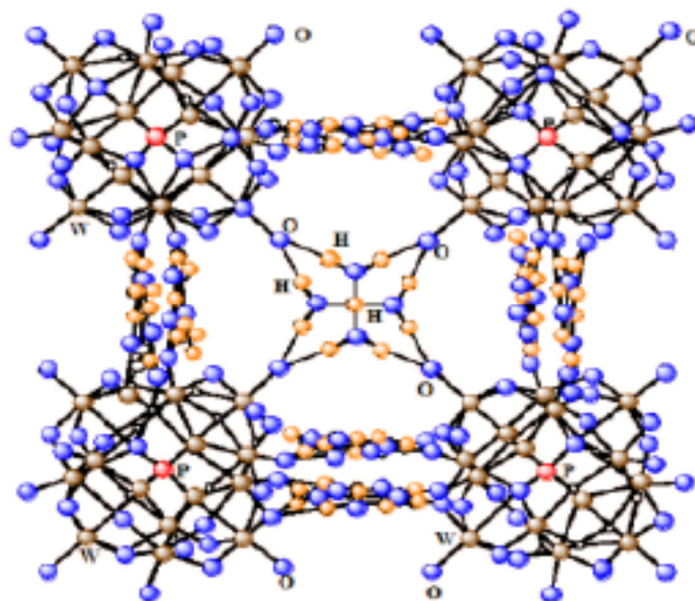


Figure I-7 : hétéropolyacides avec des ponts tétrahydroxonuim $H_9O_4^+$.

Les structures primaire et secondaire des HPAs sont présentées dans la figure I-8.

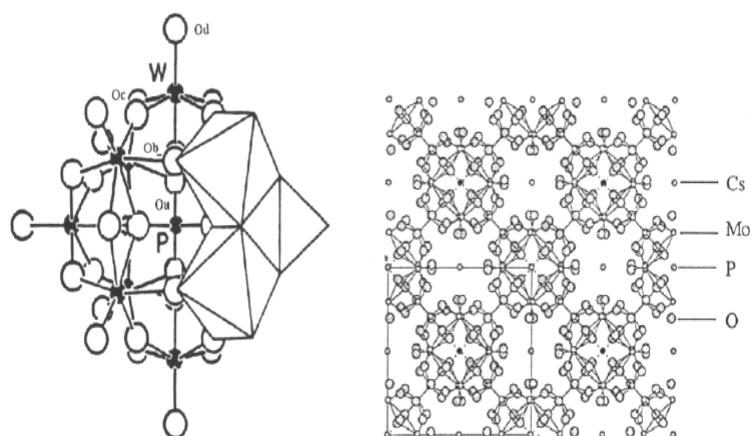


Figure I-8: Structure primaire à (gauche) et secondaire à (droite) d'un hétéropolycomposé de type keggin.

I.3.3. Structure tertiaire :

En plus des structures primaire et secondaire, il existe une autre structure dite tertiaire qui présente une importante activité catalytique à l'état solide. Elle est définie comme un assemblage d'hétéropolycomposés solides (Figure I-9).

Les tailles des particules secondaires et primaires, la structure des pores, la distribution des protons et des cations, etc. constituent les éléments de la structure tertiaire [14].

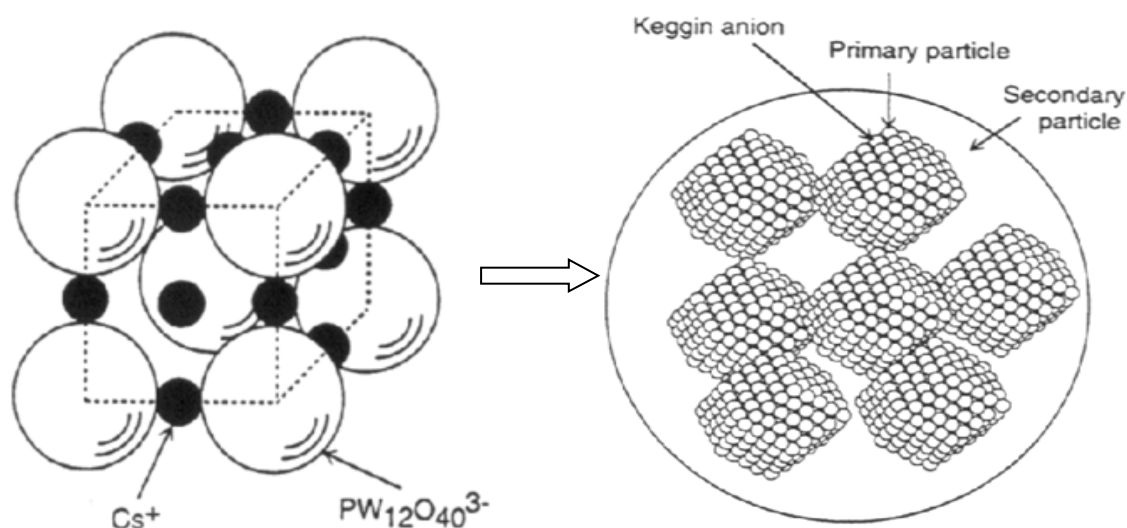


Figure I-9 : Structure secondaire ($\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ maille élémentaire); (structure tertiaire de $\text{Cs}_{2,5}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ massique [16].

I.4. Préparation des hétéropolyacides :

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique dépend de la nature des réactifs, leur stoechiométrie, le pH et la température de réaction.

En général, les hétéropolyanions sont préparés par la méthode classique dite « Ether » qui est basée sur l'acidification d'un mélange contenant des oxo-anions et des hétéroatomes (X) nécessaires qui vont être réunis par un procédé d'auto-assemblage. L'acidification est effectuée par l'addition d'un acide minéral tel que HCl , H_2SO_4 ou HClO_4 . L'addition d'éther à une solution aqueuse fortement acide du POM donne une phase visqueuse et très dense qui peut être séparée des deux autres phases.

Les hétéropolyacides se forment selon la réaction suivante :



I.5. Propriétés des polyoxométallates :

Les polyoxométallates ont des degrés d'hydratation et des masses molaires élevées (supérieurs à 2000g/mol). Ils possèdent de différentes caractéristiques telles que leur grande taille, leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transférer des électrons et des protons, leur résistance à la chaleur qui leur permet d'intervenir dans différents domaines. A titre d'exemple, les HPAs de type Keggin ^[15], ont été utilisés comme catalyseurs aussi bien dans des systèmes homogènes que dans des systèmes hétérogènes; en raison de leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices ^[16-17].

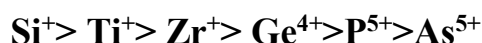
I.5.1. Stabilité des polyoxométallates :

I.5.1.1. Stabilité en solution :

La stabilité en solution des POMs de structure Keggin dépend de :

- La nature du solvant.
- L'acidité du milieu.
- La concentration.
- La nature de l'hétéroatome et de l'atome de coordination.

La stabilité des POMs avec l'hydrolyse diminue dans l'ordre des hétéroatomes et des atomes de coordination comme suit ^[13]:



Les POMs sont stables dans les milieux organiques plus qu'en solution aqueuse ^[15-16].

I.5.1.2. Stabilité à l'état solide :

La stabilité des hétéropolyanions à l'état solide dépend de la nature de leurs constituants. Le moins stable se décompose à partir de 350°C.

I.5.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions :

I.5.2.1. Acidité de Bronsted :

a) En solution :

En solution aqueuse les hétéropolyacides se comportent comme des acides de Bronsted fort, leurs protons sont complètement dissociés (Figure 10-a). Cette forte acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygènes du polyanion. L'ordre de la force d'acidité des hétéropolyacides a été rapporté pour une solution aqueuse :



Pour les hétéroatomes, la force acide augmente dans l'ordre **Co < B < Si, Ge < P**. Certains auteurs ^[17] ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant : **W(VI) > Mo(VI) > V(V) et P(V) > Si(IV)**.

Et pour la série de Keggin l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est l'acide le plus fort.

b) A l'état solide :

Les hétéropolyacides de type Keggin sont considérés comme des supers acides, par rapport aux acides usuels utilisé en catalyse. Ces propriétés acido-basiques dépendent de la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome, et du contre ion (Figure 10-b).

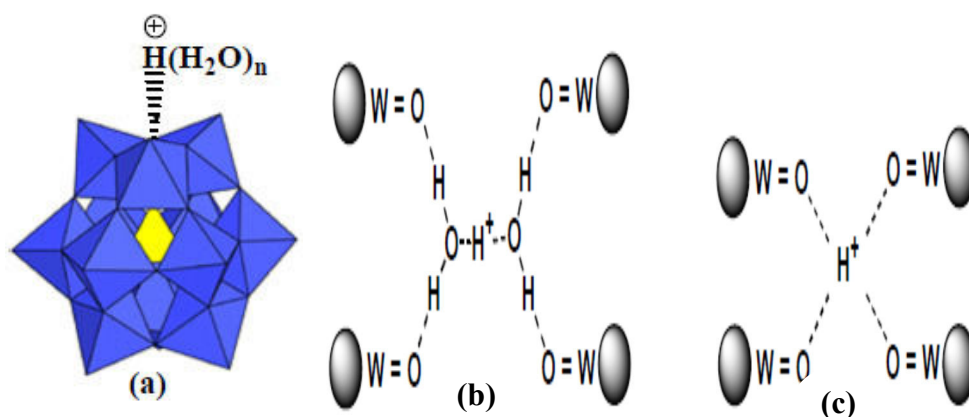


Figure I-10 : les protons acides des hétéropolyacides: (a) HPA en solution, (b) HPA à l'état solide hexahydraté: (c) HPA a l'état solide déshydraté ^[18]

I.5.2.2. Acidité de Lewis :

Les cations métalliques constituant potentiellement des sites acides de type Lewis, plus le cation est électropositif plus l'acide est très fort ^[19].

I.5.3. Propriétés redox réductrices des hétéropolyanions :

Dans les POMs, les métaux M (M= W, Mo, V,...) se présentent dans leur état d'oxydation le plus élevé. Leurs configurations électroniques généralement d^0 ou d^1 . Ils se lient aux oxygènes O_2^- , ce qui leur confère une structure à caractère ionique. Une faible donation du ligand vers le métal est constatée dans ce type de structure. Les centres métalliques, avec une couche de valence vide, sont disposés à accepter les électrons. La charge globale de ces anions dépend de l'hétéroatome, X (formellement P^{5+} , Al^{3+} , I^{7+} ...), et du métal M. A cause des différents états oxydés de ce dernier de charges formelles allant de +4 à +6, ces clusters peuvent pomper jusqu'à 32 électrons sans grand changement de leur géométrie. Ces électrons occupent la couche **d** du métal. Le potentiel de réduction dépend évidemment de la structure et de l'ion métallique.

Les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolycomposés en générale dépendent de la nature de l'atome central, de l'atome addenda et du type du contre-ion.

En solution, les HPAs sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles :

- Pour les HPAs contenant les éléments Mo (VI) et V (V), leur potentiel de réduction augmente et le pouvoir oxydant croît généralement dans l'ordre ^[20]: $W < Mo < V$.
- Le potentiel d'oxydation selon l'hétéroatome évolue dans l'ordre : $P > Ge > Si$

Les facteurs pouvant contrôler les propriétés redox sont la chaleur de formation de l'oxyde, le potentiel ionique, l'électronégativité ... etc. Ces propriétés ont été très étudiées par des méthodes polarographiques ^[21].

I.5.4. Propriétés thermiques des polyoxométallates :

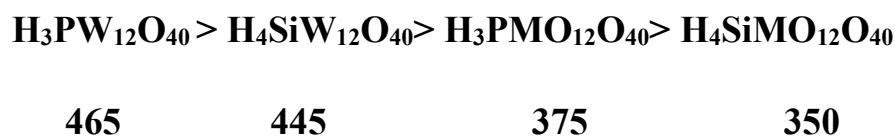
La stabilité structurale des POMs peut être compromise dans les conditions opératoires d'une réaction soit par :

- la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes ;
- l'atmosphère de la réaction (généralement réductrice).

Les HPA sont des composés fortement hydratés (de 30 molécules d'eau à 4°C) Les hétéropolyacides se cristallisent généralement à cette température avec un grand nombre de molécule d'eau sous forme d'hydrate et sous l'effet de l'augmentation de la température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

- i. L'eau de cristallisation (l'eau d'hydratation), elle est éliminée entre 30 et 200°C.
- ii. L'eau de constitution formée par les protons de l'HPA avec les atomes d'oxygènes du polyanion, elle éliminée entre 250 et 400-450°C avec la décomposition de l'HPA en oxydes métalliques [22].

Les hétéropolyacides de type Keggin sont les plus stables parmi les divers polyacides et leurs température de décomposition, telle qu'elle est estimée par ATG diminue dans la série d'hétéropolyacides suivanteselon cet ordre [13] :



I.6.5. Solubilités des polyoxométallates :

Les hétéropolysels formés avec de cation (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) sont très solubles dans l'eau et dans des solvants polaires par contre ceux formés avec de gros cations (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ... etc.) sont insolubles dans l'eau mais solubles dans des solvants organiques.

I.7. Les applications des polyoxométallates :

Les polyoxométallates sont utilisés dans des domaines divers tels que la catalyse, l'analyse chimique, l'électrochimie, la biochimie, la médecine (activité anti HIV), la science des matériaux... etc. Les différents domaines de recherche s'intéressant aux POMs sont représentés sur la (Figure I-11).

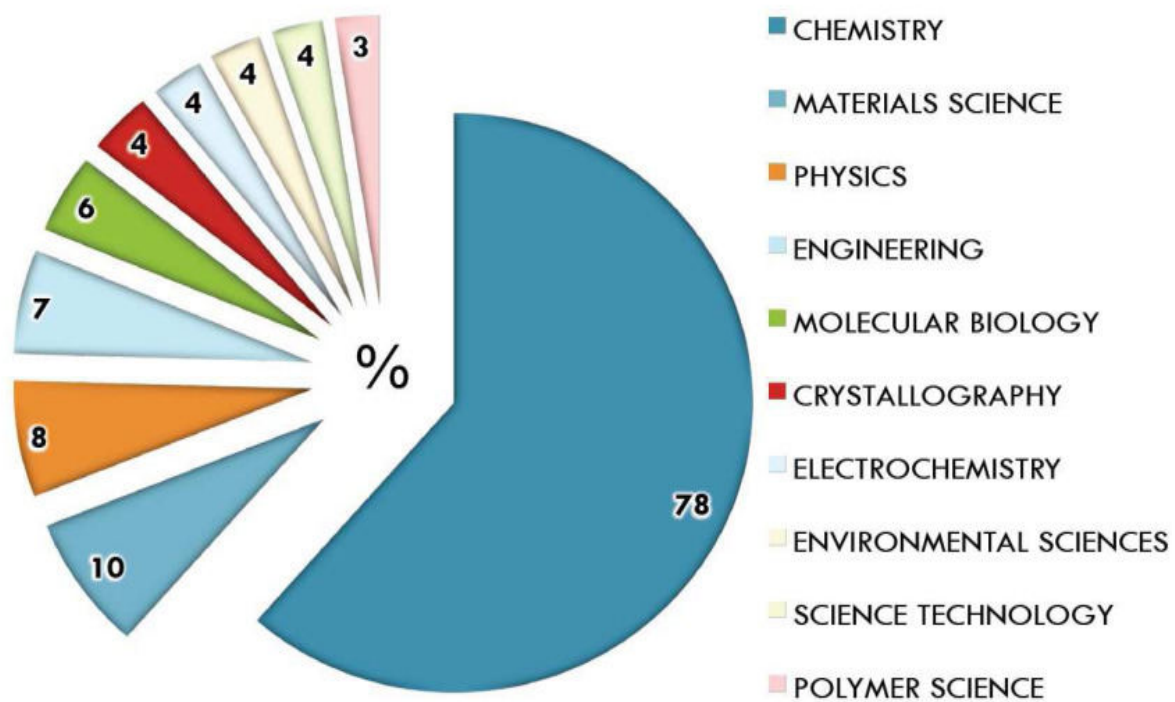


Figure I-11 : Domaines de recherche des POMs ^[23].

II. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE :

II.1. Définition de l'aspirine :

L'aspirine est un solide blanc, de point de fusion de 133°C. C'est un acide faible, dont la base conjuguée est l'anion acétylsalicylate, qui fait partie de la famille des salicylés. La plupart de ces composés sont présents dans l'écorce, les feuilles et d'autres parties de saule (Figure I-12). La salicyline est le « principe actif » du saule, c'est-à-dire la substance responsable des propriétés curatives de la plante. Naguère, on tirait la salicyline de morceaux d'écorce séchés et on s'en servait comme médicament contre la fièvre et diverses douleurs. Utilisé comme, analgésique antipyrétique, anti-inflammatoire et anticoagulant ; ce principe actif (la salicyline) peut être actuellement obtenue par une simple synthèse au laboratoire.



Figure I-12 : Les feuilles et d'autres parties du saule.

II.2. Formule chimique de l'aspirine :

L'aspirine est le nom commercial qui désigne l'acide acétylsalicylique ou l'acide 2-(acétyloxy) benzoïque de formule chimique $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (Figure I-13).

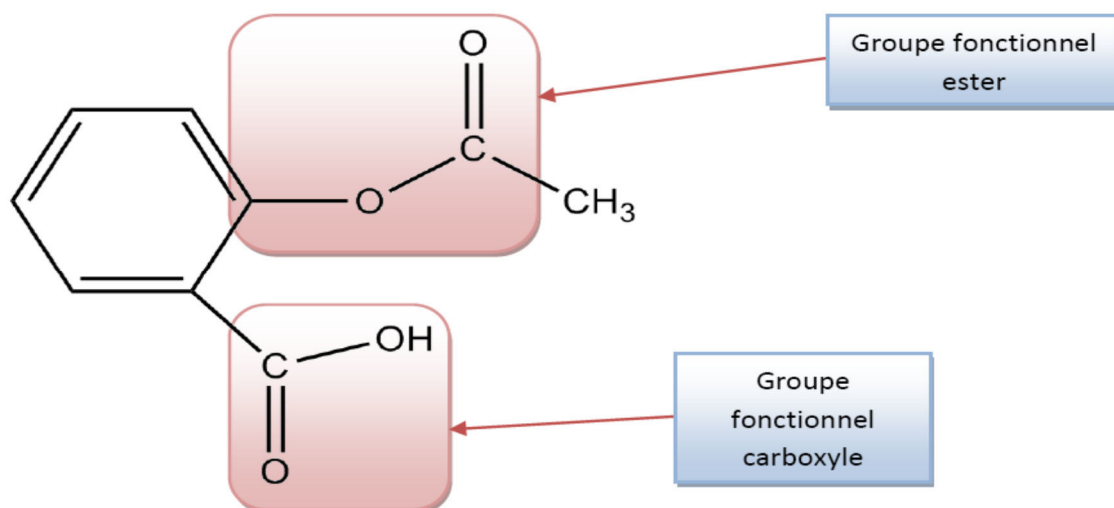


Figure I-13 : Acide acétylsalicylique (Aspirine).

II.3. Les Propriétés de l'aspirine :

II.3.1. Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physico-chimiques de l'aspirine sont reportées dans le tableau I-1.

Formule brute	$C_9H_8O_4$
Masse molaire	180.16 g/mol
Masse volumique	1.40 g/cm ³
Température de fusion	136°C
Température de vaporisation	140 ° C
pKa	3,5
Lipophile	1,19
Solubilité dans l'eau à 25°C	3,3 g /l

Tableau I-1 : Les propriétés physico-chimiques de l'aspirine.

II.3.2. Propriétés pharmacocinétiques :

L'aspirine est rapidement absorbée au niveau de l'estomac et du duodénum après administration orale. Elle est désacétylée par le foie et se trouve, sous forme d'acide

salicylique, hautement liée aux protéines plasmatiques. Sa demi-vie est de 3 à 9 heures, variant en fonction de la dose administrée. Elle est éliminée par voie urinaire.

Le facteur de biodisponibilité dépend de la dose : de 60 % pour moins de 500 mg à 90 % pour 1 g ou plus par saturation de l'hydrolyse hépatique ^[24]. La prise de certains aliments épicés semble réduire le taux d'absorption ^[25].

Pour les formes pharmaceutiques immédiates, le pic de concentration est atteint de 25 à 60 minutes après la prise. Il peut atteindre plusieurs heures après pour une forme gastro-résistante. L'absorption peut être fortement perturbée, en particulier chez le patient diabétique ^[26].

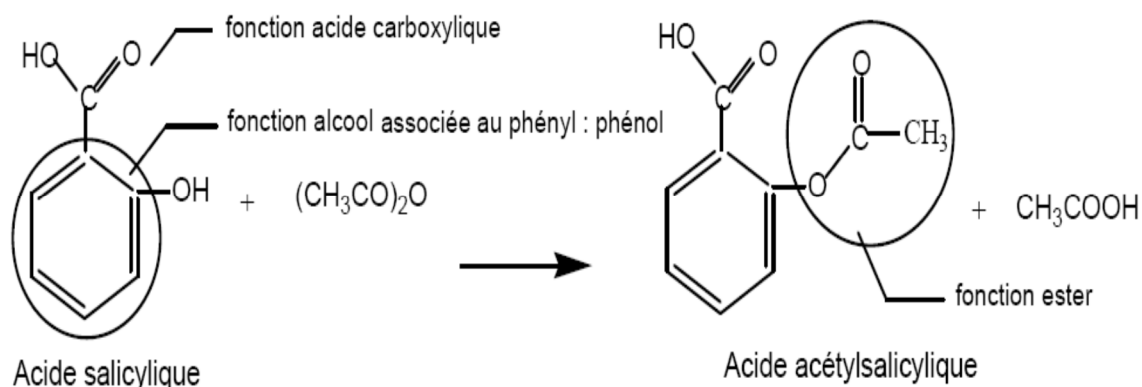
II.3.3. Propriétés pharmacologiques :

L'aspirine possède les propriétés pharmacologiques suivantes :

- Anti-inflammatoire non stéroïdien,
- Antalgique (diminution de la douleur),
- Antipyrétique (diminution de la fièvre),
- Antiagrégant plaquettaire (empêche la coagulation du sang).

II.4. Principe de synthèse de l'aspirine :

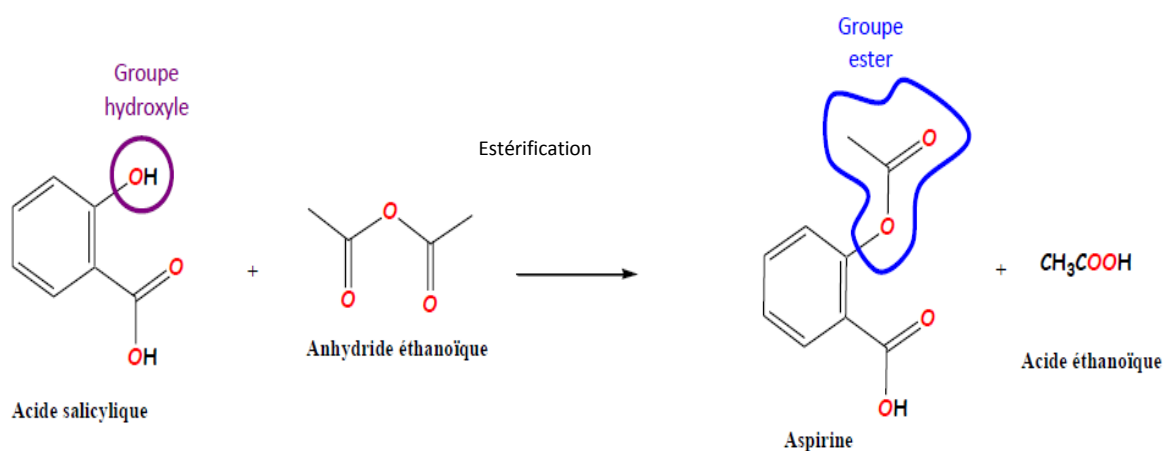
L'aspirine ou acide acétylsalicylique est préparée par acétylation de l'acide salicylique sur son groupement hydroxyle ^[27]. Cette acétylation implique une addition nucléophile de l'oxygène du phénol sur le groupe carbonyle de l'anhydride d'acide, suivie d'une fragmentation de l'intermédiaire formé. Le dérivé acétylé de l'acide salicylique obtenu est l'acide 2- acétyloxybenzoïque couramment appelé acide acétylsalicylique et qui est commercialisé sous le nom de l'aspirine. La formation de l'acide acétylsalicylique se fait, selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction a lieu sans solvant et l'aspirine brute est séparée du catalyseur et de l'acide acétique formé par lavage avec de l'eau (où l'aspirine est peu soluble) et recristallisée dans un mélange éthanol / eau.

II.5. Mécanisme réactionnel :

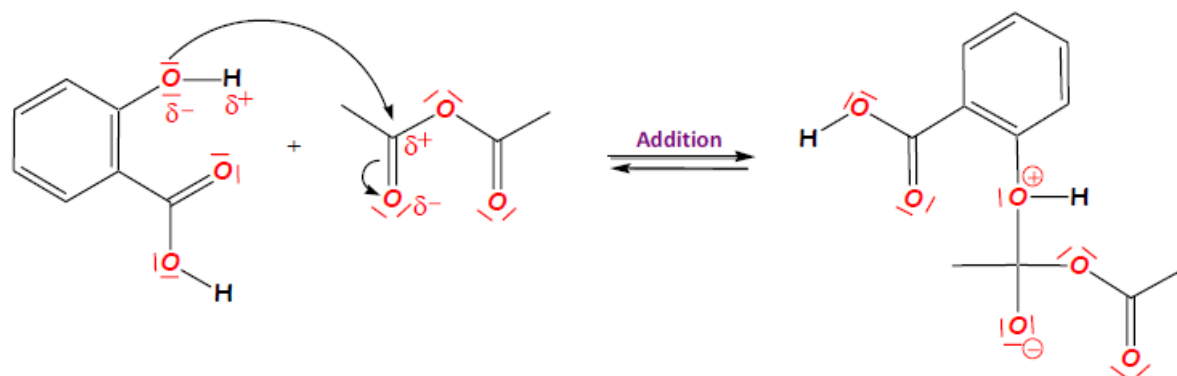
L'aspirine est obtenue par une réaction d'estérification de l'acide salicylique par l'anhydride acétique à une température voisine de 98°C [28].



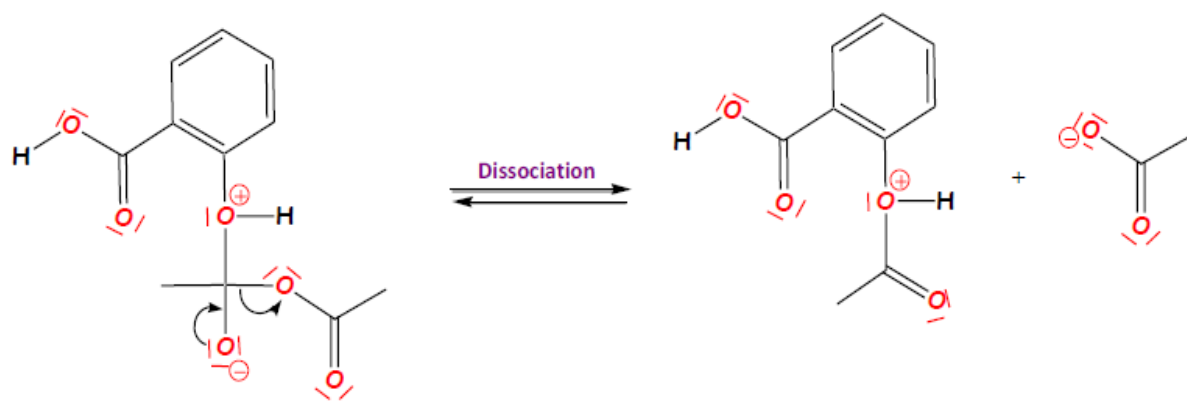
Lors de cette transformation chimique, seul un groupe caractéristique hydroxyle du réactif principal (acide salicylique) est modifié : il est remplacé par un groupe ester : il s'agit d'une réaction de substitution.

La réaction de synthèse de l'aspirine se fait en plusieurs étapes :

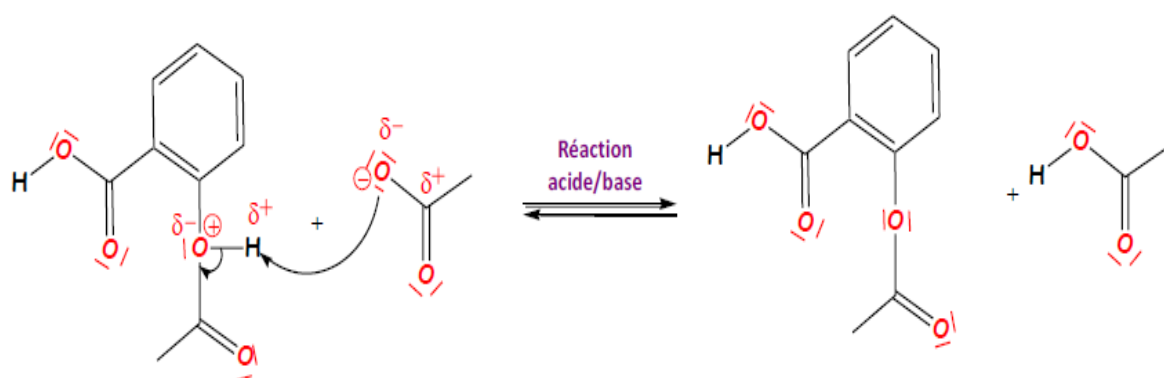
Etape 1 : Addition



Etape 2 : Dissociation



Etape 3 : Réaction acido-basique



II.1. Introduction :

D'une manière générale, il est bien établi que les propriétés essentielles d'un catalyseur notamment l'activité, la sélectivité et la stabilité thermique sont fortement liées aux conditions et à la méthode de synthèse.

Afin d'obtenir un catalyseur avec une efficacité maximale, on préfère avoir initialement le système catalytique le plus pur possible, cela nécessite beaucoup de rigueur et de savoir-faire.

La synthèse des catalyseurs de types hétéropolyanioniques nécessite trois étapes ^[1]:

- Préparation de l'hétéropoyacide en solution acide.
- Isolement de l'hétéropolyacide par l'extraction à l'éther.
- Synthèse de catalyseurs substitués, en faisant réagir la solution de l'hétéropolyacide avec un sel métallique.

II.2. Synthèse du catalyseur :

L'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [2,3]. 48 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (soit 145.9 mmol) sont dissous dans 50ml d'eau distillée et la solution ainsi préparée est agitée vigoureusement et chauffée à 80°C. 3 ml d'une solution de Na_2SiO_3 de densité $d=1,35 \text{ g/cm}^3$ sont ajoutés à la solution des tungstates de sodium. Le mélange des silicates et des tungstates de sodium est ensuite acidifié par 32 ml d'acide chlorhydrique concentré (goutte à goutte).

L'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ est ensuite extrait à l'éther en ajoutant au mélange précédent 15 ml d'acide chlorhydrique concentré et 30 ml d'éther diéthylique. Après décantation la phase inférieure, on lui ajoute la moitié de son volume en eau et on la met dans l'étuve à 50°C jusqu'à sécheresse totale.

II.3. Caractérisations physico-chimiques de l'acide 12-silicotungstique :

II.3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

L'échantillon de l'acide 12-silicotungstique est caractérisé par spectroscopie Infrarouge, afin de vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin.

D'après la littérature [4,5], les hétéropolyacides de type Keggin présentent des bandes de vibrations caractéristiques qui apparaissent dans le domaine spectral $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$. On distingue deux groupes de vibrations : le premier, situé dans la gamme 1100 à 750 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence asymétriques, entre l'hétéroatome et les oxygènes formant le tétraèdre (SiO_4^{4-}) qu'on représente par Si-O_a , entre l'ion métallique et les oxygènes terminaux (M-O_t) et entre les ions métalliques via les oxygènes de jonction entre deux octaèdres d'un même groupement trimétallique ($\text{M-O}_c\text{-M}$) ou de deux groupements trimétalliques différents ($\text{M-O}_b\text{-M}$). Le second groupe de vibration se situe dans la gamme d'environ 600 à 280 cm^{-1} , il correspond aux vibrations de déformation du squelette.

Les bandes caractéristiques les plus importantes attribuées au polyanion de Keggin sont celles des vibrations métal-oxygène :

- $\nu \text{ Si-O}_a$ à 930 cm^{-1} .
- $\nu \text{ W=O}_t$ à 985 cm^{-1} .
- $\nu \text{ W-O}_b\text{-W}$ à 875 cm^{-1} .
- $\nu \text{ W-O}_c\text{-W}$ à 776 cm^{-1} .

On repère aussi deux bandes caractéristiques de la présence de l'eau d'hydratation ou celle du support (KBr) : une, très large aux alentours de 3400 cm^{-1} ($\nu \text{ O-H}$) et une autre plus fine à 1620 cm^{-1} ($\delta \text{ H}_2\text{O}$).

Le spectre infrarouge de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ est représenté sur la (Figure II-1).

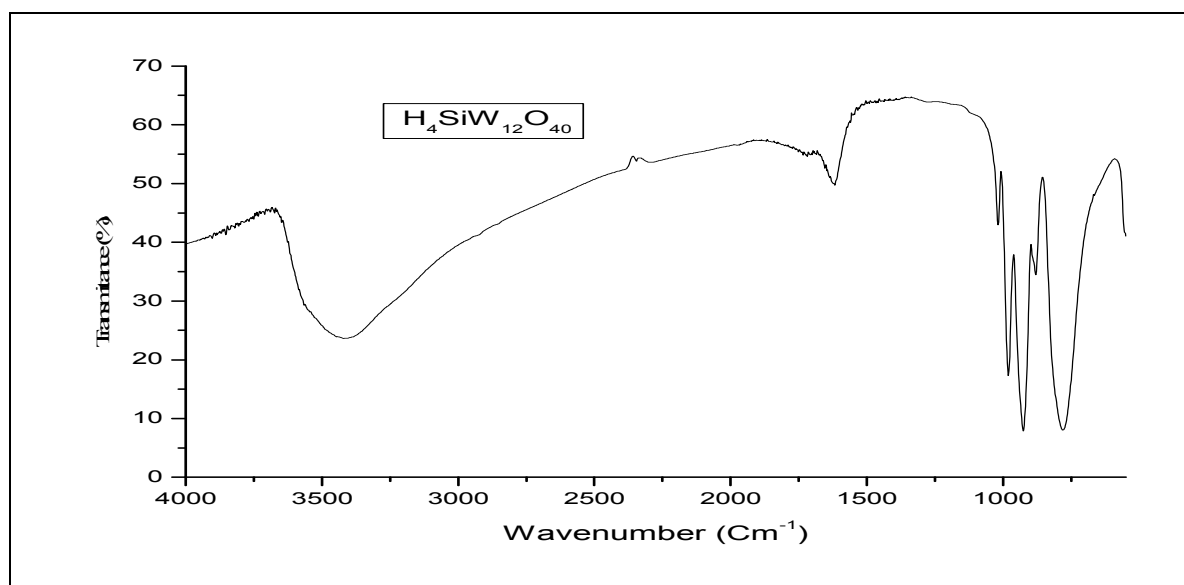


Figure II-1 : Spectre IR de l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

II.3.2. Analyse par spectroscopie UV-vis :

Dans le proche UV, les hétéropolyanion de type Keggin présentent deux bandes d'absorptions caractéristiques aux alentours de 200 et 280 nm. Selon la littérature [6]. Ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons $W=O_t$ et $W-O_b / O_c$ (Figure II-2).

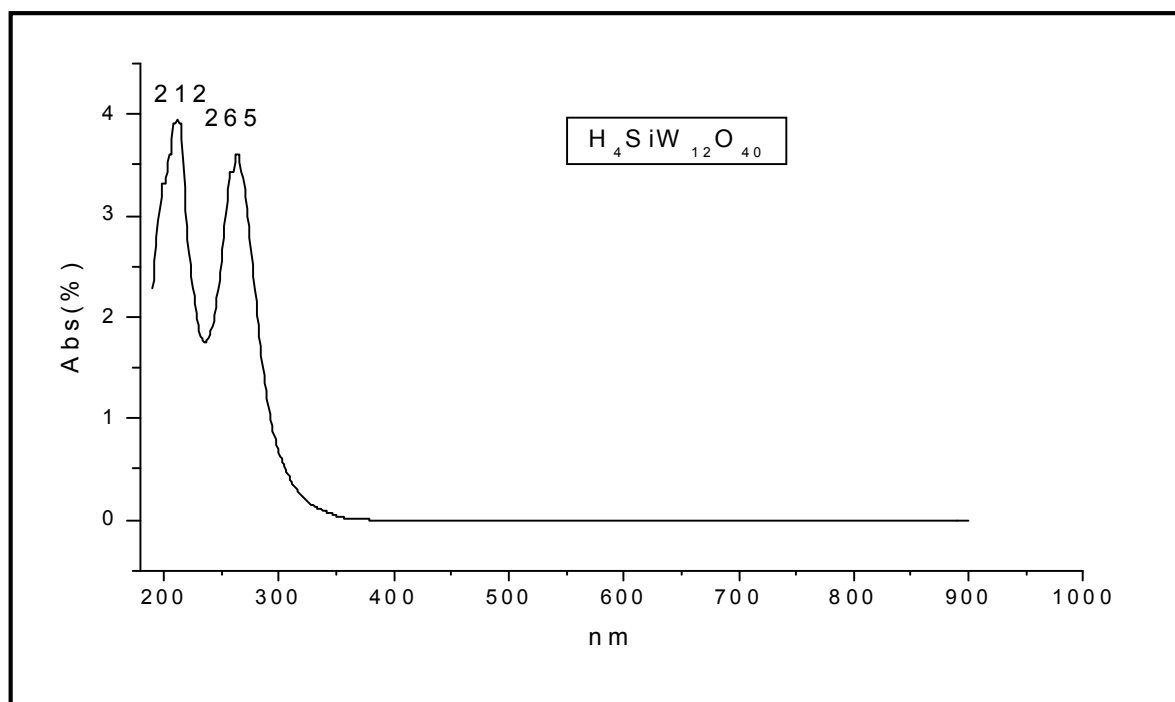


Figure II-2 : Spectre UV-visible de catalyseur $H_4SiW_{12}O_{40}$.

II.3.3. Analyse par DRX :

Il ressort de notre étude qu'à température ambiante, l'hétéropolyacide $H_4SiW_{12}O_{40}$ est hydraté à 13 ou 14 molécules d'eau.

Le spectre de diffraction de rayons X de l'acide $H_4SiW_{12}O_{40}$ présenté dans la (Figure II-3) montre une structure triclinique dont les paramètres de maille sont : ($a= 14.15$, $b= 14.13$, $c=13.60$) et ($\alpha= 111.91^\circ$, $\beta=110^\circ$, $\gamma=60.6^\circ$).

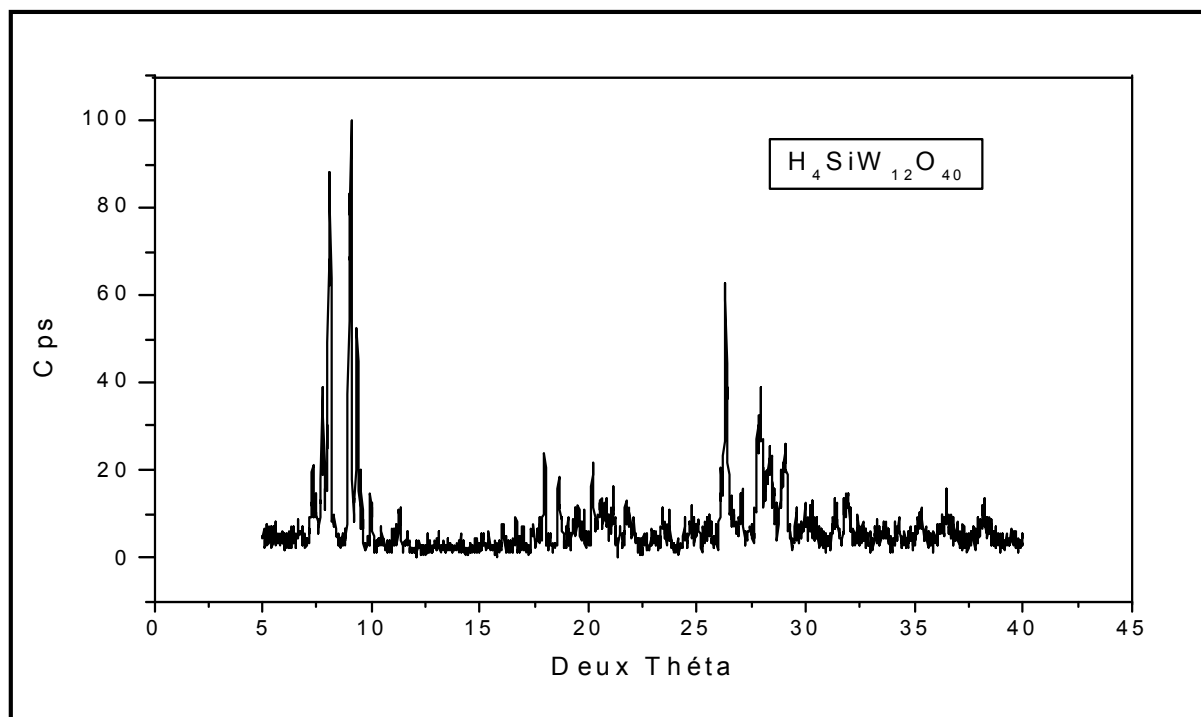


Figure II-3: Spectre DRX de l'acide $H_4SiW_{12}O_{40}$.

II.3.4 Analyse Thermogravimétrique(ATG) :

L'acide $H_4SiW_{12}O_{40}$ obtenu à l'état solide après synthèse, est hydraté 13-14 molécules d'eau de cristallisation par anion de Keggin. L'analyse thermo-gravimétrique est la technique adaptée qui permettra de déterminer le nombre de molécules d'eau contenues dans le solide étudié. De plus, elle mettra en évidence :

- L'existence éventuelle d'hydrates intermédiaires,
- Le domaine de stabilité de l'anhydre,
- Le départ des molécules d'eau dites de constitution.

La courbe d'ATG de l'acide 12-silicotungstique (**Figure II-4**) indique la variation de masse de ce dernier en fonction de la température.

Dans cette courbe l'échantillon montre une perte de poids rapide et continue entre 120° C et 200° C (environ 3%). Elle correspond à la perte d'eau de cristallisation. Jusqu'aux alentours de 350°C, on observe un palier correspondant à l'acide anhydre. La perte de masse jusqu'à 550°C correspond à la perte d'eau de constitution laissant place à un palier attribué aux différents oxydes lors de la destruction du polyanion.

La décomposition des sels peut être résumée par l'équation suivante :

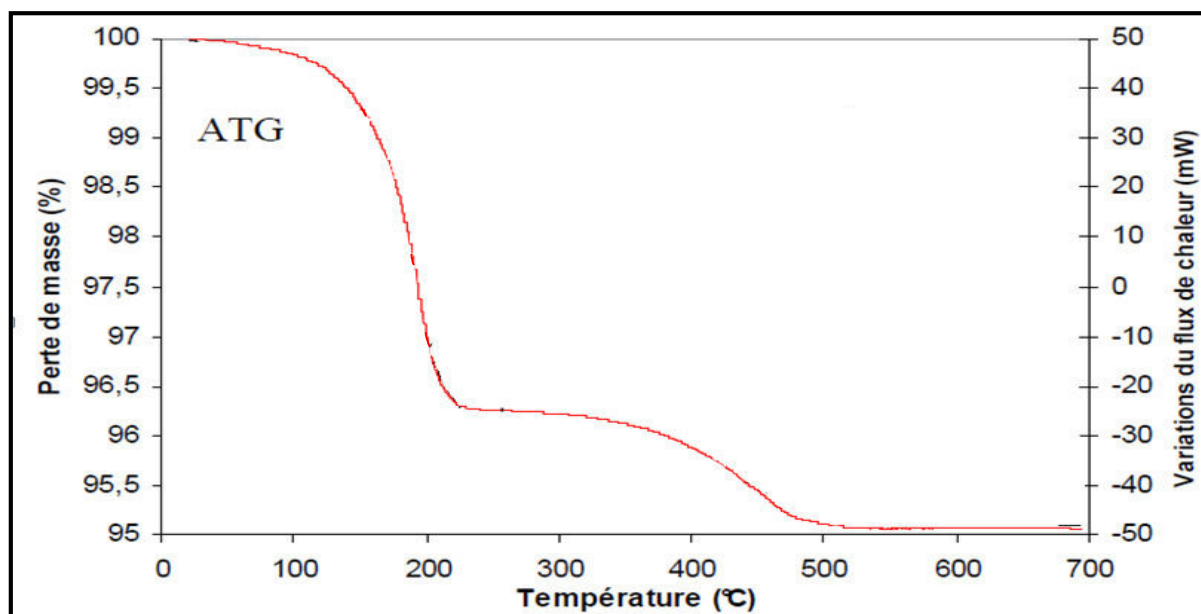


Figure II-4 : Courbe ATG de l'acide H₄SiW₁₂O₄₀.

II.4. Conclusion :

La synthèse de l'acide H₄SiW₁₂O₄₀ a été effectuée d'après les méthodes décrites dans la littérature.

Du point de vue moléculaire la présence de l'entité de Keggin a été confirmée par la spectroscopie IR et UV.

Les spectres DRX ont montré que le composé qu'on a synthétisé est bien cristallisé dans le système triclinique.

L'analyse thermogravimétrique montre que la structure Keggin de l'acide 12-silicotungstique est conservée jusqu'à 350 °C, au-delà il se trouve sous forme d'un mélange d'oxydes.

III.1. Introduction :

Pour évaluer les propriétés catalytiques de l'acide silicotungstique $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ synthétisé, on présentera dans ce chapitre les résultats de la réactivité de cet acide connu comme catalyseur dans une réaction de synthèse simple qui est la synthèse de l'aspirine.

III.2. Réaction de synthèse de l'aspirine :

III.2.1. Mise en œuvre de la réaction :

La réaction de synthèse de l'aspirine est catalysée par des ions H^+ qui proviennent souvent de l'acide fort utilisé comme catalyseur (H_2SO_4), dans notre travail la synthèse de l'aspirine a été faite en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide silicotungstique synthétisé.

III.2.2. Mode opératoire :

- Préparer un bain marie à 70 °C.
- Introduire 3g d'acide salicylique en poudre dans un ballon.
- Ajouter sous hotte un volume d'anhydride acétique (selon le rapport étudié).
- Ajouter 0,05 g de l'acide silicotungstique.
- Agiter bien pour dissoudre le mélange.
- Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon (montage du chauffage à reflux).
- Chauffer le mélange au bain marie à 70 °C pendant 10 min environs tout en agitant régulièrement.
- Retirer le ballon du bain marie en gardant le réfrigérant, attendre que le mélange refroidisse.
- Introduire progressivement et par petites quantités , environs 80 ml d'eau distillée froide par le haut du réfrigérant, on observe alors la cristallisation de l'aspirine.
- Placer le ballon dans un bain d'eau glacée pendant environs 10 min.
- Filtrer sur montage buchner et rincer à l'eau distillée froide.

Chapitre III Activité catalytique de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dans la synthèse de l'aspirine

- Placer le produit solide recupere dans un becher, ajouter 10 ml d'éthanol pur et agiter avec un agitateuren verre.
- Verser le contenu du becher dans un autre becher contenant 20 ml d'eau glacee.
- Filtrer a nouveau sur buchner.
- Secher les cristaux entre deux morceaux de papier filtre et peser le produit obtenu.



Figure III-1 : Photos du montage de la synthèse de l'aspirine.

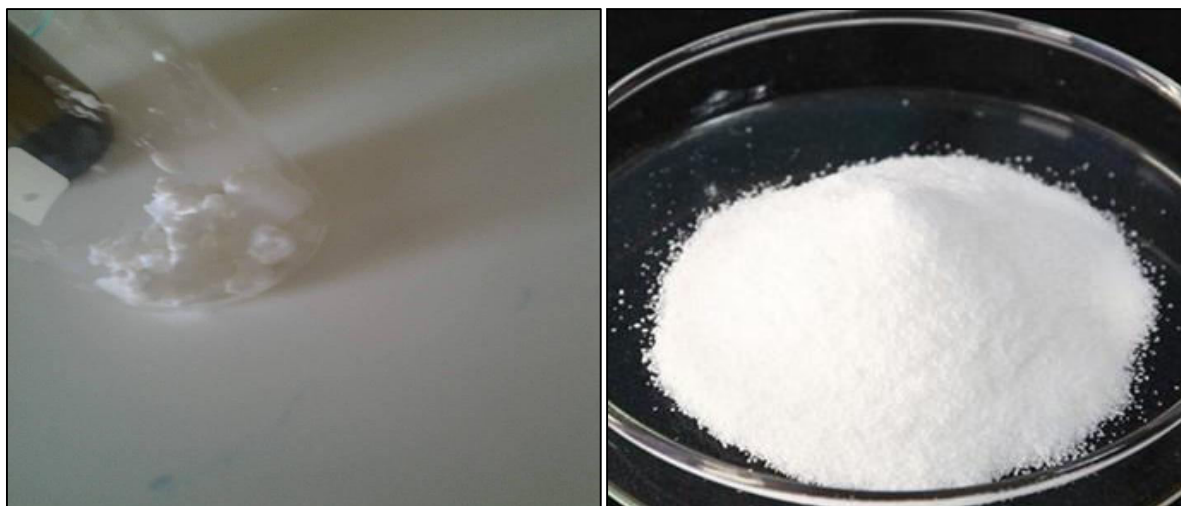


Figure III-2: Cristaux de l'aspirine obtenue avant et après séchage.

III.2.3. Méthode de calcul du rendement

Le rendement est calculé comme suit :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse expérimentale (g)}}{\text{masse théorique (g)}} * 100$$

Avec masse théorique = $n * M$.

n : nombre de moles de l'aspirine obtenu.

$n_{\text{aspirine}} = n_{\text{acide salicylique}} = m / M = 3 \text{ g} / 138 \text{ g. mol}^{-1} = 0,02 \text{ mol}$.

M : masse molaire de l'aspirine (180 g. mol^{-1}).

Donc on aura : $m_{\text{théorique}} = 3,6 \text{ g}$.

III.2.4. Résultats expérimentaux

III.2.4.1. Effet du catalyseur

La synthèse de l'aspirine a été étudiée sans catalyseur et en présence des catalyseurs H_2SO_4 , H_3PO_4 et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et ce afin de comparer leurs performances catalytiques dans cette réaction. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau III-1**.

\$

Catalyseur	Rendement (%)
H_2SO_4	69,84
H_3PO_4	74,01
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	79,5
Sans catalyseur	40,35

Tableau III-1: Influence du catalyseur sur le rendement de la synthèse de l'aspirine.

D'après les résultats du tableau 1, on remarque que tous les catalyseurs ont montré une certaine activité catalytique dans la synthèse de l'aspirine. Le rendement obtenu avec l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (79,5%) est meilleur par rapport à H_2SO_4 (69,84%) et H_3PO_4 (74,01%), ceci est expliqué par les propriétés (acido-basiques, oxydo-reductrices...) connues pour ce genre de catalyseurs. Quant à la synthèse sans catalyseur elle présente un rendement qui ne dépasse pas 40,35%, ce qui est dû au fait que la réaction est incomplète et nécessite beaucoup de temps.

III.2.4.2. Effet du rapport acide salicylique/anhydride acétique :

Le tableau ci-dessous montre l'effet du rapport molaire acide salicylique/anhydride acétique sur le rendement de la synthèse de l'aspirine réalisée à 70° C sur une masse de 0,05 g de catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ après 10 min de réaction.

Rapport	1/1	1 /2	1/3
Rendement(%)	76,65	80,21	48,20

Tableau III-2: Influence du rapport molaire acide salicylique/anhydride acétique.

On remarque que le rendement augmente lorsque le rapport salicylique/anhydride acétique passe de 1/1 (76,65%) à 1/2 (80,21%). Quand le rapport molaire du acide/anhydride ait une valeur de 1/3, le rendement n'atteint même pas les 50%, ce qui est expliqué par le fait que l'anhydride éthanoïque en excès est hydrolysé en acide éthanoïque et bloque les sites actifs sur la surface du catalyseur et donc réduit son efficacité.

III.2.4.3. Effet de la température :

Le **tableau III-3** rapporte le rendement de la synthèse de l'aspirine effectuée sur le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ à différentes températures (50, 70 et 90°C) dans les conditions suivantes :

Chapitre III Activité catalytique de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dans la synthèse de l'aspirine

- rapport molaire acide salicylique /anhydride acétique 1/1.
- masse de catalyseur 0.05 g.
- temps de réaction de 10 min.

Température (°C)	50	70	90
Rendement (%)	76.20	78.20	66,83

Tableau III-3: Influence de la température sur le rendement de la synthèse de l'aspirine.

Le rendement de la réaction de synthèse de l'aspirine sur le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ passe de 76,20% à 78,20% lorsque la température passe de 50 à 70°C, ceci est dû à l'agitation moléculaire; les chocs entre les molécules apportent plus de collisions avec une énergie suffisante (énergie d'activation) pour briser les liaisons chimiques, former des produits et donc entraîner des valeurs de rendement plus élevées.

Lorsque la température atteint les 90°C, on remarque une chute du rendement jusqu'à 66.83% ceci est expliqué par la rupture des liaisons ; moins de produits formés donc diminution du rendement.

III.2.4.4. Effet du temps de la réaction :

Le temps de réaction est également un facteur important pour la réaction. Le tableau 4montre l'effet du temps de réaction sur le rendement de la réaction de synthèse de l'aspirine sur 0,05g de catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ à la température à 70°C avec un rapport acide salicylique/anhydride acétique 1/1.

Temps (min)	10	20	30
Rendement (%)	77.02	79,45	63.41

Tableau III-4: Influence du temps sur le rendement de synthèse de l'aspirine.

D'après les résultats du tableau 4, le rendement augmente avec l'augmentation du temps de réaction de 10 à 20 min. Il passe de 77,02%à 79,45%, ceci est dû à l'arrêt de la réaction avant qu'elle se termine. Quand on opère avec un temps de 30 min, on remarque que le rendement devient moins important (63,41%), cela est expliqué par un temps de réaction plus long.

III.2.4.5. Effet de la masse du catalyseur :

L'influence de la quantité du catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ a été étudiée dans la synthèse de l'aspirine, en variant la masse du catalyseur de 0.05 à 0.2 g et en gardant les mêmes conditions expérimentales précédentes. Les résultats obtenus sont portés dans le **tableau III-5**.

La masse du catalyseur (g)	0.05	0,1	0.2
Rendement (%)	78.90	82,65	82.58

Tableau III-5: Influence de la masse du catalyseur sur le rendement.

Les résultats montrent que l'efficacité de synthétiser l'aspirine croît avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Le rendement passe de 78,90% à 82,65% lorsque la masse du catalyseur passe de 0,05 g à 0,1 g, ce qui s'explique par la disponibilité des sites actifs dans le catalyseur (une quantité suffisante). Lorsque la masse du catalyseur passe 0.2g, le rendement a presque le même avec celui obtenu avec une masse de catalyseur de 0,1 g (soit 82.65%). L'ajout de catalyseur entraîne une précipitation ce qui empêche d'améliorer le rendement.

III.2.4.6. Conclusion :

En rassemblant les résultats obtenus, les conditions optimales pour la synthèse de l'aspirine sur le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sont les suivantes :

- ✓ Rapport acide salicylique/anhydride acétique = 1/1.
- ✓ Temps de réaction $t = 20$ min.
- ✓ Masse du catalyseur = 0,1g.
- ✓ Température = 70 °C.

III.3. Identification des produits synthétisés :

Pour savoir si on a synthétisé le produit voulu (l'aspirine), on a effectué une série d'analyses d'identification, à savoir la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie ultra-violet (UV-visible), microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que l'identification du point de fusion.

II.3.1. Identification du point de fusion :

On procède en utilisant un fusionmètre, dans lequel on met une quantité de poudre à analyser (l'aspirine) et on lui donne un intervalle de température $[T_{\min}, T_{\max}]$ puis on observe le phénomène de fusion. On a obtenu les résultats résumés dans le tableau ci-dessous.

	Avec le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	Sans catalyseur
Point de fusion l'aspirine synthétisée	147 °C	159°C

Tableau III-6: Point de fusion de l'aspirine synthétisée.

D'après ces résultats, on déduit que le produit synthétisé en utilisant le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ est l'aspirine car sa température de fusion est proche de celle de l'aspirine pure (138°C). En absence de catalyseur, le point de fusion du produit synthétisé sans catalyseur est très proche de celui de l'acide salicylique (159°C) ceci est expliqué par le fait que l'aspirine soit produite en faibles quantités et que la réaction est incomplète ce qui veut dire qu'il y a toujours dans le mélange réactionnel de l'acide salicylique.

III.3.2. Identification par spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une bonne méthode pour l'identification des produits en indiquant la présence des groupes fonctionnels des molécules. Le spectre Infrarouge de l'aspirine est reporté sur la (**Figure III-3**) et les positions des bandes et leurs intensités sont indiquées dans le **tableau III-7**.

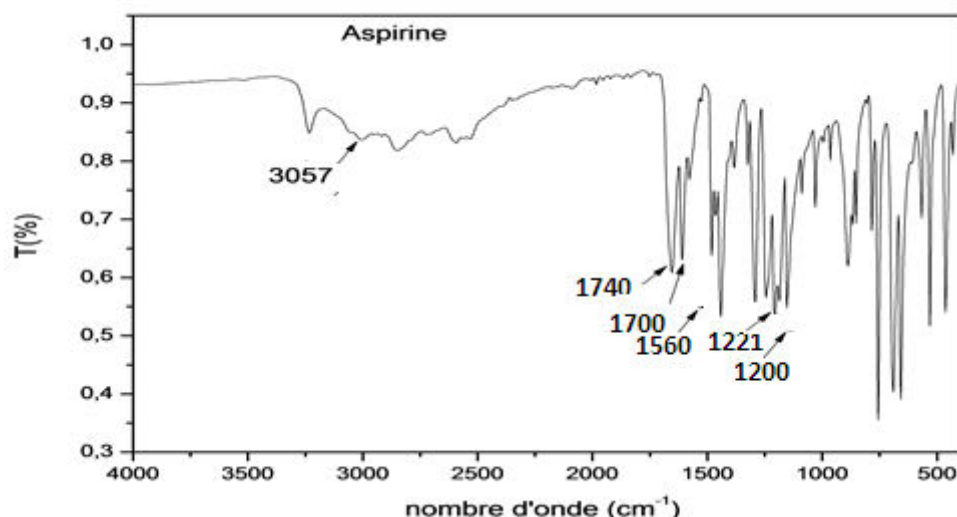


Figure III-3: Spectre IR de l'aspirine.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C tri-H aromatique O-H _{carboxylique} lié	Valence	3030-3080 2500-3200	Moyenne Forte à Moyenne (large)
C=O _{ester} C=O _{Acidecarboxylique}	Valence	1700-1740 1680-1710	Forte
C=C _{aromatique}	Valence	1450-1600	Forte
C-O _{ester}	Valence	1050-1450	Forte
C-C	Valence	1000-1250	Forte

Tableau III-7: Positions et intensités des bandes IR de l'aspirine ^[1].

Le spectre IR de l'aspirine montre deux bandes dans la zone 1700-1740 cm^{-1} , la première d'intensité plus importante vers 1700 cm^{-1} , elle correspond au groupement C=O d'un acide carboxylique et la seconde vers 1740 cm^{-1} ; elle est attribuée au groupement C=O d'un ester. Une autre bande d'intensité importante confirmant la présence de la fonction ester dans notre aspirine est enregistrée à 1200 cm^{-1} caractérisant les vibrations de la liaison C-O.

Quant à la présence de la fonction acide carboxylique, elle est confirmée par la présence d'une large bande aux environs de 3050 cm^{-1} qui est attribuée d'après les valeurs de la littérature portées sur le **tableau III-7** aux vibrations de la liaison O-H de l'acide carboxylique.

D'autres bandes caractérisant la présence du cycle benzène ont été enregistrées, à savoir la bande située entre 3020 et 3080 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de liaison C-H pour d'un composé aromatique, la double liaison C=C dans la zone de 1450 à 1600 cm^{-1} et celle vers 1221 cm^{-1} qui correspond à la liaison simple C-C.

III.3.3. Identification par spectroscopie UV-visible :

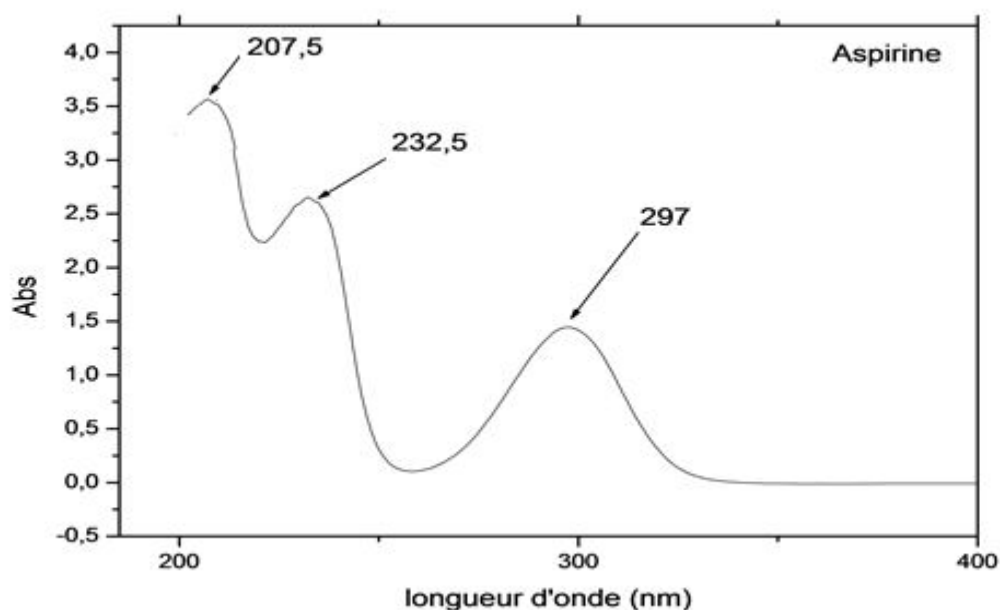


Figure III-4: Spectre UV-vis de l'aspirine.

Le spectre ultraviolet-visible de l'aspirine présente trois bandes caractéristiques à des longueurs d'ondes différentes. La première est observée aux alentours de 207.5 nm , elle est attribuée à une transition $n-\sigma^*$ qui correspond au groupe O-H. La seconde bande vers 232.5 nm attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ correspond au benzène. Quant à la troisième bande notée à 297 nm , elle correspond à la transition $n-\pi^*$ du groupement C=O.

Les valeurs d'absorbances de notre spectre UV-vis sont bien en accord avec les valeurs théoriques représentées dans le **tableau III-8**.

Bande	Transition	λ_{max}	Intensité
O-H	transitions $n-\sigma^*$	$150\text{ nm} < \lambda_{\text{max}} < 250\text{ nm}$	intensité moyenne

Benzène	transitions π - π^*	$\lambda_{\text{max}} > 190 \text{ nm}$ ($> 400 \text{ nm}$ pour systèmes très conjugués)	forte intensité
C=O (acide et ester)	transitions n - π^*	$\lambda_{\text{max}} > 190 \text{ nm}$	faible intensité

Tableau III-8: Quelques données spectrales [2-3].

III.3.4. Identification par Microscopie électronique à balayage :

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des cristaux de l'aspirine synthétisée montre que ces derniers sont sous forme de feuillets et présentent une structure ordonnée comme le montre la (**Figure III-5**).

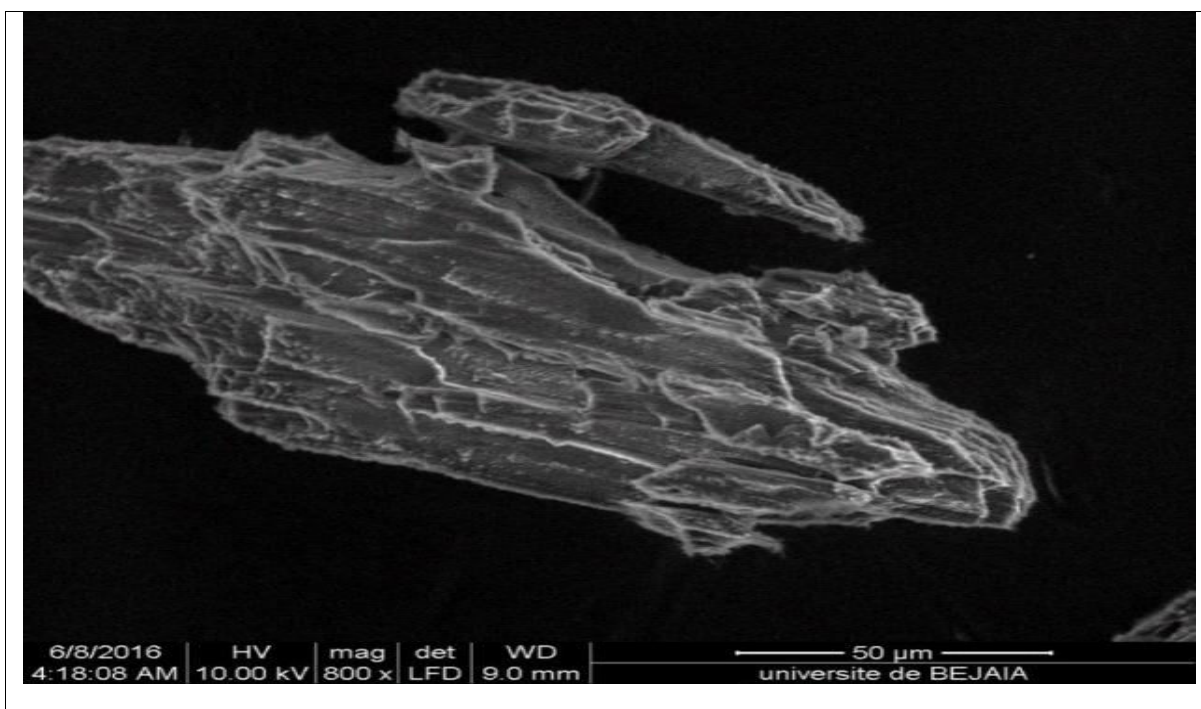


Figure III-5: La photographie de l'analyse MEB de l'aspirine.

III.4. Conclusion :

- Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que le catalyseur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ très actif dans la réaction de synthèse de l'aspirine en le comparant aux acides utilisés habituellement. Ses performances catalytiques dépendent à la fois de la température de réaction, du rapport molaire acide salicylique /anhydride acétique, du temps de la réaction ainsi que de sa masse utilisée durant la réaction.
- Le produit obtenu lors de la réaction étudiée a été identifié par différentes techniques physicochimiques : il s'agit bien de l'aspirine.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé la structure de l'hétéropolyacide de type Keggin $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Ses propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction de synthèse de l'aspirine. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1. La synthèse du catalyseur a été effectuée en solution à partir de mélange de tungstates de sodium, silicates de sodium et d'acide chlorhydrique.
2. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin SiW_{12} a été confirmée par la spectroscopie infrarouge, UV-vis et par diffraction des rayons X.
3. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de notre catalyseur a montré qu'il est stable jusqu'à 350°C .
4. Les résultats de la réactivité de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ connu comme catalyseur dans la réaction de synthèse de l'aspirine ont montré que ce dernier est très actif en le comparant à l'acide sulfurique et phosphorique utilisés habituellement dans cette réaction. Ses performances catalytiques dépendent à la fois de la température de réaction, du rapport molaire acide salicylique /anhydride acétique, du temps de la réaction ainsi que de sa masse utilisée durant la réaction.
5. Le produit obtenu lors de la réaction de synthèse de l'aspirine a été identifié par spectroscopie IR, UV-vis, MEB et par identification du point de fusion : il s'agit bien de l'aspirine.

ANNEXES

Annexe 1

Infrarouge IR :

Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie infra-rouge en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier type «FTIR 800.SHIMADZU». Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1 mg de catalyseur avec 100 mg de KBr. Ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles. L'acquisition des interferogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par un microordinateur incorporé au spectromètre.

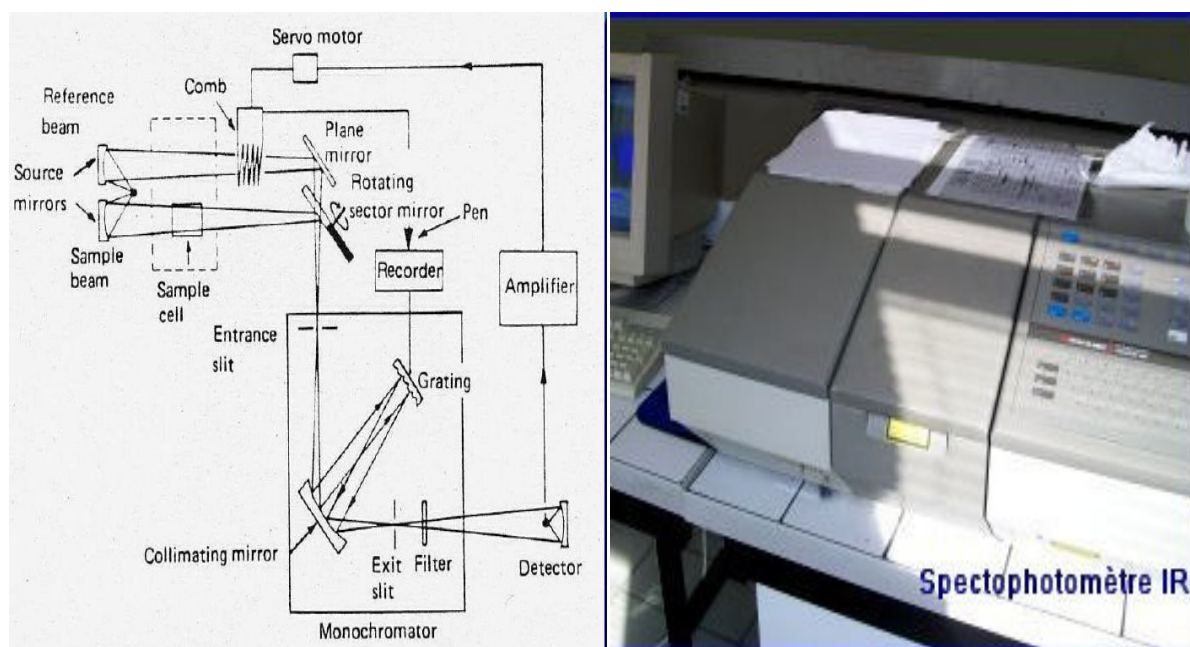


Figure II-1: Principe de fonctionnement de spectrophotomètre IR.

Annexe 2

Ultra-violet-Visible :

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre « UV-1601PC-SHIMADZU » sur des solutions diluées (10^{-5} à 10^{-3} M) avec comme solvant l'acétonitrile. Cette méthode est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une énergie entre 555-35 Kcal avec nos solides. Ce rayonnement est capable de provoquer des transitions des électrons les moins liés des atomes. Le passage d'un rayonnement UV-Vis à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique : intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$$

Avec :

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

l : épaisseur de la substance en solution.

c : concentration en mol/l.

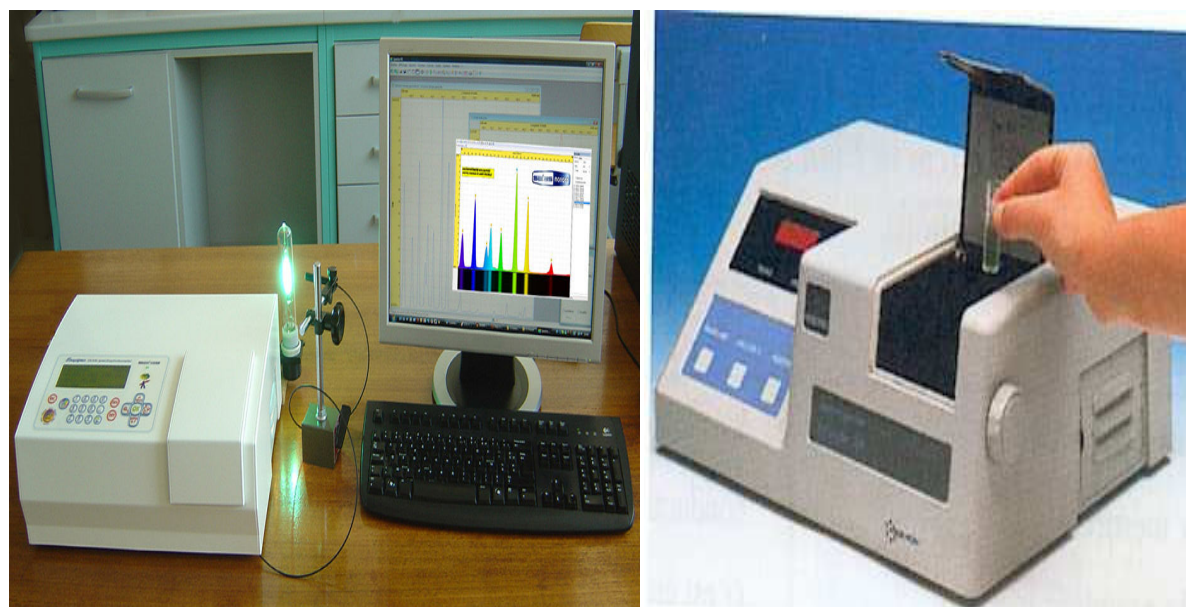


Figure II-3: spectrophotomètre UV.

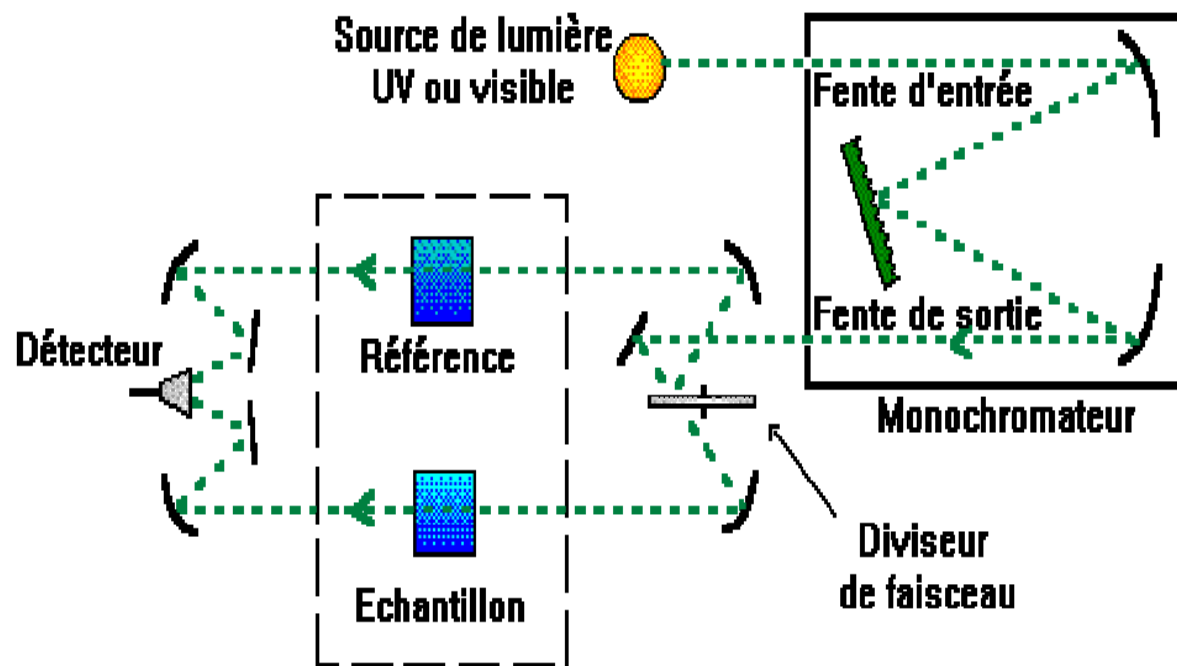


Figure II-4: Principe de fonctionnement de spectrophotomètre UV.

Annexe 3

Diffraction des rayons X (DRX) :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'ondes comprise entre 0.1 et 10Å. L'analyse par diffraction rayon X permet d'identifier les phases et leur évolution après de différents traitements.

L'identification des phases par analyse radiocristallographique des poudres et des matériaux frittés, est effectuée sur un diffractomètre *Bruker D8 Advance* à anticathode de cuivre muni

- D'un filtre de nickel : à l'aide d'un micro-ordinateur, on enregistre le spectre des rayons X diffractés.

- Un logiciel *EVA* est utilisé pour l'identification des phases, par comparaison des distances interréticulaires d_{hkl} en fonction des indices de Miller hkl tirées à partir des angles de Bragg

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où :

n : ordre de diffraction (nombre entier)

d_{hkl} : distance irréticulaire entre deux plans de même famille.

θ : Angle d'incidence sur la famille réticulaire.

λ : la longueur d'onde.

Le paramètre de maille est lié à la distance interréticulaire par la relation :

Pour le système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Pour le système hexagonal :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Et les intensités mesurées à partir du spectre, les valeurs réunies dans un fichier JCPDS.

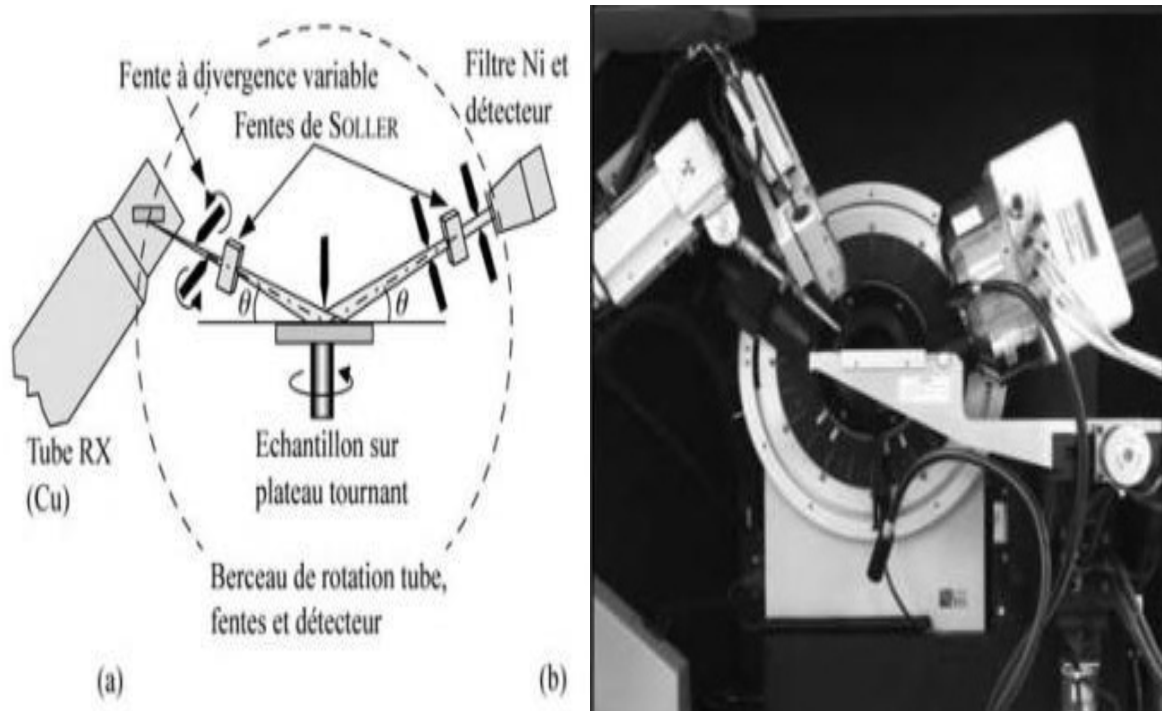


Figure II-7: Schéma de principe de diffraction des rayons X.

La méthode des poudres sur un diffractomètre type «D8.ADVANCE-SIEMENS».

Le principe consiste à envoyer une onde sur les atomes d'un échantillon qui deviennent des sources de rayonnement diffracté. Les échantillons ont été contenus dans une porte à échantillon situé au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz. La différence de marche entre les rayons issus de deux atomes est de $2d \sin \Theta$

Où:

Θ : l'angle de diffraction.

d: la distance entre deux atomes d'un réseau tridimensionnel.

On peut calculer les distances d_{hkl} correspondant à différents plans cristallographiques du cristal en utilisant une radiation $K\lambda$ du cuivre strictement monochromatique avec $\lambda = 1,506 \text{ \AA}$. L'intensité des raies et l'angle de diffraction 2Θ sont directement donnés sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir les distances interréticulaires par la loi de BRAGG : $2d_{hkl} \sin \Theta = \lambda$.

Avec Θ : l'angle de BRAGG.

On aura ainsi une liste de valeurs d_{hkl} avec leurs intensités, cette liste nous permet à l'aide du fichier A. S. T. M d'identifier les phases cristallines existantes dans la poudre analysée.

Annexe 4

Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) :

L'appareil de thermo-gravimétrie utilisée était un ATG TG 209 F1 de NETZSCH (Figure II-9). Cette thermo-balance était équipée d'un passeur d'échantillons piloté informatiquement.

Les échantillons ont été placés dans des creusets réutilisables en alumine.

Au cours de chaque acquisition, le four était balayé par à un flux continu d'azote de 40 ml.min^{-1} . Tous les thermogrammes représentent la variation relative de masse de l'échantillon en fonction de la température dans le four.

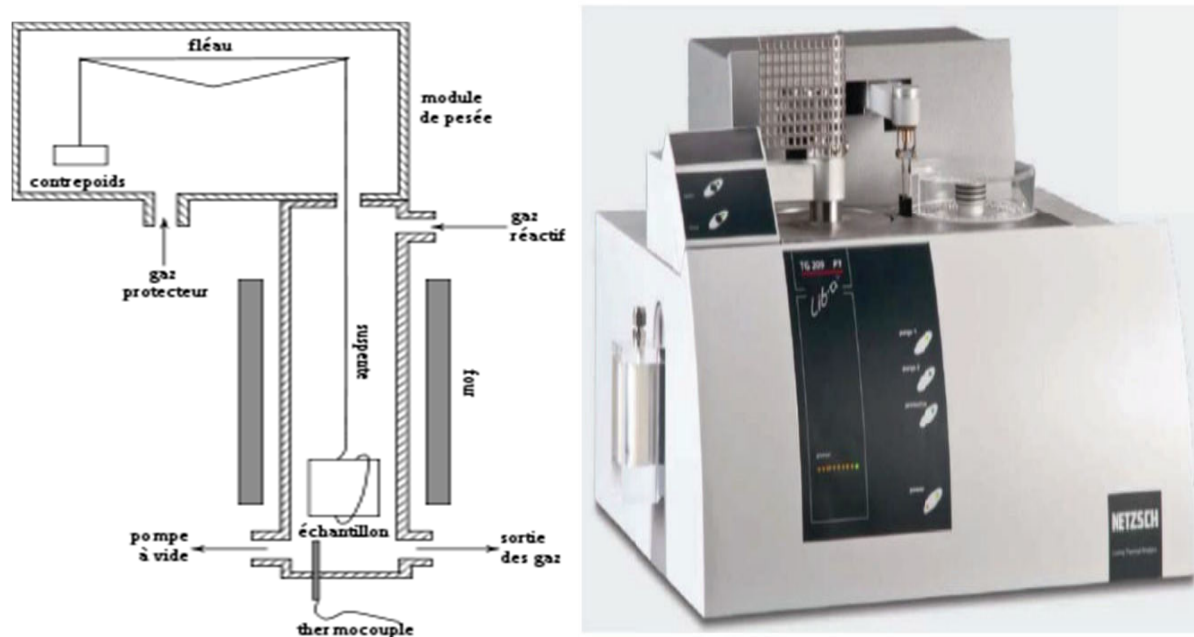


Figure II-9: Schéma de principe d'analyse thermogravimétrie. Balance thermo-gravimétrique TG 209 F1 de NETZSCH.

L'étude du comportement en température des nanocomposites, aussi bien sous forme de poudres que d'échantillons massifs, a été effectuée avec une thermobalance Setaram TAG 24. Elle est équipée d'une unité de gestion et d'un système informatique qui fournit la courbe thermogravimétrique, ainsi que sa dérivée. Le logiciel de traitement permet de connaître les

températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres composites est toujours de l'ordre de 40 mg. La thermobalance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence (alumine α) et l'autre l'Échantillon. Nous avons pris soin d'utiliser comme référence l'oxyde pur correspondant à la matrice du composite étudié, soit α -Al₂O₃, MgAl₂O₄ ou MgO, selon les cas. Les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine. La température maximale d'utilisation du four est de 1600°C, la vitesse de chauffe pouvant varier entre 0,01 et 90°C/min. Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée.

Le cycle thermique utilisé est le suivant : montée sous air à 1°C / min jusqu'à 1300°C, puis descente à 20°C / min jusqu'à la température ambiante.

Annexe 5

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB), occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Il permet d'obtenir des renseignements relatifs à la morphologie et aussi des informations cristallographiques. Le principe de fonctionnement de cet appareil repose sur le fait que, sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques suite à l'interaction électrons-matière. Le traitement de ces signaux permet la reconstitution d'une image de la microstructure sur un écran cathodique.

L'observation morphologique effectuée sur nos échantillons a été réalisée sur un microscope électronique à balayage Philips XL20, dont la tension d'accélération peut varier de 6 à 30 KV et les grossissements utiles sont compris entre 50 et 10000. Le microscope est également équipé d'un système de traitement d'images.



Figure II-3: Photographie de MEB.

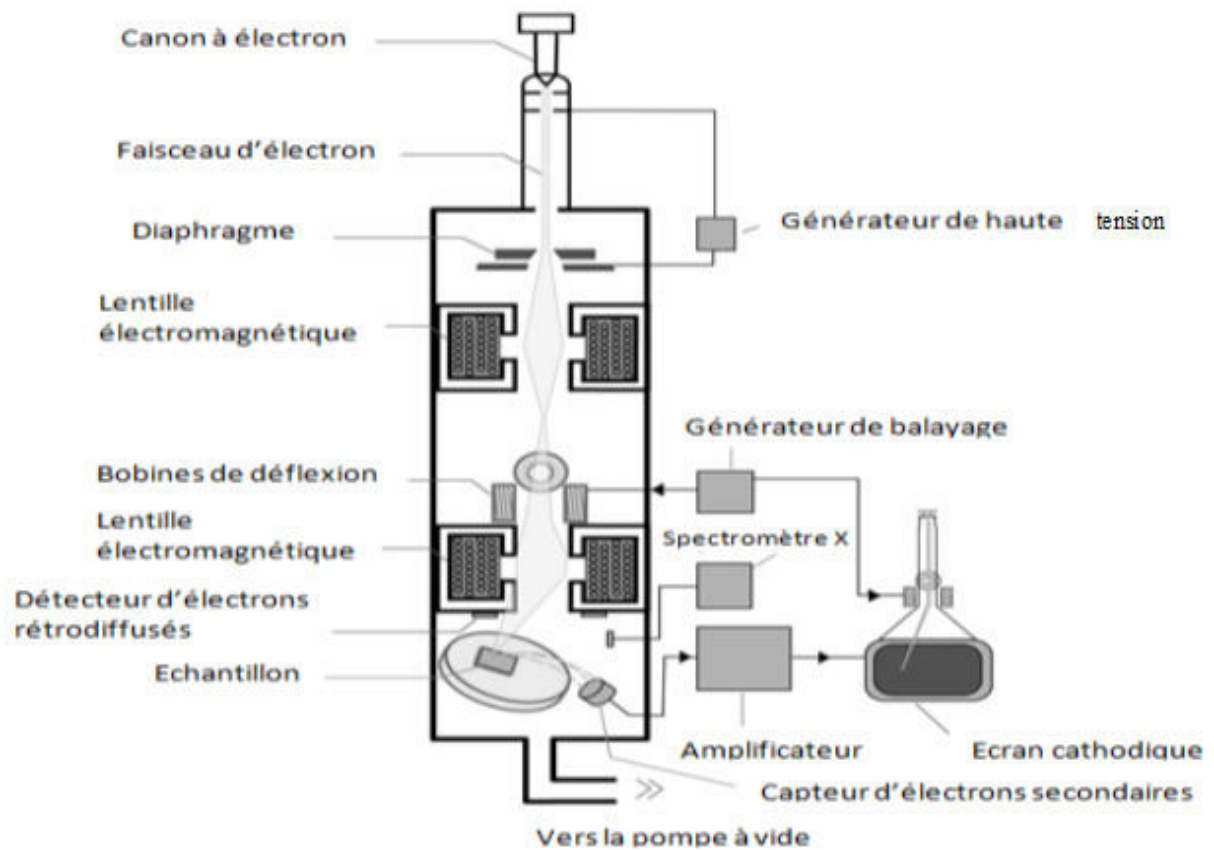


Figure II-4: Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB).

Annexe 6

Point de fusion :

Pour identifier un produit et vérifier sa pureté, on mesure son point de fusion si c'est un solide à l'aide d'un banc Köfler.

Le banc de Köfler est un appareil à plaque chauffante à gradient de température, sur lequel on peut déplacer l'échantillon testé. Il permet de mesurer les points de fusion et d'ébullition d'un échantillon. Il faut dans un premier temps préchauffer le banc afin que sa température soit stable en tout point. La prochaine étape consiste à étalonner le banc dans la zone proche de la zone de mesure du point de fusion, en utilisant au moins deux composants parmi une série d'étalons (composés purs) de points de fusion. On ajuste ainsi le curseur de température du banc pour le faire correspondre à la température de fusion de l'échantillon. On peut ensuite réaliser la mesure de la température de fusion du corps souhaité.

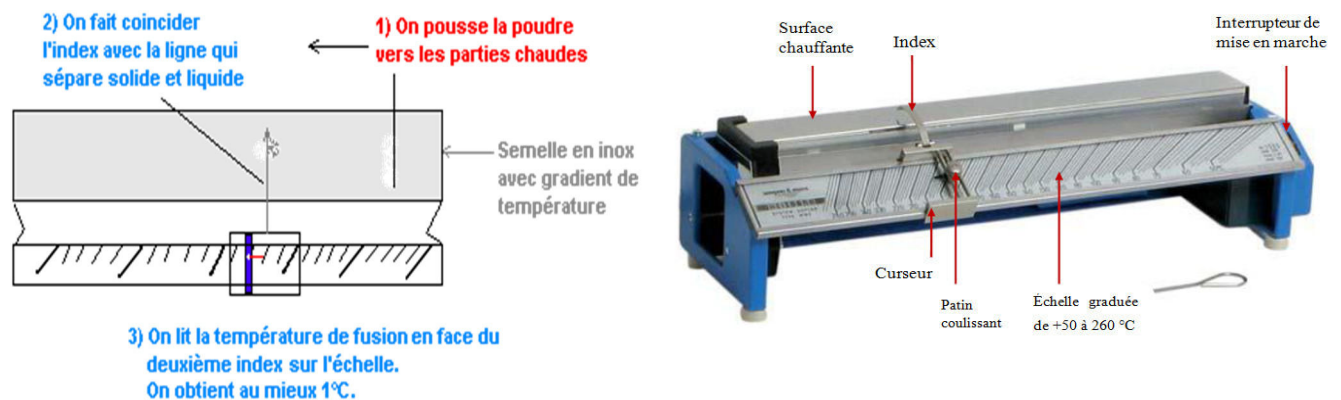


Figure III-6: Principe de fonctionnement de banc Köfler.

Références bibliographiques

Chapitre I

- [1]. **K. Piepgrass, j. N. Barrows, M. T. Pope**, « Chemists Community ». 1989. p 10.
- [2]. **I. V. Kozhevnikov**, « Russian Chemical Reviews », Vol 56. 1987. p 811.
- [3]. **M. T. Pope**, in « Hétéropoly and isopolyoxométalates ». Springer- Verlag. Berlin. 1983.
- [4]. **J. B. Moffat**. « Application Catalysis », A: General . 1996. p 65
- [5]. **J. F. Keggin**, « Proc. Roy. Soc. ». 1934. p 75.
- [6]. **Yu, H.-H.; Cui, X.-B.; Cui, J.-W.; Kong, L.; Duan, W.-J.; Xu, J.-Q.; Wang, T.-G.** Dalton Trans. 2008, 33, 195–197.
- [7]. **Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.** Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2398–2401.
- [8]. **J. F. Keggin**, « Nature ». Vol 131. 1933. p 908.
- [9]. **B. Dawson**, « Acta. Crystal. ». 6, 1953. p 113.
- [10]. **J. S Anderson**. « Nature ». Vol 140. 1937. p 850.
- [11]. **P. Smith**, Dissert. M. R. Noe-Spirlet, G. M. Brown, Abstr. Int., 32., (B), (1972) 5136.
- [12]. **W. R. Busing**, H. A. Levy, Acta Cryst., 31., (A), (1975) 580.
- [13]. **Widad EL NADJAR** « Hétéropolyométallates massiques et supportés sur l'alumine et la silice mésoporeuses Préparation-caractérisation-réactivité » Thèse doctorat Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Faculté des Sciences spécialité : Chimie Option : catalyse ; 2013.
- [14]. **Sébastien PAUL** « Nouveaux procédés catalytiques de synthèse de grands intermédiaires de la chimie organique industrielle » Thèse de doctorat Université Lille1- Sciences et Technologies, Ecole Centrale de Lille unité de catalyse et de chimie du solide (UMR CNRS 8181), Spécialité : Sciences Physique N° d'ordre : H 680, 27 novembre 2009.
- [15]. **I. V. Kozhevnikov**, « Catalysts Review Science ». England. Vol 37. 1995. p 311.
- [16]. **C. L. Hill, C. M. Prosser. Mc Cartha**, Coord. « Chemical Review ». Vol 143. 1995. p 407.
- [17]. **M. Ai. J.** « catalysts ». Vol 71. 1981. p 88.

- [18].**M^{me} HOCINE Née BENLOUNES Ouarda** « Oxydation Ménagée du Méthane sur les Hétéropolyacomposés », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [19].M. Misono, N. Misuno, K. Komaya , Proceedes 8h Int Con Catalysis, Berlin. ,
- [20].**Y.Centi, F.lena, D.trifiro, C.Ghousoub, C.Aissi,J.Guelton** ,«chemist society farady Trans».Vol 86. 1990. p 2775.
- [21].**Karima BEN TAYEB** « Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Intérêt de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques » Thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille U.F.R.de chimie, Ecole doctorale : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement, Spécialité : Molécules et Matière Condensée, 28 octobre 2009.
- [22].**A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, F. J. Funez, A. De Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J. L. Valverde.** «Appycation Catalytic». A: Gen.vol 193.2000. p 139.
- [23].**S. Ahmed, J. B. Moffat,** «Application Catalysis» .Vol 40. 1988. p 101.
- [24]. « RCP aspirine comprimé » (Archive • Wikiwix • Archive.is • Google • Que faire ?), consulté le 4 novembre 2013, AFSSAPS
- [25]. (en) L. Cruz, G. Castañeda-Hernández et al., « Ingestion of chilli pepper (*Capsicum annuum*) reduces salicylate bioavailability after oral aspirin administration in the rat », Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, vol. 77, no 6, 1999, p. 441-446 (ISSN 0008-4212, DOI 10.1139/y99-032)
- [26].**Bhatt DL, Grosser T, Dong JF** et al. Enteric coating and aspirin nonresponsiveness in patients with type 2 diabetes mellitus, J Am Coll Cardiol, 2017 ;69 :603–612
- [27].**SAID HILALI** « Etude de l'acétylation de la sérumalbumine humaine par l'aspirine : mécanisme et conséquences biochimiques »Thèse de doctorat Université des Sciences et Technique de Lille N° d'ordre : 121, 15 juin 1987.
- [28].**BOUSSER, Marie-Germaine.** L'aspirine, 2006. 63 p. ISBN 2-7465-0279-8. Cote BU : 615.1 BOU

Chapitre II

- [1] **Telysheva G, Dizhbite T, Jashina L, Andersone A and Mironova-Ulmane N** 2006 Latvian J.Phys. Tech. Sci. 2 13.
- [2] **R. Sadeghi, R. Khoshnavazi, H. Parhizgar, L. Bahrami,** Fluid Phase Equilibria 277

(2009) 87–95.

[3] **C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck**, Inorg. Chem. 22 (1983)207–216.

[4] **E. Blouet**, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille
(1994).

[5] **N. Dimitratos, J. C. Védrine**, Journal of Molecular Catalysis A: Chem 255, (2006)184-192.

[6] **T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono**, Adv. Catal. 41, (1996) 113.

Chapitre III

[1].**Dr. Lotfi Mouni** Maitres de conférences classe A, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ « COURS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE » page 1.

[2].Pr. Franck DENAT ICMUB UMR 5260 9, Av. Alain Savary BP 47870 21078 Dijon
Franck.Denat@u-bourgogne.fr

[3].**S. ZAYDOUN** « SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE » Cours de Méthodes spectroscopiques d'analyse / Um5a - FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie /

RÉSUMÉ

L'intérêt de ce mémoire est d'étudier les processus mis en jeu caractérisation de l'acide 12 silico-tungstique et activité catalytique dans la synthèse de l'aspirine.

Les recherches sur les hétéropolycomposés (HPC), hétéropolyanions ou hétéropolyacide (HPA), tant en phase solide qu'en solution, ont donné lieu à de très nombreux travaux au cours des ces dernières années. Se sont ensuite étendues aux domaines de la chimie appliquée en lien avec le développement des techniques physico-chimiques de caractérisation. L'intérêt porté à ce type de composés dépasse désormais le cadre de la chimie, s'étendant également aux domaines de la physique, de la biologie et de la médecine.

Afin de caractériser le catalyseur ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) utilisé tout au long de notre étude, les propriétés structurale ont été déterminées par la spectroscopie IR, UV, la diffraction des rayons X (DRX) est faite pour mise en évidence les phases cristallines, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour montrer la morphologie des particules. Thermogravimétrie(ATG) pour déterminer les caractéristiques, les températures de dégradation, et le point de décomposition de notre catalyseur.

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide et l'établissement d'une corrélation entre certains de ces caractéristiques et ces performances catalytiques, viennent s'ajouter pour mieux cerner notre mémoire de master.

ABSTRACT

The interest of this thesis is to study the processes involved in the characterization of silico-tungstic acid and catalytic activity in the synthesis of aspirin.

Research on heteropolycomposes (HPC), heteropolyanions or heteropolyacid (HPA), both in solid phase and solution, has resulted in a great deal of work in recent years. They were then extended to the fields of applied chemistry in connection with the development of physico-

chemical characterization techniques. The interest in this type of compound now extends beyond the scope of chemistry, extending also to the fields of physics, biology and medicine.

In order to characterize the catalyst ($H_4SiW_{12}O_{40}$) used throughout our study, the structural properties were determined by the IR, UV, X-ray diffraction (XRD) spectroscopy is done to demonstrate the crystalline phases, electron microscopy (SEM) to show the morphology of the particles. Thermogravimetry (ATG) to determine the characteristics, degradation temperatures, and decomposition point of our catalyst.

The interpretation of the performances of a catalyst requires the study of the intrinsic physico-chemical characteristics of the solid and the correlation between some of these characteristics and these catalytic performances are added in order to better understand our master's thesis.

ملخص

وميزة هذه الذاكرة هي دراسة العمليات التي ينطوي توصيف 12 النشاط silicotungstic وحفز الحمضية في تركيب الأسبرين.

البحث عن (heteropoly (HPC، heteropolyanion أو heteropolyacid (HPA) كمرحلة الصلبة وفي الحل، أسفرت عن العديد من الدراسات على مدى السنوات القليلة الماضية. ثم تم تمديدتها إلى مجالات الكيمياء التطبيقية فيما يتعلق بتطوير تقنيات توصيف الفيزيائية والكيميائية. إن الاهتمام بهذا النوع من المركبات يتجاوز الآن نطاق الكيمياء، ليشمل أيضا مجالات الفيزياء والبيولوجيا والطب.

يتم تحديد خصائص المحفز ($H_4SiW_{12}O_{40}$) المستخدمة في جميع أنحاء دراستنا، تم تحديد الخصائص الهيكلية التي IR والأشعة فوق البنفسجية، حيود الأشعة السينية (XRD) لتسليط الضوء على مراحل البلورية، المجهر الإلكتروني (سيم) لإظهار مورفولوجيا الجسيمات. قياس الحرارة (أنغ) لتحديد خصائص ودرجات الحرارة تدهور، ونقطة التحلل من حافزا لدينا.

تفسير أداء حافزا يتطلب دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية الجوهرية الصلبة وإنشاء علاقة بين بعض هذه الخصائص والأداء التحفيزي، تضاف إلى فهم أفضل أطروحة سيدنا .

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre I

Étude Bibliographique

Généralité sur les polyoxométallates et la

Synthèse de l'aspirine

PARTIE I: Les Polyoxometallates

PARTIE II : Synthèse de l'aspirine

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de l'acide 12-silicotungstique

Chapitre III

Synthèse de l'aspirine sur différents catalyseur

Conclusion Générale

Références bibliographiques
