



Mémoire de Master

Présenté par :

- Ait Ahmed Abdennour
- Hafhouf Houssam

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Acide 12-phosphotungstique synthèse,
caractérisation et activité catalytique dans la
synthèse de l'aspirine

Soutenu le : 30 /06 /2016

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Ait Ahmed. N	Chimie	Président
M ^f Cheknoun. S	Chimie	Encadreur
M ^f Heneche .Z	Chimie	Examineur



Remerciements

Avant tout, on remercie le bon dieu le miséricordieux, le puissant pour nous avoir guidé et pour sa protection et pour nous avoir donné la bonne volonté.

Ce travail a été effectué au sein des laboratoires de chimie et de génie des procédés de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, alors in tiens à remercier tout le personnel, et les techniciens.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur **S. CHEKNOUN**, Maitre assistant à l'université de Béjaia, pour l'opportunité et l'aide précieuse qu'il nous a donné pour découvrir le monde de la recherche, et pour nous avoir bien encadrer et soutenu pour la réalisation de ce travail.

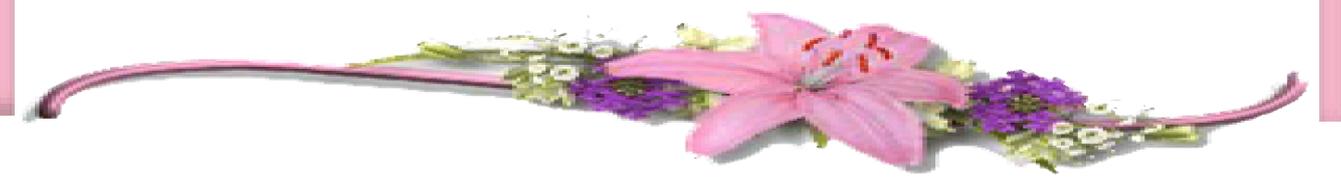
On remercie l'ensemble des membres de jury pour le soin avec lequel ils ont examinés ce manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques.

Nous exprimons nos vifs remerciements à **M^{me} N. Ait Ahmed**, maitre assistant à l'université de Béjaia, pour avoir présidé ce jury et pour ces précieux conseils.

On tient à remercier **M^f Z. Heneche**, maitre-assistant à l'université de Béjaia, pour avoir accepté de faire part de ce jury, et d'avoir accepter de juger notre travail.

Enfin, on remercie nos familles et nos amis, et tous ceux qui ont contribués à la réussite de ce travail.

MERCI BEAUCOUP





Je dédie ce modeste travail à :

- A mes très chers parents qui m'ont tout donné. Qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.
- Mes frères : Hakim, Ilyas, Lamine.
- Ma sœur Amel.
- Mes cousins et cousines.
- Mes oncles et tantes.
- A tous mes amis, mes collègues ; à tous ce qui m'aiment.

HOUSSAM





C'est avec l'aide du bon dieu qu'on a pu réaliser ce
modeste travail, et je le dédie à :

- ✓ A mes parents, que le dieu me les garde ;
- ✓ A mon cher frère, et son épouse ;
- ✓ A ma chère sœur, son mari et ses enfants ;
- ✓ A toute ma famille et mes amis.

De la part de

Abdenmour.



Introduction Générale

Introduction

L'utilisation des hétéropolycomposés de type de Keggin (HPA) ne cesse de s'accroître ces dernières années tant que catalyseurs dans plusieurs réactions et dans beaucoup de domaines vu leur structure qui leur procure des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices uniques, ces entités sont les plus utilisés car ils sont les plus facile à préparer et les plus stables thermiquement et pour cela ils connaissent une large utilisation sur le plan industriel.

Pour évaluer les différentes propriétés des polyoxométallates (acido-basiques, redox, propriétés catalytiques), ils sont utilisés dans différentes réactions (décomposition, déshydratation, des réactions de synthèse...).

Le but de notre travail est de préparer et caractériser un catalyseur de type de Keggin qui est l'acide phosphotungstique, et d'évaluer ces propriétés catalytiques en l'utilisant comme catalyseur dans une réaction de synthèse de l'aspirine.

Dans le premier chapitre, nous ferons un aperçu bibliographique, tout d'abord nous présenterons les polyoxométallates, leurs propriétés et leurs utilisations en catalyse, ainsi nous définirons la réaction de synthèse de l'aspirine.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse de l'acide phosphotungstique et ensuite la caractérisation par différentes méthodes d'analyse (IR, UV-Visible, MEB...)

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de la réactivité des polyoxométallates dans la réaction de synthèse de l'aspirine, et l'influence des différents paramètres (effet du rapport, de la température, de la quantité du catalyseur, du temps de réaction) sur la synthèse

Chapitre 1 :
Généralités sur les
polyoxométallates et
sur l'aspirine

I-Généralités sur les polyoxométallates

I – 1- Historique

Les polyoxométallates (notés POMs) sont formés par l'assemblage de métaux de transition de haut degré d'oxydation des groupes V et VI (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Nb^{V} et, dans une moindre mesure, Ta^{V}) et de ligands oxo O^{2-} fortement donneurs π . Ces édifices peuvent être classés suivant deux catégories :

- les isopolyanions de formule générale $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$;

- les hétéropolyanions qui, en plus des métaux précédents et des ligands oxo ; contiennent des hétéroatomes. Ces derniers peuvent être des métaux de transition (Co^{II} , Fe^{II} , Zn^{II} , Cr^{III} , Cu^{II} , Mn^{IV} , Ni^{II}) ou des éléments des groupes principaux (Al^{III} , P^{V} , As^{III} , As^{V} , Si^{IV} , B^{III} , Ga^{II} , Be^{II} , Ge^{IV} , Te^{VI} , I^{VII} ...).

Le premier polyoxométallate fut synthétisé en 1826 par Berzelius^[1], il s'agit du 12-phosphomolybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, avec une composition 12/1 (douze métaux de transition et un hétéroatome). C'est un précipité jaune qui se forme par l'ajout d'un excès de molybdates d'ammonium à l'acide phosphorique.

A l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), en 1933 Keggin^[2] a pu avoir les premières informations définitives sur l'une des structures les plus répandues dans la chimie des POMs, c'est le $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 5\text{H}_2\text{O}]$, qui porte désormais son nom. Cette structure est aussi de composition 12/1 où 12 octaèdres (WO_6) sont liés par les arêtes et par les sommets à un tétraèdre central (PO_4).

Ensuite en 1948, la structure d'Anderson $[\text{K}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}, 7\text{H}_2\text{O}]$ fut découverte par Evans, cette structure est de type 6/1, cette structure est un arrangement de 7 octaèdres liés entre eux par les arêtes et les sommets.

Puis en 1953, Dawson a rapporté la structure $[\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}]$ et durant ces dernières décennies, les POMs sont utilisés en catalyse, aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène^[3].

I-2- Composition et structure

Les POMs ont pour formule générale $[X_xM_yO_z]^{(2z-nx-my)-}$, où M est un atome addenda et X atome central ou hétéroatome. M est généralement le Molybdène (Mo^{VI}), Tungstène (W^{VI}) ou Vanadium (V^V). Les hétéroatomes (X) les plus utilisés sont : le Phosphore (P^V), l'Arsenic (As^V), le Silicium (Si^{IV}), le Germanium (Ge^{IV}) et parfois des métaux de transition voire des lanthanides. L'hétéroatome peut adopter la coordination tétraédrique ou octaédrique. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais il est souvent de 6, 9, 11 ou 12. Les atomes addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement de tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, arrêtes ou faces.

Les POMs sont classifiés dans plusieurs groupes basés sur la similitude de composition et de structure ^[4], par exemple : structure de type **Keggin** $XM_{12}O_{40}^{n-}$, type **Dawson** $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ et de type **Anderson** $XM_6O_{24}^{n-}$.

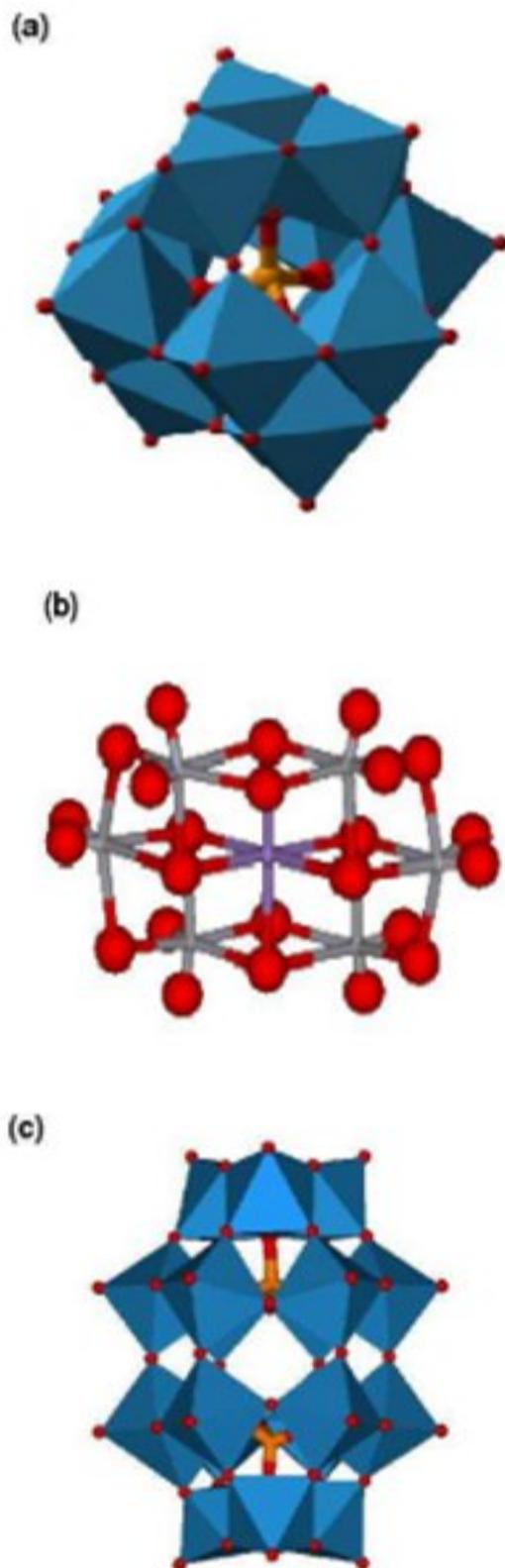


Figure 1 : Différentes structures des polyoxométallates
(a) structure de Keggin, (b) structure d'Anderson et (c) structure de Dawson.

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de Keggin car c'est cette structure qui est au cœur de ce mémoire.

I – 2-1-Structure de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$

Dans ce modèle, l'hétéroatome X est lié à quatre atomes d'oxygène pour former un tétraèdre central XO_4 . D'autre part, chaque atome métallique M est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre MO_6 . Chaque trois octaèdres MO_6 sont liés par les arêtes pour former un groupement trimétallique M_3O_{13} . Les quatre groupements trimétalliques ainsi formés sont liés entre eux et avec le tétraèdre XO_4 par les sommets.

Dans cette structure ^[5], les atomes d'oxygène notés Oa, Ob, Oc et Ot occupent les quatre positions suivantes (Figure 2):

- 4 atomes d'oxygène, notés Oa, communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés Ob, communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène, notés Oc, communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .

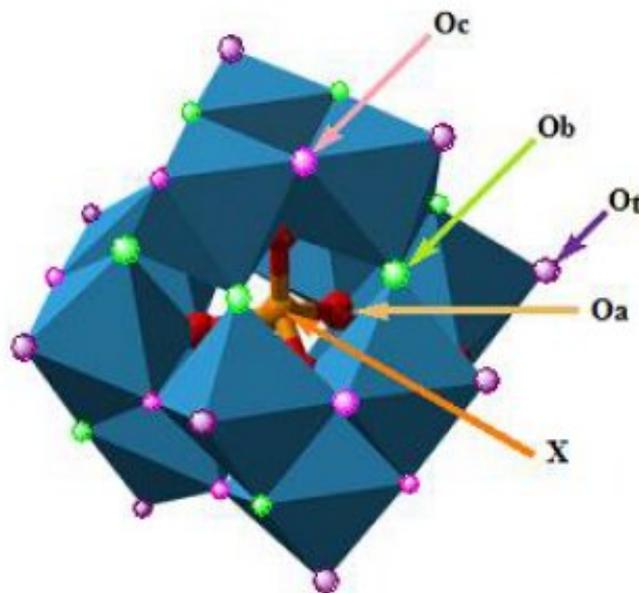


Figure 2 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

Par rotation de 60° d'un ou plusieurs groupements M_3O_{13} , on obtient cinq isomères de la structure de Keggin: α , β , γ , δ et ϵ , mais seuls les isomères α , β et γ sont identifiés structurellement et ils présentent une chimie de coordination très riche car les atomes de molybdène et du tungstène peuvent être substitués par d'autres éléments de transition ou par des groupements organométalliques ou encore organiques.

I – 2-1-a- Structure de Keggin lacunaire

La structure de Keggin dite lacunaire correspond à une structure de Keggin dans laquelle on a créé un ou plusieurs sites vacants. Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié ou à partir d'un polyoxométallate saturé par dégradation partielle en milieu alcalin. On obtient des polyoxométallates mono ou plurivalent ^[6].

La structure tri-lacunaire existe sous deux formes isomères qui proviennent des ions de Keggin α , β dite de type A et B. Si le groupement M_3 retiré est formé de trois octaèdres liés par sommet le tri-lacunaire dit type A, dans le cas où les trois octaèdres sont liés par arête le tri-lacunaire dit type B comme le montre la figure ^[7].

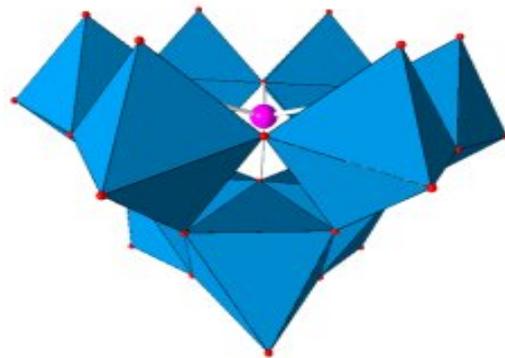


Figure 3 : structure de l'isomère A- α -[PW₉O₃₄]⁹⁻

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

I-2-1-b- Structure Sandwich

Les composés sandwich de formule générale $\beta\text{-}\alpha [\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{20-}$ sont formés à partir du lacunaire tri-vacant $\beta\text{-}\alpha(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ et des ions métalliques M. La première structure de ce type d'anions a été représentée par Weakley et coll en 1973 [8].

Depuis, plusieurs autres POMs de type sandwich ont été rapportés et étudiés y compris ceux de type Knoth de formule générale $[\text{M}^{\text{II}}_3(\text{A-}\alpha(\text{PW}_9\text{O}_{34}))]^{12-}$ [9].

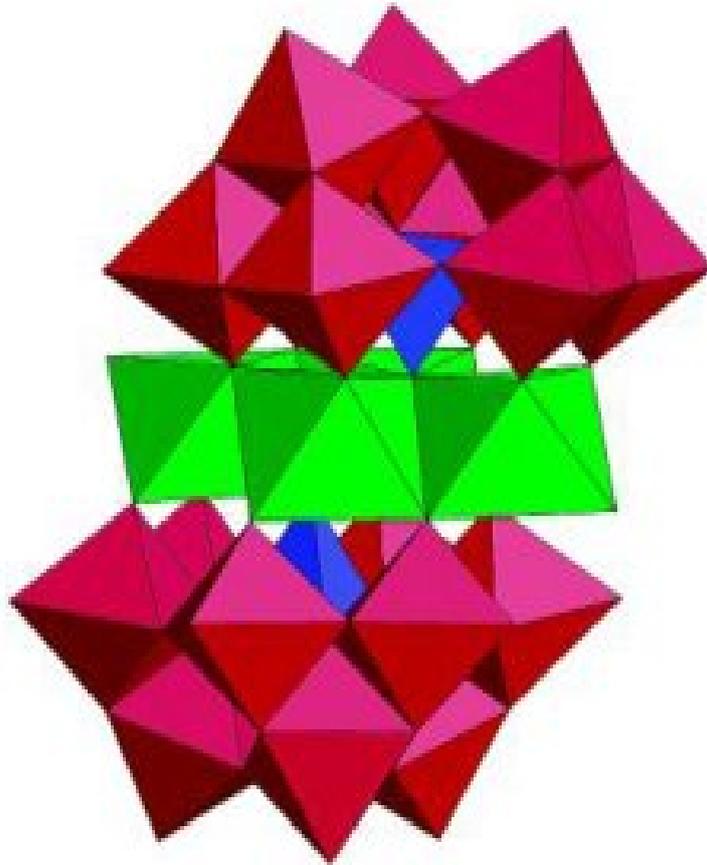


Figure 4 : représentation d'un composé sandwich^[9].

I-3 Propriétés des polyoxométallates

I-3-1 propriétés acido-basiques

a-Acidité de Bronsted

Les POMs sont très solubles dans l'eau et les solvants polaires, car ils ont une très grande ionicité (ils se dissocient facilement).

D'autre part, la protonation des POMs conduit à la formation d'hétéropolyacides, qui sont de très forts acides de Bronsted comparés aux acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄...) [10].

En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protonner, à savoir les oxygènes terminaux O_t ou les oxygènes pontants O_b.

b-Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent des sites acides de types Lewis. Il y a une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation ; plus le cation est électropositif, plus l'hétéropolyacide est fort [11].

I-3-2- Propriétés Redox

Comme les propriétés acides, les propriétés redox dépendent de la nature de l'atome central (X), de l'atome addenda (M) et du contre ion.

En solution, les POMs contenant Mo^{VI} et V^V ont des potentiels de réduction élevés, le pouvoir oxydant croît en général selon l'ordre : **W** < **Mo** < **V** pour les POMs qui contiennent ces éléments [12].

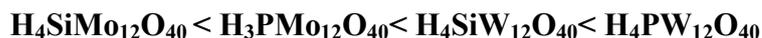
Alors qu'à l'état solide, les propriétés oxydo-réductrices dépendent de la nature de l'espèce polyanionique et de celle du contre ion. Le pouvoir oxydant des POMs a été évalué à partir de la vitesse de leur réduction par H₂ et CO sur des composés organiques [13].

I-3-3 - Stabilité thermique

La stabilité thermique varie d'un polyoxométallate à un autre selon leur composition chimique et leur structure. Cette stabilité est une information essentielle pour l'utilisation des POMs en catalyse hétérogène. Les composés molybdiques sont moins stables que les composés tungstiques.

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

La stabilité thermique des acides de types Keggin augmente selon l'ordre suivant :



Ainsi le dernier acide se décompose au-dessus de 400°C ^[14], et on peut considérer deux domaines de température :

- Celui des transformations réversibles, en dessous de 250°C ;
- Celui des transformations irréversibles, avec seulement une possibilité de retour partiel au composé initial (entre 250° et 350°C)^[15].

I-3-4 - Propriétés catalytiques

La catalyse par les hétéropolyacides (HPAs) et par les polyoxométallates qui en sont dérivés est un domaine très vaste et de plus en plus étudié. Les HPAs ont beaucoup d'avantages ; ils présentent une forte acidité de Bronsted qui est très utile dans des processus de catalyse acide. Malgré leur variété, on utilise souvent les hétéropolytungstates : le 'H₃PW₁₂O₄₀' et le 'H₄SiW₁₂O₄₀' à cause de leur structure stable et leur disponibilité.

L'activité des HPAs dépend essentiellement de leur degré d'acidité, et d'autres propriétés telles que le potentiel d'oxydation et la stabilité thermique. Ces composés utilisés comme catalyseurs dans différentes réactions chimiques ont une propriété très intéressante c'est qu'ils sont non seulement récupérables mais aussi ils sont réutilisables^[16].

La présence de groupement M-O dans la structure des POMs leur confère des propriétés oxydantes. Certaines entités peuvent accepter jusqu'à six électrons sans se décomposer, ainsi, ça permet des transformations poly électroniques d'oxydoréductions réversibles.

L'utilisation des POMs comme catalyseurs d'oxydation en phase liquide peut se faire de façon homogène ou dans un milieu hétérogène^[17].

Les acides H_nXM₁₂O₄₀ de type de Keggin sont utilisés dans les réactions acides notamment dans :

- ✓ Réactions de déshydratation des alcools ;
- ✓ Réactions d'estérification des acides ;
- ✓ Réactions d'alkylation et d'isomérisation des hydrocarbures ;
- ✓ Réactions de décomposition de l'isopropanol ;
- ✓ Beaucoup de réactions d'oxydation (comme l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène).
- ✓ Hydratation du propène au propan-2-ol (premier processus commercial au Japon) ;
- ✓ Formation des acides carboxyliques et des aldéhydes.

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

Quelques réactions qui utilisent les POMs comme catalyseurs sont assemblées dans le tableau suivant (tableau 1).

Tableau 1 : quelques réactions catalysées par les polyoxométallates ^[18].

Catalyse Hétérogène	Catalyse Homogène
Réactions d'oxydation par O ₂	Réactions acides
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ethylène → Acétaldéhyde ➤ Alcool → Cétones ➤ Diène → Aromatiques ➤ Aldéhydes → acide ➤ Alkylbenzène → Aldéhyde ➤ Benzène → Phénol ➤ Phénol → Quinones ➤ Isobutane → t-butyl-alcool ➤ Propane → Alcool iso-propylique ➤ Oxydation des amines. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Hydratation du propène ➤ Hydratation du n-butène et de l'isobutène ➤ Synthèse de produits de chimie fine ➤ Réaction de prins ➤ Acylations ➤ Réaction de condensation pour la synthèse des vitamines « E » et « C ».
Réactions d'oxydation par H ₂ O ₂	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alcool alkylique → glycérol ➤ Cyclopentène → glutaraldéhyde ➤ Alcool → Cétones ➤ Benzène → phénol ➤ Phénol → Quinones ➤ Cyclohexane → cyclohexanone 	

I – 4- Applications des polyoxométallates

Les hétéropolyacides sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs...

✓ En catalyse

Plusieurs procédés catalytiques utilisant les polyoxométallates en phase homogène ont été commercialisés récemment. Environ 70 % de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sel^[19] y sont exploitées en particulier, leur forte acidité de Bronsted, leur propriétés redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

✓ En médecine

On fait appel à leur activité antivirale et antitumorale, par exemple, des travaux de mécanique moléculaire suggèrent que $[(O_3POPO_3)W_{12}O_{36}]^{16-}$ inhiberait le HIV-1RT via un ancrage par des interactions électrostatiques dans la région où l'enzyme s'accroche à l'ADN^[20]. Les propriétés redox, de transfert d'électron pourraient aussi contribuer à l'activité biologique.

✓ En science des matériaux

On accorde une attention croissante aux polyoxométallates en raison de leur versatilité (instabilité) chimique, structurale et électronique. Par exemple, il y a des études sur la luminescence des polyoxométallates substitués^[21], et le projet de photochimie élaboré par Yamase^[22] sur le fonctionnement des cellules photovoltaïque liquide à base d'isopolymolybdates d'ammonium.

✓ Dans le traitement des déchets radioactifs

Les polyoxométallates sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets, l'adsorption et l'absorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales dans les réservoirs et les effluents de déchets radioactifs est un problème très important. A titre d'exemple, les deux isomères α_2 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ et α_1 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ sont utilisés pour certains aspects de la séparation des actinides. Ces anions stabilisent l'état quatre d'oxydation hautement réactifs de l'américium,

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

du curium et du californium. Malgré ces constats encourageants, il manque encore d'importantes études structurales sur les polyoxométallates et leurs solutions qui sont critique pour le développement des stratégies de séparation^[23].

✓ En électrochimie

Des travaux ont montrés que de nombreux hétéropolyacides, surtout ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels Fe^{III} , Cu^{II} ...etc. peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPA_S peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO_2^- , NO_3^- ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxique comme N_2O ^[24-25]. On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau ^[26-27]. Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible.

Les HPA_S peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux par exemple : la modification donne une activation efficace de la surface de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène ^[28-29].

✓ En chimie des solutions

Réduction des alcools comme par exemple le méthanol en hydrocarbure ^[30], inversement on peut réaliser une oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools ^[31]. Par exemple l'oxydation de propylène en isobutylène, en acide acrylique et méthacrylique, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines.

✓ En chimie analytique

Les HPA_S sont souvent utilisés pour le dosage de plusieurs éléments tels que $\text{As}^{[32]}$: P, Si, Ge, Ti, Zn...etc.

✓ En Photographie

En raison de la photosensibilité de ces composés, l'acide phosphotungstique a été utilisé il y a longtemps par les photographes comme surface photosensible ^[33-34].

II- Généralités sur l'aspirine

L'aspirine ou acide acétylsalicylique ($\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) est un solide blanc, de point de fusion 140°C , utilisé comme, analgésique antipyrétique, anti-inflammatoire, anticoagulant. En effet, grippe, rhume, fièvre, migraine, douleurs diverses sont les maux que depuis plus de 100 ans elle permet de soulager. Ce médicament, déjà ancien, reste le plus vendu dans le monde.

II-1 - Historique de l'aspirine

L'écorce de saule est connue depuis l'antiquité pour ses vertus curatives. On a retrouvé la trace de décoction de feuilles de saule dans un papyrus égyptien datant de 1550 av.-c. Hippocrate (460-377 av. J.-C.), médecin grec, conseillait déjà une préparation à partir de l'écorce du saule blanc pour soulager les douleurs et les fièvres. Les romains connaissaient aussi ses propriétés, le nom latin du saule est salix. L'utilisation empirique des feuilles et de l'écorce de saule pour soigner fièvres et douleurs se produit jusqu'au XIXe siècle.

En 1763, Edward stone présente un mémoire devant la royal médecine society sur l'utilisation thérapeutique de l'écorce de saule blanc contre la fièvre.

En 1829, pierre-joseph Leroux, un pharmacien français, après avoir bouillir de la poudre d'écorce de saule blanc dans de l'eau, tente de concentrer sa préparation ; il en résulte des cristaux solubles qu'il baptise salicyline (de salix).

En 1835, Karl lowig montre que l'acide spirique, extrait de la reine-des-prés, est chimiquement identique à l'acide salicylique, synthétisé en laboratoire. On utilise cette préparation pour faire tomber la fièvre, soulager les douleurs et les rhumatismes articulaires, mais elle provoque des brûlures d'estomac.

Le 1^{er} février 1899, la compagnie bayer^[35] lança sur le marché un nouveau produit, appelé aspirine, qui possédait des propriétés comparable à l'acide salicylique sans présenté la même agressivité à l'égard des muqueuses stomacales. L'acide acétylsalicylique est obtenu en laboratoire par acétylation de l'acide salicylique.

Finalement, le brevet et la marque de l'aspirine sont déposés par la société Bayer en 1899, sous la dénomination < Aspirine >. La préparation arrive en France en 1908 et est commercialisée par la société chimique des usines du Rhône. Cependant, après la première Guerre mondiale, le traité de Versailles stipule que la marque et le procédé de fabrication tombent dans le domaine public. L'aspirine demeure aujourd'hui encore l'un des médicaments le plus consommé au monde, environ 40 000 tonnes par an dont 2000 tonnes en France.

II-2-Formule topologique de l'aspirine

La formule topologique de l'aspirine est une représentation moléculaire utilisée en chimie organique. Dans un souci de simplification, les chimistes ont pris l'habitude de représenter de cette façon les molécules. Les atomes de carbone et l'hydrogène ne sont pas représentés saufs s'ils sont sur une fonction chimique.

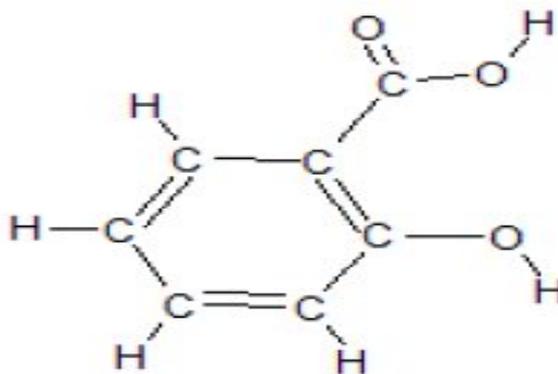


Figure 5 : formule topologique de l'aspirine

II-3 - Procédés de fabrication de l'aspirine

L'aspirine, connue chimiquement sous le nom « acide acétyle salicylique », de formule $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CH}_3$, c'est un médicament utilisé comme analgésique, un antipyrétique et comme un anti-inflammatoire remarquable car il contient essentiellement de l'acide acétyle salicylique qui est la substance active de ce genre de médicament.

C'est le médicament le plus utilisé consommé dans le monde, près de 40000 tonnes par année, et comme tous les médicaments il peut provoquer des effets secondaires indésirables^[36].

L'aspirine est synthétisé à partir de l'acide salicylique selon deux méthodes : avec l'anhydride éthanoïque ou avec le chlorure d'acétyle.

II-3-1-Avec l'anhydride éthanoïque

On met environ 10g d'acide salicylique et 30ml d'anhydride acétique dans un ballon doté d'un montage de chauffage à reflux, on ajoute un catalyseur (H_2SO_4 ou APTS «acide paratoluènesulfonique»).

Le mélange est maintenu sous agitation à 60°C pendant environ 20 min, puis on ajoute de l'eau distillée très froide pour faire cristalliser le produit et neutraliser l'excès de

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

l'anhydride acétique, on refroidit le tout dans la glace on filtre et on récupère l'aspirine après lavage avec l'eau froide et l'éthanol tiède.

La réaction se déroule selon l'équation suivante :

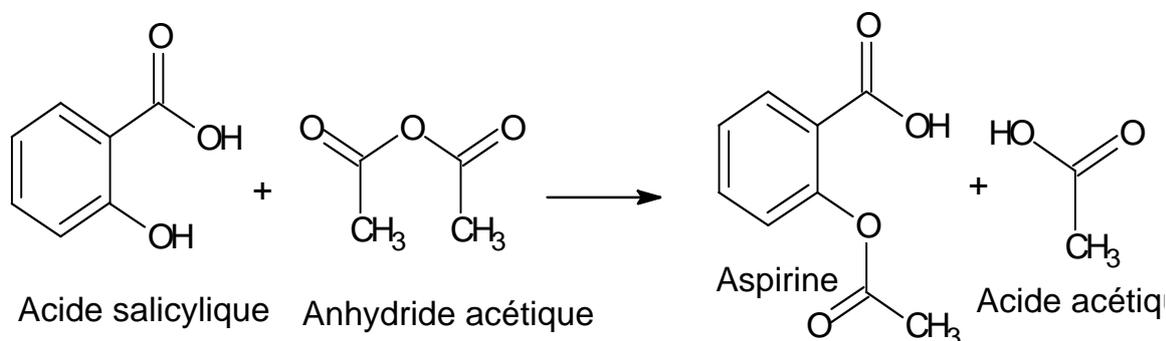


Figure 6 : réaction de synthèse de l'aspirine.

Le mécanisme de la réaction d'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 est qui commercialisé sous le nom d'aspirine.

II-3-2-Avec le chlorure d'acétyle

1 équivalent (mol) d'acide salicylique est dissout dans du toluène (ou dichlorométhane anhydre) pour avoir une solution d'environ 0.25 mmol/ml. La solution ainsi obtenue est mise à 0°C sous atmosphère sèche.

A la solution précédente sont ajoutés 2 à 3 équivalents d'une base non nucléophile (pyridine ou triéthylamine) et 1 à 2 équivalents de chlorure d'acétyle goutte à goutte avec agitation (apparition d'un précipité blanc et échauffement). Laisser le tout revenir à température ambiante et poursuivre l'agitation pendant une nuit. La réaction est ensuite traitée à froid par addition d'une solution de chlorure d'ammonium concentré.

Les deux phases sont ensuite séparées, et on extrait la phase aqueuse par l'acétate d'éthyle, les deux phases organiques sont mélangées, et on sèche le tout sur du sulfate de sodium ou de magnésium, puis le solvant est évaporé jusqu'à récupération d'un solide blanc ^[37].

Ce dernier procédé est utilisé rarement car c'est un procédé long et compliqué et nécessite beaucoup de produits.

II-4 - Propriétés de l'aspirine

II-4-1 - Propriétés physico-chimiques

Tableau 2 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'aspirine

Température de fusion (°C)	140
Masse molaire (g/mol)	180
Densité	1.40
Solubilité	Très peu soluble dans l'eau à 20°C, soluble à 60°C, très soluble dans l'éthanol quelle que soit la température.
Température d'ébullition	Se décompose à 140 °C (température inférieure au point d'ébullition).
aspect	Solide blanc.

II-4-2 - Propriétés spectrales

a-Spectre RMN ^1H

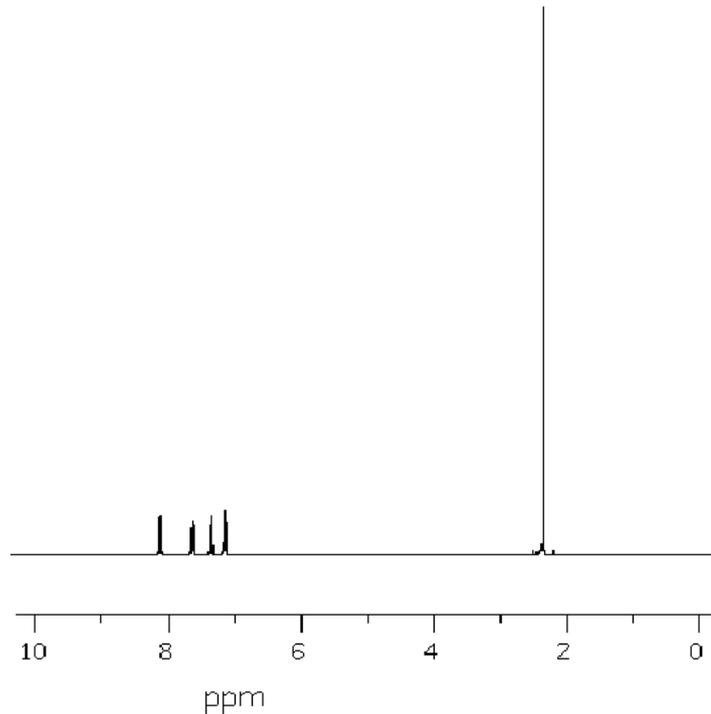


Figure 7 : Spectre RMN ^1H de l'aspirine.

Dans le spectre RMN ^1H , on a essentiellement 3 signaux :

- ✓ Signal singulier (pas de H voisins) accentué aux environ de 2.1 ppm, il provient des H du groupement CH_3 .
- ✓ Signal des quatre noyaux ^1H aromatiques aux environ de 7 ppm, la multiplicité de ces signaux est complexe, car il y a plusieurs partenaires en couplage.
- ✓ Signal de l'atome H du groupement de l'acide carboxylique est prévu à 10 ppm mais ça apparaît aux environ de 8 ppm.

On n'obtient pas toujours les mêmes signaux, car des processus d'échange et de formation des ponts hydrogènes peuvent influencer le signal.

b- Spectre RMN ^{13}C

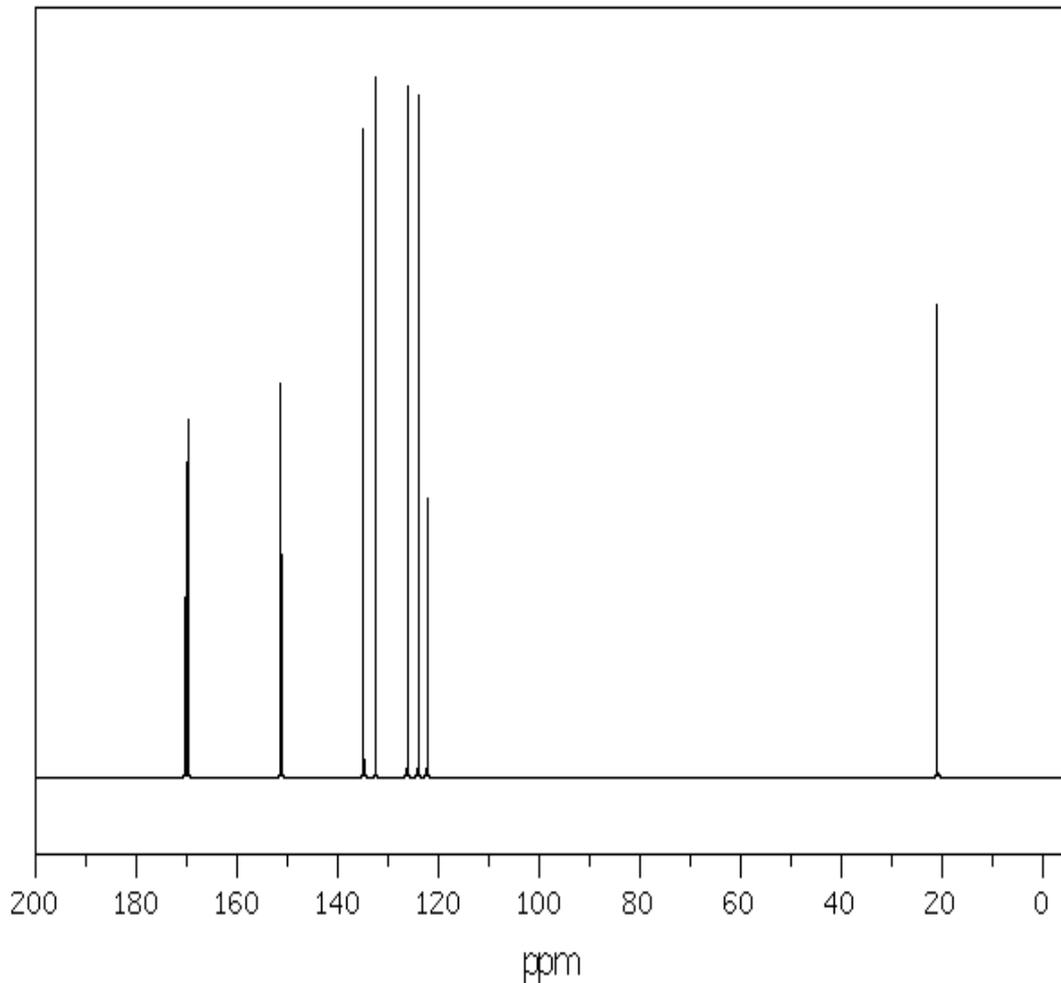


Figure 8 : Spectre RMN ^{13}C de l'aspirine.

Le spectre RMN ^{13}C de l'acide acétylsalicylique démontre 9 signaux

- ✓ Les deux signaux des fonctions $\text{C}=\text{O}$ sont à plus de 150 ppm.
- ✓ Les six signaux des noyaux C aromatiques sont aux environ de 120 ppm.
- ✓ Le signal du CH_3 est à 40 ppm.

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

c-Spectre de masse de l'aspirine

D'après le spectre de masse, on a beaucoup de fragmentations mais on attribue juste les pics d'intensité importante.

- ✓ Pic à $m/z = 180$, correspond au pic moléculaire.
- ✓ Pic à $m/z = 138$, correspond au fragment : $\text{OH} - \text{ph} - \text{COOH}$
- ✓ Pic à $m/z = 43$, correspond au fragment : $\text{O} = \text{C}^+ - \text{CH}_3$
- ✓ Pic à $m/z = 122$, correspond au fragment : $\text{O}=\text{C} - \text{O} - \text{ph}$
- ✓ Pic à $m/z = 94$, correspond au fragment : $\text{ph} - \text{O}$

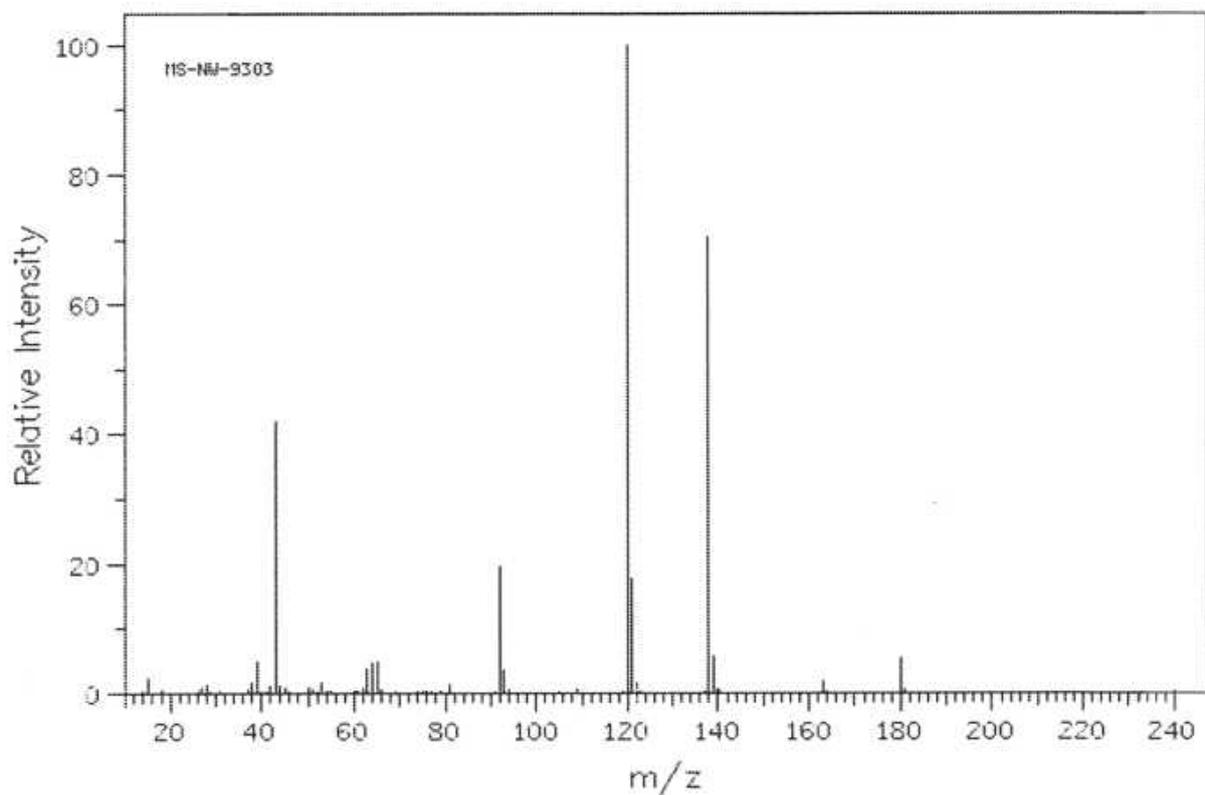


Figure 9 : spectre de masse de l'aspirine.

II-5-Différentes formulations de l'aspirine[38]

-Aspirine simple

L'aspirine est commercialisée sous forme de poudre et de comprimés

- ✓ *L'aspirine soluble* : existe sous forme de comprimés ou de sachets de poudre, l'excipient utilisé contient souvent de l'amidon ; dans le cas des comprimés, la silice permet la mise en forme.
- ✓ *L'aspirine à croquer* : dans ce cas, l'excipient est du palmitostérate de glycérol ou du saccharinate de sodium, la consommation de l'aspirine est rendu agréable par addition de certains arômes (orange, pêche-abricot...) et du sucre.

-Aspirine effervescente tamponnée :

Dès son contact avec l'eau, on constate une effervescence, le gaz dégagé est le CO_2 . Pour rendre l'aspirine soluble facilement, une quantité d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 est ajoutée, les ions hydrogénocarbonates appartiennent à deux couples acide / base :

$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/$, $p_k = 6.35$

$/$, $P_k = 10.32$.

-Aspirine dragéifiée :

Ces comprimés sont dits aussi « gastro résistants », enrobés d'un composé résistant au suc gastrique de $\text{pH} = 1.5$, ils libèrent l'acide acétylsalicylique au niveau de la deuxième partie du duodénum où il est alors absorbé et passe dans le plasma sanguin.

Ces comprimés sont utilisés lors des thérapies prolongées pour éviter les agressions gastriques au niveau de la muqueuse de l'estomac.

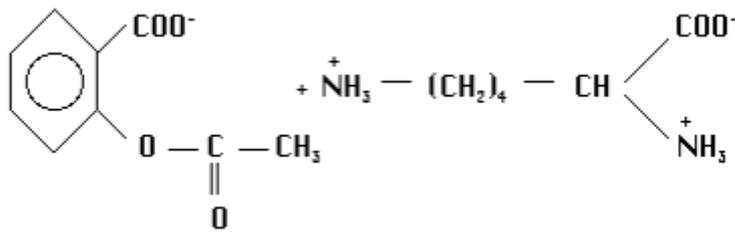
-Aspirine vitaminée :

L'aspirine vitaminée est commercialisée, la vitamine ajoutée à la préparation est souvent la vitamine C (acide ascorbique).

Les proportions sont de 300 mg à 500 mg d'aspirine pour 200 mg de vitamine C

-Un dérivé de l'aspirine

Le principe actif de l'Aspégic 250 est l'acétylsalicylate de lysine, l'excipient est composé de glycine et d'arôme de mandarine.



A la mise en solution, les deux ions se séparent ; l'acétylsalicylate est transformé en acide acétylsalicylique dans le milieu acide de l'estomac et passe dans le plasma.

Ce médicament est indiqué dans le cas d'un régime hyposodé (régime sans « sel »), car il n'apporte pas d'ion de sodium .

II-6- Quelques étiquettes de l'aspirine[39]

ASPIRINE DU RHONE 500

Composition

Acide acétylsalicylique 500 mg

Excipient : amidon, gel de silice

Antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevée, antiagrégant plaquettaire.

Mode d'administration

Doit être utilisé de préférence avant ou au cours d'un repas même léger. Absorber les comprimés après les avoir fait désagréger dans un verre d'eau.

Contre-indication

Ne doit pas être utilisé en cas d'ulcère de l'estomac ou du duodénum, de maladies hémorragiques.

ASPIRINE UPSA

Tamponnée effet vescente VITAMINEE C

Composition

Acide acétylsalicylique : 0.330 g

Acide ascorbique : 0.200 g

Excipient : glycine acide citrique, bicarbonate de sodium, benzoite de sodium, q.s.p. un comprimé effervescent sécable de 3.501 g

Antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevé, antiagrégant plaquettaire.

Mode d'administration

Boire immédiatement après dissolution complète du comprimé effervescent dans un verre d'eau sucrée ou non, lait, ou jus de fruit.

Précautions d'emploi : celles de l'aspirine.

ASPIRINE PH8^{IM}

Composition

Acide acétylsalicylique : 500 mg

Excipient : amidon de riz, acétophtalate de cellulose, phtalate d'éthyle q.s.p. comprimé gastro-résistant de 580 mg.

Analgésique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevé, antiagrégant plaquettaire.

Mode d'administration

Ils comprimés sont à évaluer tels que avec une solution (eau, lait ou jus de fruit).

Précautions d'emploi : celles de l'aspirine.

ASPEGIC 1000 mg

Composition

Acétylsalicylate de DL lysine : 1800 mg (quantité correspondante en acide acétylsalicylique : 1000 mg).

Excipient : glycine, arôme mandarine, glycyrrhizinate d'ammonium pour un sachet.

Antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevée, antiagrégant plaquettaire.

Mode d'administration

Boire immédiatement après dissolution complète dans un grand verre d'eau, lait ou jus de fruit.

Références bibliographiques

- (1)- J.J Berzelius, Poggend. Ann; phys, chem., 6 (1826).
- (2)- J. F. Keggin, Nature 131(1933)968; 132(1933)351; Proc. R. Soc. London Ser. A 144(1934)75.
- (3)- M.Misono, Cat.Rev.Sci.Eng, 26 (1987).
- (4)-M. T. Pope, S. E. O'Donnell, R. A. Prados, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1975) 22-23].
- (5)- J.Canny, F.X.Liu, G.Hervé; C.R.Chimie 8 (2005) 1011-1011.
- (6)- K. Ben Tayeb, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (2009).
- (7)- Ghada Al-Kadamany, Thèse de doctorat, Université de Jacob (2010).
- (8)- M.T.pope, A. Muller, (eds). In polyoxometalate : from platonic solids to antiretroviral, activité, kluwer Academic publications, Dordrecht, 1994.
- (9)- E.papaconstantinou, J. Chem. Soc., 1982, 12.
- (10)- I.V.Kozhevnikov, Russian Cemical Reviews, 56, 1987.
- (11)- M.Misono, N.Misuno, K.Komaya, Proceedes.8h Int Con Catalysis, Berlin. , 1984 (487).
- (12)- Y.Centi, F. Iena, D. Trifiro, C. Ghosoub, C. Aissi, J. Guelton, «chemist society farady Trans». Vol 86. 1990. P 2775.
- (13)- E.N.Semenovskaya.« Analysis Chemists». USSR. Vol 41, 1986. P1339.
- (14)- I.V.Kozhevnikov, Russian Cemical Reviews, 56 (9), (1987) 811 – 825.
- (15)- E. Crusson-Blouet, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 1994.
- (16)- C.JAHIER, thèse doctoral de l'université Bordeaux 1, 2010.
- (17)- M.T.pope, A. Muller (eds). Polyoxometallates Chemistry: from topology via self-Asembly to applications, Kluwer; Dordrecht, 2001.
- (18)- M^{me} MANSOURI Sadia Epouse CHEKNOUN, thèse doctoral à l'université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2014.
- (19)- M.T.pope, A. Muller, (eds). In polyoxometalate : from platonic solids to antiretroviral, activité, kluwer Academic publications, Dordrecht, 1994.
- (20)- C.L.Hill, (ed) Chemical Reviews, 1998, 98, 1 – 390.
- (21)- E.papaconstantinou, J. Chem. Soc., 1982, 12.
- (22)- T. Yamase, T. Ikwa, inorg. Chim. Acta, 1980, 45, L55.

Chapitre 1 : Généralités sur les polyoxométallates et l'aspirine

- (23)- Rosa NGO BIBOUM BIMBONG, thèse de doctorat, Université de Paris Sud 11, 2011.
- (24)- B. Keita, I. M. Mbomékalé, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, 2001, 3, 267 – 273.
- (25)- A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, *New J. Chem.* 1998, 83-86.
- (26)- J. E. Toth, J. D. Meltoth, D. Cabelli, B. H. J. Bielski, F. C Anson, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 1952 – 1957.
- (27)- B. Keita, M. Benaissa, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, 2002, 4, 663 – 668.
- (28)- B. Keita, L. Nadjo, *Mat. Chem. and Phys.*, 1989, 22, 77.
- (29)- B. Keita, L. Nadjo, brevet français n° 8418094 (CNRS), 1984.
- (30)- T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., JPN.*, 1982, 55, 2555.
- (31)- T. M. Anderson, K. I. Hardcastle, N. Okun, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6418 – 6425.
- (32)- R. Contant, J. M. Fruchart, J. Hervé, A. Tézé, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, 1974, 278, 199.
- (33)- P. Glafkides, chimie et physique photographiques, Paul Montel, ed, Paris (1976).
- (34)- P. Montel, public. Photo-cinéma, 3^{ème} édit., Paris (1967).
- (35)- Aspirine^R, the future has just begun CD Bayer année.
- (36)- K. M. Starko, « Salicylates and Pandemic Influenza Mortality, 1918-1919, pharmacology, pathology and Historic Evidence». Vol 49 n°9, 2009. P- 1405 – 1410.
- (37)- F. A. Lowenheim ET M. K. Moran, Faith, Keyes & Clark's industrial chemicals, New York, Wiley – Interscience; 1975, 4^{ème} ed.
- (38)- FSPEhistoireAspirine.pdf.
- (39)- Acti1-Aspirine, thème santé.pdf

Chapitre 2 : Synthèse
et caractérisation de
 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungstique

I-Introduction

Généralement, il est connu que les propriétés essentielles d'un catalyseur dont l'activité, la sélectivité et la stabilité thermique sont très bien liées aux conditions et à la méthode de synthèse.

Pour pouvoir synthétiser un catalyseur dont une efficacité maximale, on préfère avoir au début un système catalytique le plus pur possible, pour cela, on exige beaucoup de rigueur et de savoir-faire. En général, la synthèse des catalyseurs de types hétéropolyanioniques nécessite trois étapes ^[1] :

- Préparation de l'hétéropolyacide en milieu 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-Synthèse du catalyseur

Selon la littérature ^[2,3], l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_4$ est préparé en deux étapes :

La formation de l'anion de Keggin suit la réaction suivante :



II-1 : matériels et produits utilisés pour la synthèse

Tableau 3 : Matériels et produits utilisés pour la synthèse de $H_3PW_{12}O_{40}$

Matériels utilisé	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none">➤ Plaque chauffante ;➤ Ballon bi-Cole de 500ml ;➤ Barreau magnétique ;➤ Ampoule à décanter ;➤ Montage de chauffage à reflux.	<ul style="list-style-type: none">➤ $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$;➤ Na_2HPO_4 ;➤ HCl concentré ;➤ Ether di éthylique.

II-2- Mode opératoire

- Dans un ballon bi-Cole de 500 ml, on fait dissoudre 100 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et 12.7g de Na_2HPO_4 dans environ 150 ml d'eau bouillante,
- Puis on ajoute 80 ml de HCl concentré en petites quantités avec agitation constante, on remarque que chaque goutte permet de former un précipité blanc mais qui se redissout avec l'agitation.
- Quand l'addition est terminée, la solution est refroidie dans un bain de glace, après environ 10 minutes, on transfère le tout dans l'ampoule à décanter,
- On ajoute environ 100 ml d'éther di éthylique, on secoue vigoureusement pour mieux mélanger les liquides.
- On laisse reposer et on remarque qu'il y a trois phases qui se forment, la couche inférieure se compose d'un complexe d'hétéropolyacid-éther, cette couche est séparée puis lavée trois fois avec un mélange (eau / éther) avec des pourcentages 50/50,

On remarque que dans la figure 10, il y a trois phases qu'on peut distinguer :

- La phase supérieure correspond à la moins dense, c'est l'éther di-éthylique.
 - La phase au milieu est plus dense que la première, c'est l'eau ajouté. Ces deux phases forment la phase aqueuse du système.
 - La phase inférieure est la plus dense, elle se compose d'un complexe d'hétéropolyacide-éther, c'est la phase à récupérer.
-
- Le complexe est détruit par chauffage doux dans un bain d'eau bouillante,
 - Les cristaux blanc résultants sont recristallisés et rassemblés par filtration, et séchés dans l'étuve à 60°C.



Figure 10 : ampoule à décanter.



Figure 11 : montage utilisé pour la synthèse du catalyseur

III- Caractérisation de l'acide 12-phosphotungstique

III-1 : Analyse par spectroscopie Infrarouge

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

D'après la littérature ^[1,4], les bandes de vibration caractéristiques des hétéro-polyacides se situent entre 1200 et 400 cm^{-1} .

L'attribution de ces bandes caractéristiques est résumée dans le tableau n°4:

Tableau 4 : attribution des bandes IR de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	$\nu_{\text{as}} \text{M=O}_d$	$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_b\text{-M}$	$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_c\text{-M}$	O-P-O
PW_{12}	1072 cm^{-1}	972 cm^{-1}	904 cm^{-1}	771 cm^{-1}	594 cm^{-1}

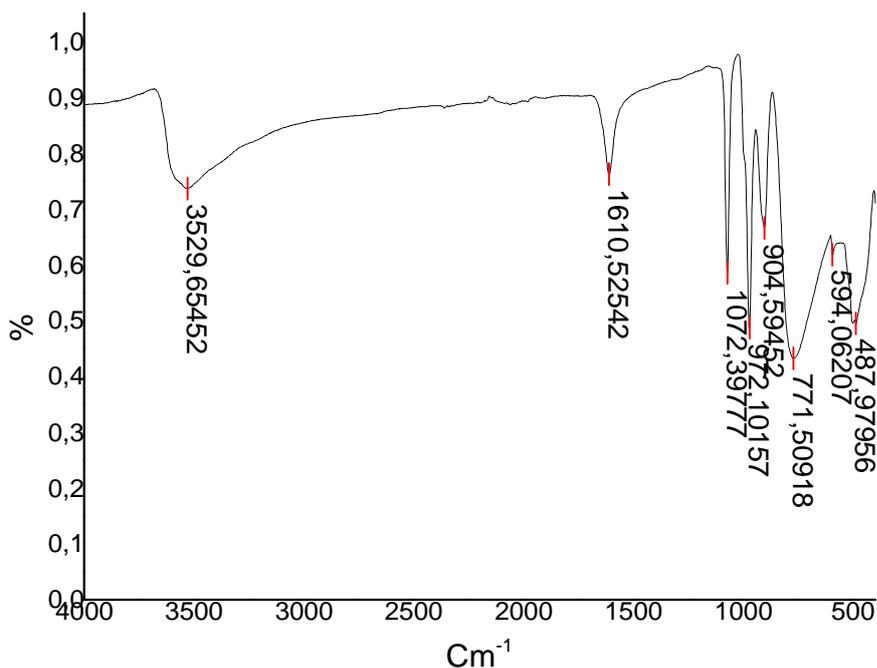


Figure 12 : Spectre IR de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Dans la structure de Keggin, les liaisons P-O_a sont longues, par conséquent le tétraèdre central PO_4 peut être considéré comme un vibreur libre, d'où la bande aux environs de 1072 cm^{-1} qui correspond au mode pur $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$, et la bande aux environs de 594 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation du tétraèdre PO_4 O-P-O.4

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungstique

III-2 : Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques aux alentours de 200 et 280 nm.

D'après la littérature ^[5], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons : $M=O_d$, $M-O_b$ ou $M-O_c$.

Les principales bandes UV du composé préparé sont représentées dans le tableau 3.

Tableau 5 : principales bandes UV de $H_3PW_{12}O_4$

Composé	(nm)	
	$M=O_d$	$M-O_b/O_c$
PW_{12}	200.4	251.2

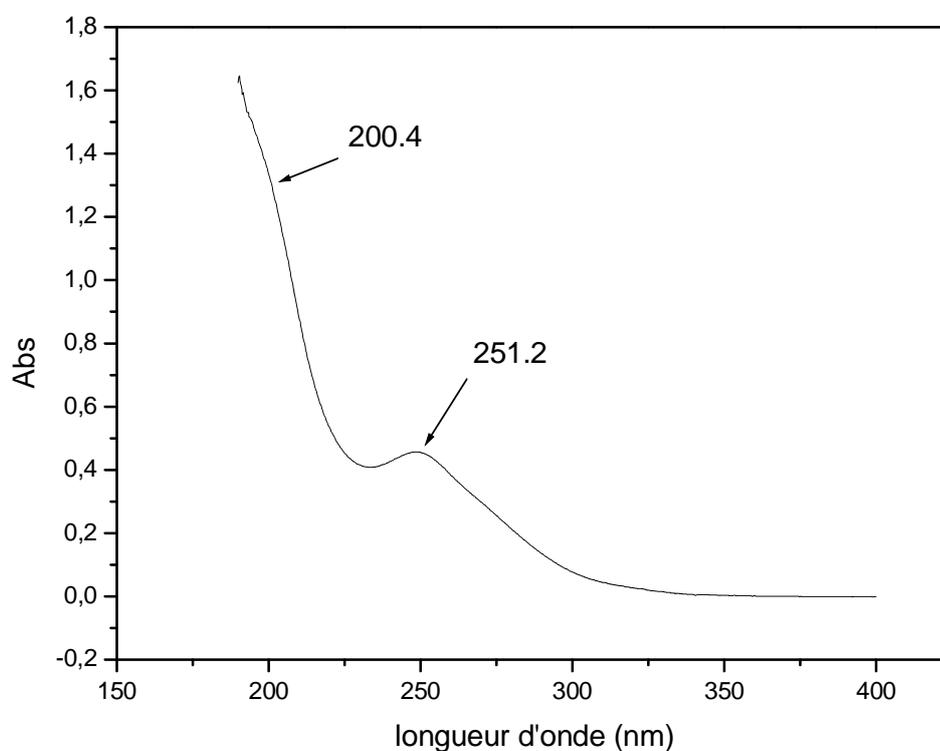


Figure 13 : Spectre UV-Visible de $H_3PW_{12}O_4$

III-3 : Analyse par microscopie électronique à balayage

Les figures 14 et 15 mettent en évidence la morphologie de l'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$, les deux clichés obtenus par des forts agrandissements (X 1000, X 5000), des cristaux à géométrie bien défini ont été observés.

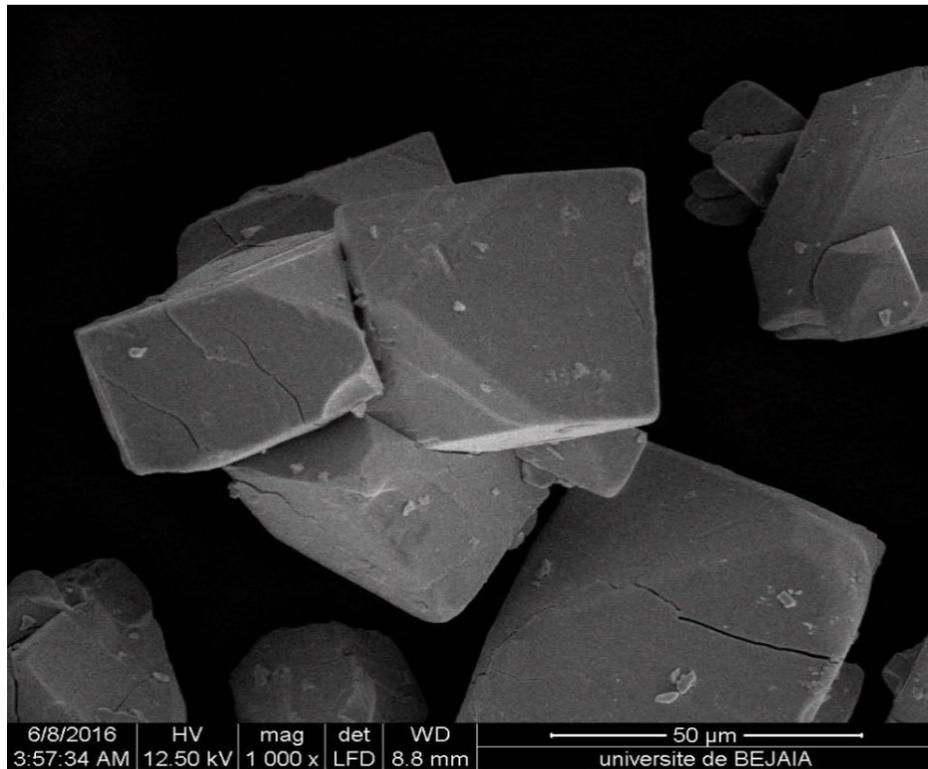


Figure 14 : cliché au M E B des cristaux de $H_3PW_{12}O_{40}$.

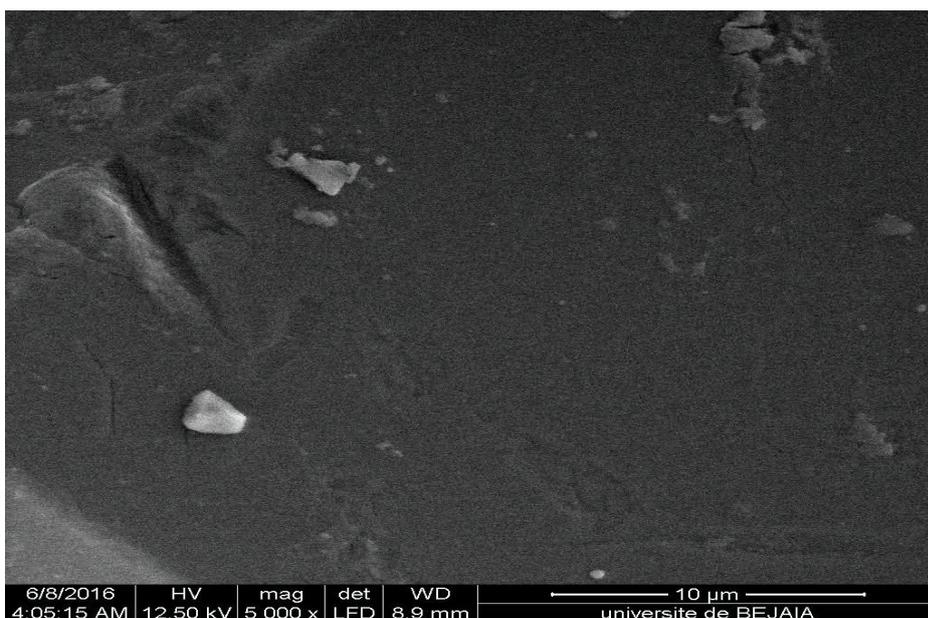


Figure 15 : Cliché au M E B de la surface des cristaux de $H_3PW_{12}O_{40}$.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungstique

D'après la figure 14 qui nous montre un agrandissement de la morphologie des cristaux qui constituent l'acide phosphotungstique synthétisé, qui sont sous forme cubique semblables et de même taille et qui ont une bonne surface de contact qui est démontrée dans la figure 15 qui montre que ces cristaux contiennent des sites actifs qui se situent sur la surface ainsi que ces porosités.

IV- Procédé de récupération du catalyseur

Depuis quelques années, le recyclage des catalyseurs des POMs est de plus en plus étudié. Un des premiers exemples fut celui publié par Xi et al en 2001 (Schéma suivant) ^[6]. La clé de ce système repose sur la solubilité du catalyseur. En effet, dans le cas des réactions d'oxydation, lorsque tout l'oxydant est consommé, le catalyseur est précipité sous sa forme initiale, il est ensuite recyclé (avantage de l'utilisation des POMs comme catalyseur) et peut être réutilisé après réactivation avec du peroxyde d'hydrogène.

L'utilisation des POMs comme catalyseur hétérogène supporté sur une résine échangeuse d'ion, ou seuls permet également de le recycler facilement. Dans notre cas, on a utilisé l'acide phosphotungstique comme catalyseur de la réaction de synthèse de l'aspirine, et on a pu le récupérer, ceci en récupérant la phase liquide lors de la séparation de l'aspirine.

A cette phase on ajoute un acide, cela est suivi d'un léger chauffage à l'étuve aux environs de 80° C, puis on récupère l'acide phosphotungstique sous forme de solide blanc (cristaux).

Références bibliographiques

- [1] E.BLOUET. Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille, 1994.
- [2] M.Misono, N.Mizuno, K.Katamura, A.Kasai, Y.Konishi, K.Sakata, Y.Yoneda ; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 400- 406.
- [3] C.Rocchioli-Delcheff, C.Fornier, R.Franck, R.Thovenot ; Inorgchem ; 22 (1983) 207.
- [4] N.Dimitratas, J.C.Védrine ; Journal of molecular catalysis A chem ; 255 (2006) 184.192.
- [5] T.Okuhara, N.Mizuno, M.Misono, Adv. Catal. 41, (1996) 113.

Chapitre 3 : *Activité
catalytique dans la
synthèse de l'aspirine*

I-Introduction

Pour évaluer les propriétés catalytiques de l'acide phosphotungstique H₃PW₁₂O₄₀ 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.

II-Réaction de synthèse de l'aspirine

Objectif

Effectuer la synthèse de l'aspirine en utilisant l'acide 12-phosphotungstique comme catalyseur.

Vérifier la pureté du produit obtenu.

Analyser et caractériser le produit obtenu par différentes techniques.

Vérifier l'activité catalytique de H₃PW₁₂O₄₀ dans cette réaction.

II-1 : Mise en œuvre de la réaction

La réaction de synthèse de l'aspirine est catalysée par H₂SO₄ qui provient souvent de l'acide fort utilisé comme catalyseur (H₂SO₄), donc on fait la synthèse en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphotungstique synthétisé.

La synthèse est une estérification de l'acide salicylique par l'anhydride acétique selon la réaction d'équation bilan :

Acide salicylique + anhydride acétique → acide acétylsalicylique + acide acétique

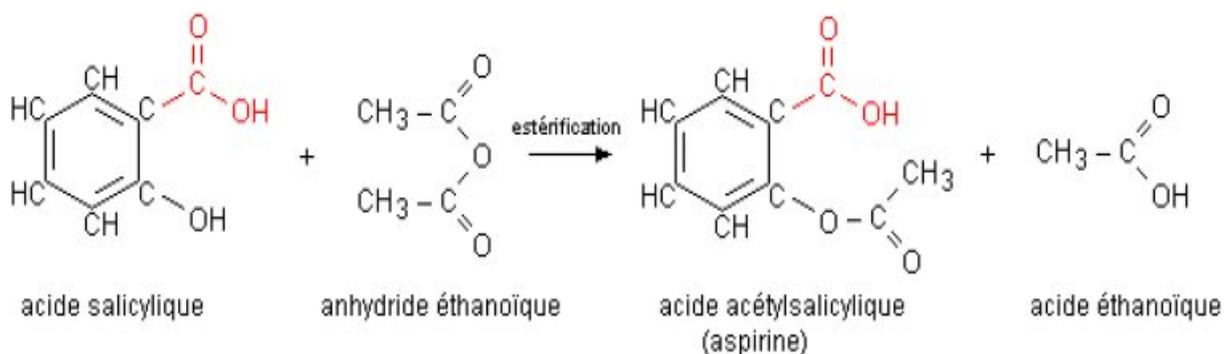
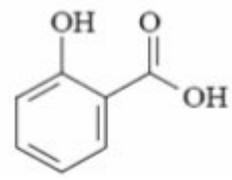


Figure 16 : réaction de synthèse de l'aspirine

II-2-matériels et produits utilisés

Tableau 6 : Matériels et produits utilisés pour la synthèse de l'aspirine

Produits utilisés	Matériels utilisés
<ul style="list-style-type: none">➤ Acide salicylique  <ul style="list-style-type: none">➤ Anhydride acétique  <ul style="list-style-type: none">➤ Acide phosphotungstique synthétisé➤ Ethanol	<ul style="list-style-type: none">➤ Plaque chauffante➤ Ballon bi-colle➤ Réfrigérant➤ Buchner➤ Béchers➤ Papier filtre

II-3: Mode opératoire

- Préparer un bain marie à 70°C.
- Introduire 3.0 g d'acide salicylique en poudre.
- Ajouter sous la hotte un volume d'anhydride acétique (selon le rapport étudié).
- Ajouter 0.05 g de l'acide phosphotungstique.
- 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 (70°C) pendant 10 min environ 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, environ 80 ml l'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 (eau froide + glaçons) pendant environ 10 min.

Chapitre 3 : activité catalytique de H₃PW₁₂O₄₀ dans la synthèse de l'aspirine

- Filtrer sur montage Buchner et rincé à l'eau distillée froide.
- Placer le produit solide récupéré dans un bécher, ajouter 10 ml d'éthanol pur tiède, agiter avec un agitateur en verre.
- Verser le contenu du bécher dans un autre bécher contenant environ 20 ml d'eau glacée.
- Filtrer à nouveau sur Buchner.
- Sécher les cristaux entre deux morceaux de papier filtre et peser l'aspirine obtenu.
- Et on cherche les meilleures conditions de la synthèse de l'aspirine en utilisant l'acide phosphotungstique comme catalyseur et cela en changeant les conditions de synthèse (rapport : acide salicylique / anhydride acétique, température, temps de réaction, quantité du catalyseur utilisé).



Figure 17 : Montage de Buchner utilisé pour la filtration.

III : Résultats obtenus lors des manipulations

III-1 : Influence du rapport molaire

Tableau 7: influence du rapport acide salicylique/anhydride acétique

Conditions de synthèse	Masse obtenue	rendement
Rapport 1/1, T=70°C t=10min, m _{cat} =0.05g	2.00 g	55.55%
Rapport 1/2, T=70°C t=10min, m _{cat} =0.05g	1.45 g	40.27%
Rapport 1/3, T=70°C t=10min, m _{cat} =0.05g	1.79 g	49.72%

D'après les résultats du tableau 7, on remarque que le meilleur rapport est le rapport 1/1.

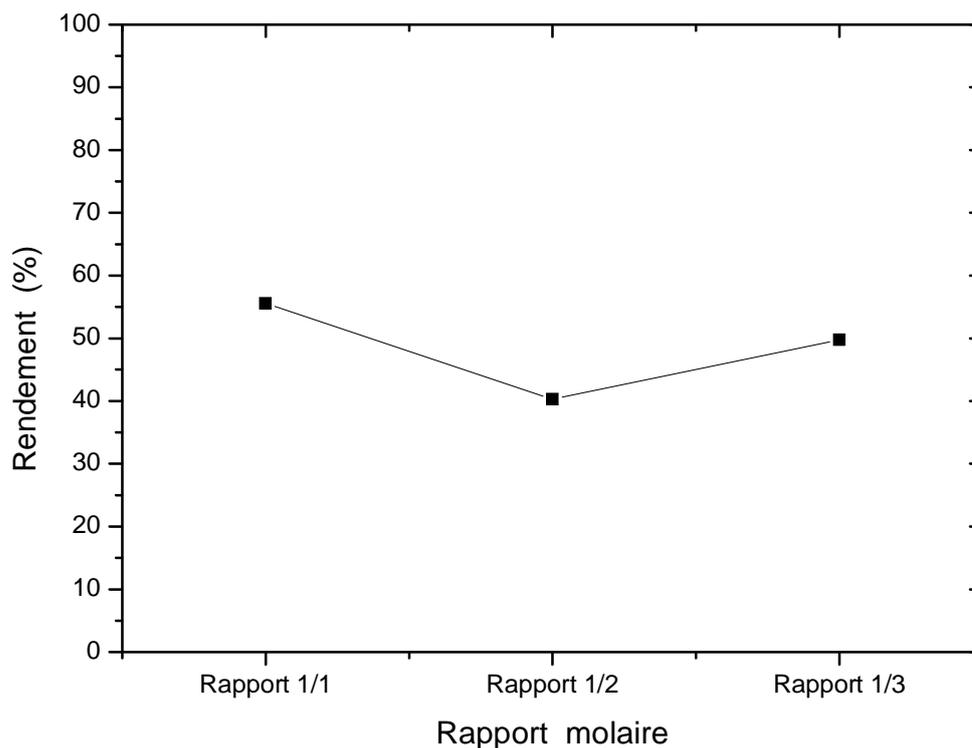


Figure 18 : courbe de l'effet du rapport sur le rendement de la réaction

Théoriquement, le rapport molaire de l'acide salicylique est 1 :1. Mais dans la pratique, parce que la constante d'équilibre pour cette réaction est relativement petite, la quantité d'anhydride acétique est toujours au-delà de la condition. La figure 18 montre la courbe de l'effet du rapport

Chapitre 3 : activité catalytique de H3PW12O40 dans la synthèse de l'aspirine

différent de l'acide salicylique à l'anhydride acétique sur le taux de conversion quand le temps de réaction est de 10 min, la température est de réaction est entre 70°C et 75 °C, la quantité du catalyseur est 0,05 g.

III-2 : Influence de la température

Tableau 8 : influence de la température

Conditions de la synthèse	Masse obtenue	Rendement
Rapport1/1, T=50°C t=10min, m _{cat} =0.05g	2.54g	70.55%
Rapport1/1, T=70°C t=10min, m _{cat} =0.05g	2.00g	55.55%
Rapport1/1, T=90°C t=10min, m _{cat} =0.05g	2.17g	60.27%

D'après les résultats du tableau 8, on remarque que la meilleure température est T=50°C.

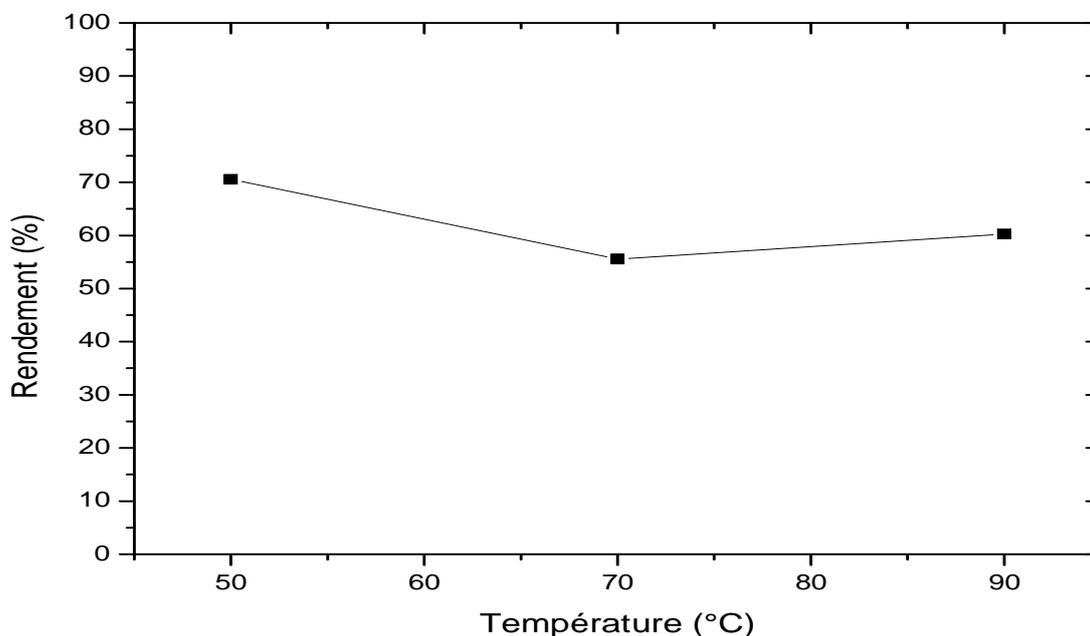


Figure 19 : influence de la température sur le rendement de la réaction

Chapitre 3 : activité catalytique de H3PW12O40 dans la synthèse de l'aspirine

D'après la figure 19 qui démontre l'influence de la température sur le rendement de la réaction, on remarque qu'il y a une grande différence entre les différents points est que le meilleur rendement (70.55%) est obtenu en opérant à température ($T=50^{\circ}\text{C}$), par rapport aux autres températures ($T=70^{\circ}\text{C}$ et $T=90^{\circ}\text{C}$), donc dans ce cas pour avoir un bon rendement il faut opérer à température $T=50^{\circ}\text{C}$. donc ça montre que la réaction est favorisée à basses températures.

III-3 : Influence de la quantité de catalyseur

Tableau 9 : influence de la quantité du catalyseur

Conditions de la synthèse	Masse obtenue	Rendement
Rapport 1/1, $T=50^{\circ}\text{C}$ $t=10\text{min}$, $m_{\text{cat}}=0,02\text{g}$	2,36g	65,73%
Rapport 1/1, $T=50^{\circ}\text{C}$ $t=10\text{min}$, $m_{\text{cat}}=0.05\text{g}$	2.54g	70.55%
Rapport 1/1, $T=50^{\circ}\text{C}$ $t=10\text{min}$, $m_{\text{cat}}=0.1\text{g}$	2.22g	61.66%
Rapport 1/1, $T=50^{\circ}\text{C}$ $t=10\text{min}$, $m_{\text{cat}}=0.2\text{g}$	2.33g	64.72%
Rapport 1/1, $T=50^{\circ}\text{C}$ $t=10\text{min}$, $m_{\text{cat}}=0.4\text{g}$	2.29g	63.61%

D'après les résultats du tableau 9, on remarque que la meilleure quantité du catalyseur utilisée est $m=0.05\text{ g}$.

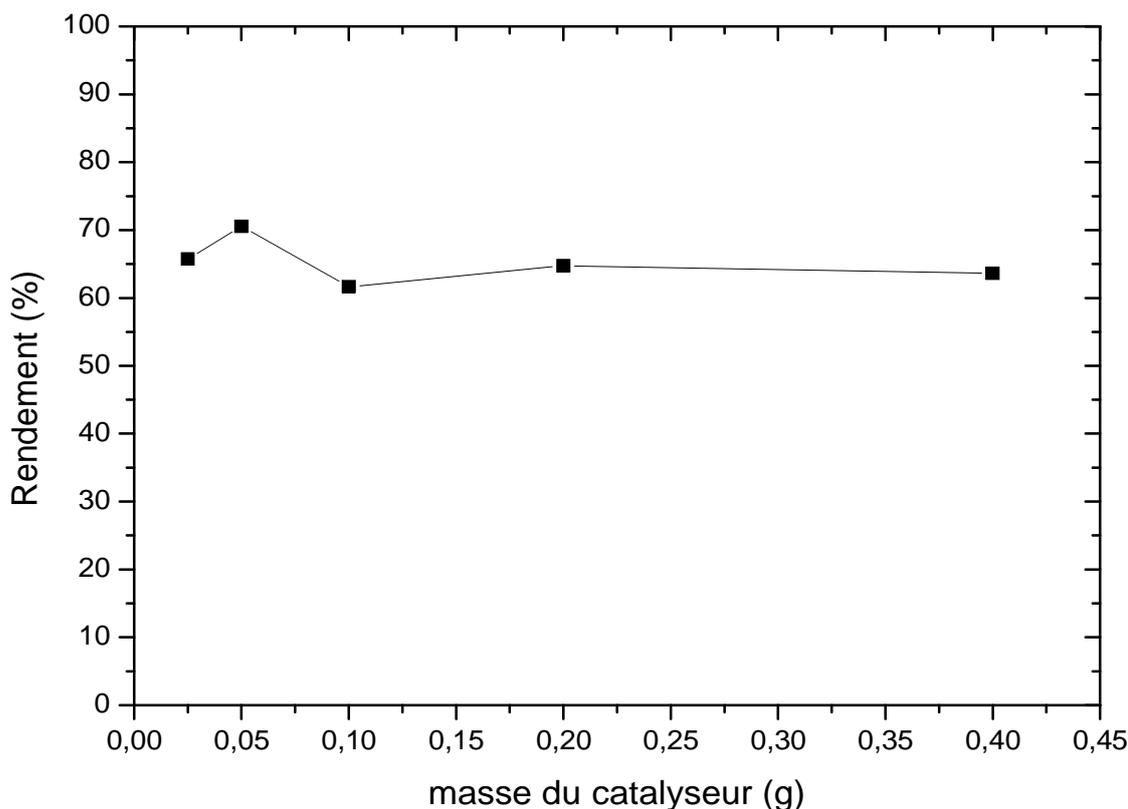


Figure 20 : influence de la quantité du catalyseur sur le rendement de la réaction.

On peut voir l'influence de la quantité du catalyseur sur le taux de conversion, d'après la figure 20, qui dans une certaine gamme, le taux de conversion varie avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Quand cette dernière est trop petite, il y a un nombre limité d'emplacements actifs et l'effet catalytique n'est pas évident. Quand la quantité de catalyseur atteint à $m = 0,05$ g, le taux de conversion atteint un maximum (70,55%). Une fois continué pour augmenter la quantité de catalyseur, les rendements du produit ont diminué en raison de l'adsorption catalytique du produit et le coût de réaction est plus élevé. Par conséquent, la quantité appropriée de catalyseur devrait être d'environ 0,05 g dans ce système de réaction.

III-4 : Influence du temps de réaction

Tableau 10: influence du temps de la réaction

Conditions de la synthèse	Masse obtenue	Rendement
Rapport 1/1, T=50°C t=10min, m _{cat} =0.05g	2.54g	70.55%
Rapport 1/1, T=50°C t=20min, m _{cat} =0.05g	2.57g	71.38%
Rapport 1/1, T=50°C t=30min, m _{cat} =0.05g	2.16g	60.00%
Rapport 1/1, T=50°C t=50min, m _{cat} =0.05g	2.29g	63.61%

D'après les résultats du tableau 10, on remarque que le meilleur temps de réaction est t= 20 min.

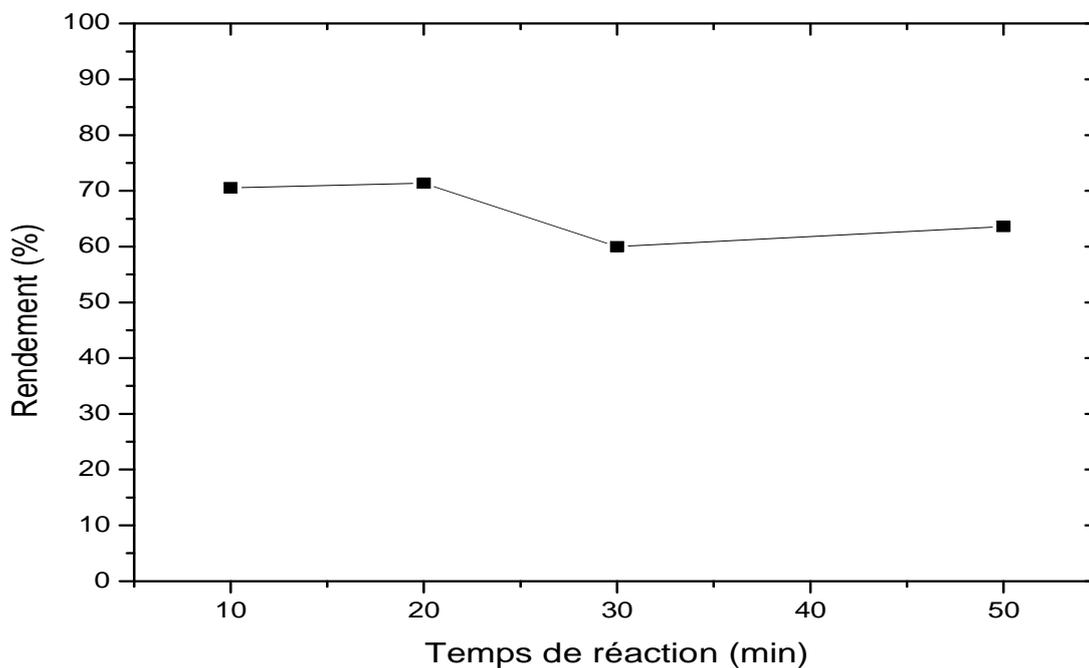


Figure 21: influence du temps de la réaction sur le rendement

Le rapport molaire de l'acide salicylique et de l'anhydride acétique est 1 :1 ; la température est de 50°C, la quantité de catalyseur est de 0,05 g. dans la période initiale de la réaction, le taux de

Chapitre 3 : activité catalytique de H₃PW₁₂O₄₀ dans la synthèse de l'aspirine

conversion a augmenté avec l'augmentation du temps, mais a commencé à diminuer avec l'augmentation du moment où la réaction a atteint un certain degré (maximum). Quand la réaction a duré 20 minutes, le taux de conversion a presque atteint le maximum. Quand le temps de réaction a continué à augmenter, le taux de conversion a diminué, puis au-delà de 30 min il a recommencé d'augmenter mais légèrement. Par conséquent, le temps de réaction doit être maintenu dans 20 minutes.

En rassemblant les résultats obtenus, les meilleures conditions pour la synthèse de l'aspirine (masse obtenue = 2.57 g avec un rendement de 71.38%) sont :

- ❖ Rapport acide salicylique / anhydride acétique = 1/1.
- ❖ Temps de réaction : t=20 minutes.
- ❖ Quantité de catalyseur utilisé : m= 0.05 g.
- ❖ Température : T= 50°C.

Synthèse avec H₂SO₄ comme catalyseur conduit à une masse de 2.25g, donc un rendement de 62.5%.

Tableau 11 : Comparaison entre l'utilisation de H₂SO₄ et l'utilisation de H₃PW₁₂O₄₀

	Masse obtenue (g)	Rendement (%)
Synthèse avec H ₂ SO ₄	2.25	62.5
Synthèse avec H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	2.57	71.38
Synthèse sans catalyseur	2.50	-

D'après les résultats du tableau 11, qui établit une comparaison entre le rendement avec l'utilisation de H₂SO₄ comme catalyseur, et l'utilisation de H₃PW₁₂O₄₀ synthétisé comme catalyseur, on remarque que le rendement avec l'utilisation de l'acide phosphotungstique (71.38%) est meilleure que celui de l'utilisation de H₂SO₄ (62.5%), ceci est expliqué par ses propriétés (acido-basiques, oxydoréductrices...) connus pour ce genre de produits, quant au rendement de la synthèse sans catalyseur (69.44%) est due au fait que la réaction n'est pas complète, et nécessite beaucoup de temps.

III-5 :Méthode de calcul du rendement

$$\text{On a Rendement} = \frac{\text{é}}{\text{é}} * 100, ()$$

Avec masse théorique = $n * M$,

n : nombre de moles de l'aspirine obtenu et, $n_{\text{asp}} = n_{\text{acide salicy}} = \frac{(-)}{(-)} = 0.02 \text{ mol}$

M : masse molaire de l'aspirine = 180 g / mol.

Donc on aura,

Masse théorique de l'aspirine obtenu = 3.6 g.

IV : Identification des produits synthétisés

Pour savoir si on a synthétisé le produit voulu, on a effectué une série d'analyses d'identification, tel que l'IR, l'identification du point de fusion, spectrophotométrie UV Visible, M E B.

IV-1 :Identification du point de fusion

On procède en utilisant un fusionimètre, dans lequel on met une quantité de poudre à analyser (l'aspirine), et on lui donne un intervalle de température (une T_{min} et une T_{max}), puis on observe le phénomène de fusion.



Figure 22: fusionimètre utilisé lors des manipulations

Et obtient

Produit synthétisé avec le catalyseur	Produit synthétisé sans catalyseur
145 °C	159 °C

D'après ces résultats, on déduit que le produit synthétisé en utilisant le catalyseur est l'aspirine car sa température de fusion est proche de celle de l'aspirine pur (138°C).

Et quand on n'utilise pas le catalyseur, on aura une quantité d'aspirine produite très faible, et une quantité d'acide salicylique qui n'a pas réagi, et la température de fusion du produit synthétisé est très proche de celle de l'acide salicylique (159°C).

IV-2 : Identification par UV-Visible

Le spectre UV de l'aspirine présente 3 bandes caractéristiques à des longueurs d'ondes différentes ;

(nm)
207.5
232.5
297

Et ces valeurs sont proches de celles de la théorie (entre 200 et 292 nm) donc ça confirme aussi que le produit synthétisé est l'aspirine, et on remarque que dans l'intervalle [400 – 800 nm] il y a pas de signalisation, ça est expliqué par la coloration de la solution, car l'échantillon utilisé est de concentration faible ($2.5 * 10^{-6}$ mol/L) est transparente, donc elle n'absorbe pas dans le Visible.

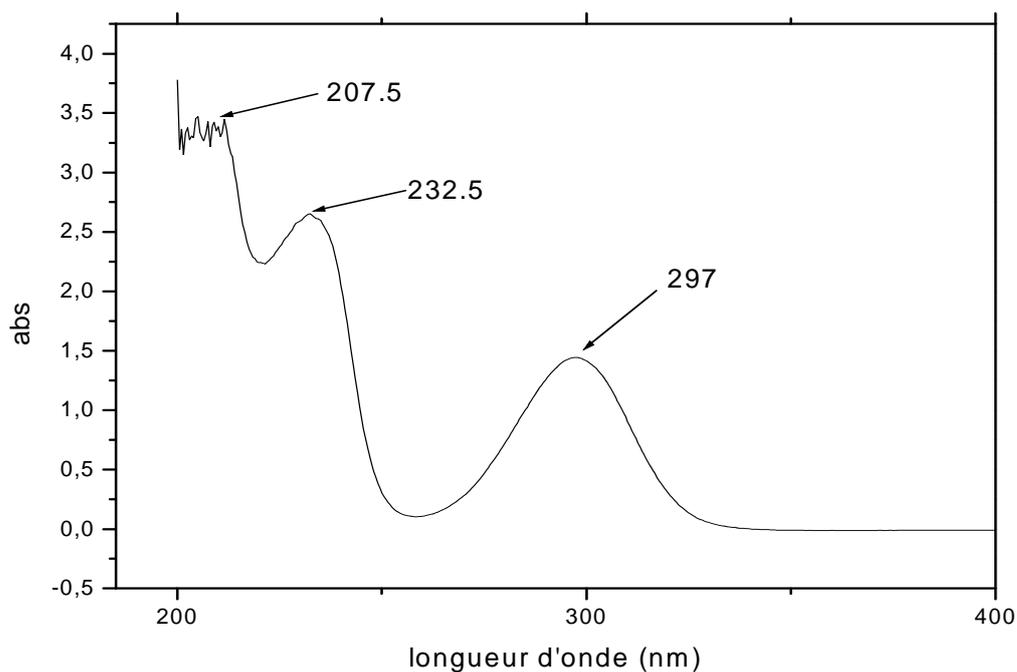


Figure 23 : Spectre UV de l'aspirine

IV-3 : Analyse par M E B

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de voir que les cristaux de l'aspirine synthétisée sont sous forme de feuillets, et présentent une structure ordonnée comme le montre la figure 24.

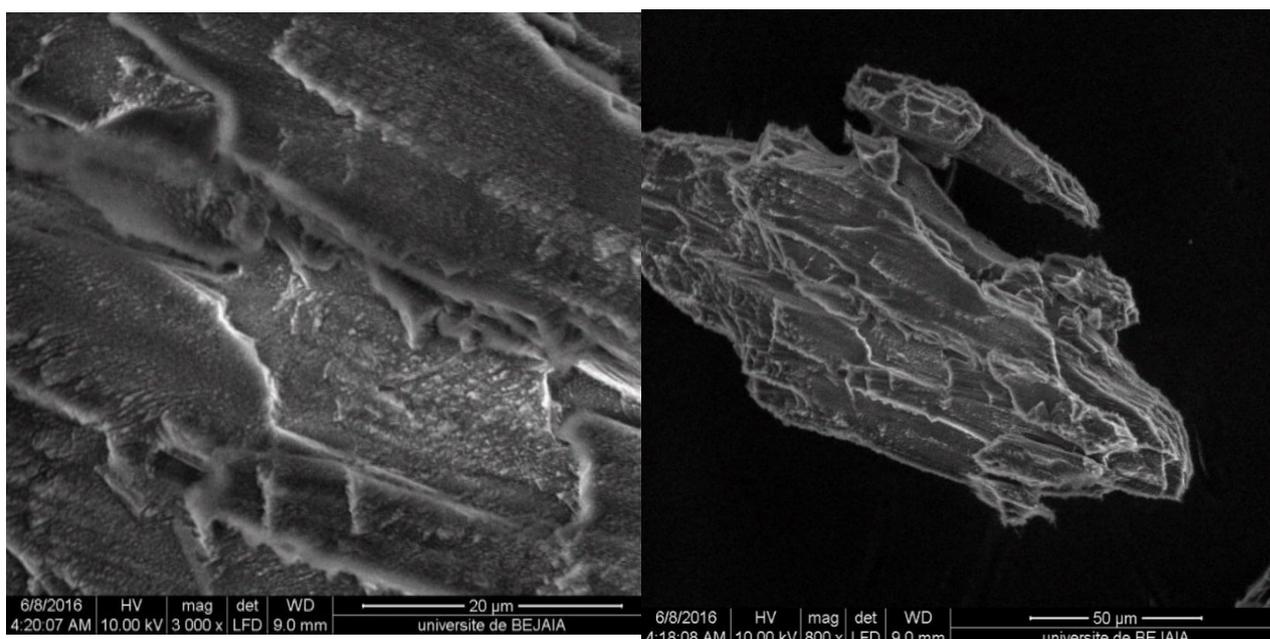


Figure 24: Résultats de l'analyse par M.E.B de l'aspirine

D'après la figure 24 qui montre la morphologie de l'aspirine synthétisée, on voit à différents agrandissements que ces cristaux sont sous forme de cellules ordonnées et bien assemblée.

IV-4 : analyse par IR de l'aspirine

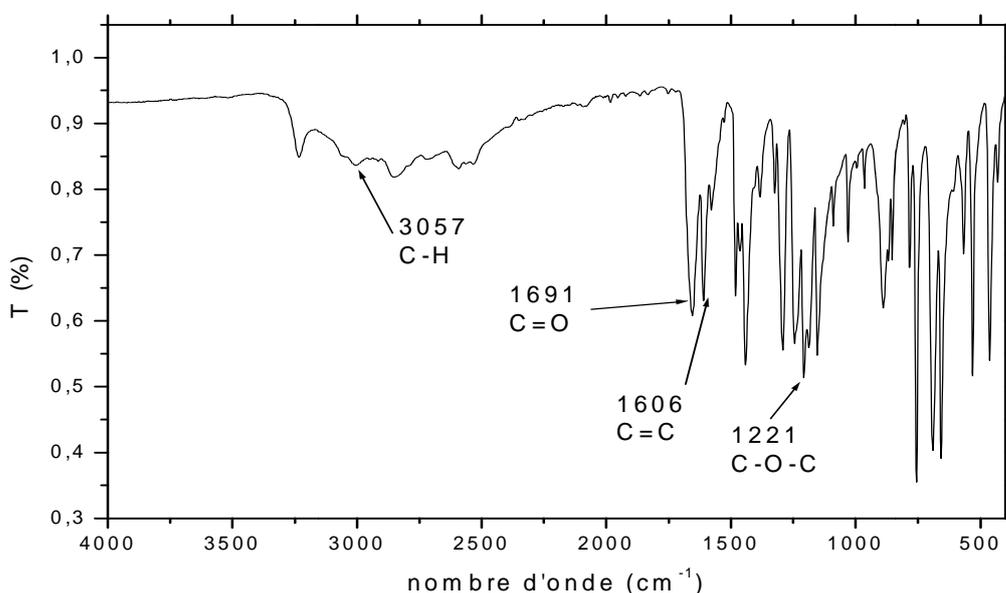
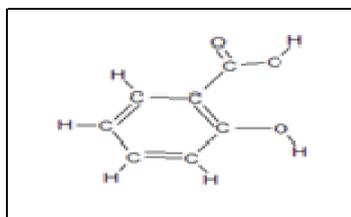


Figure 25 : Spectre IR de l'aspirine synthétisé

Interprétation du spectre IR de l'aspirine synthétisé avec le catalyseur

D'après la figure 25 qui montre les principales bandes dont se compose le spectre IR de l'aspirine, on a la limite d'absorption au environ de 3057 cm⁻¹ est due à la vibration du C – H aromatique. Le pic à 1691 cm⁻¹ est dû à la vibration C=O. Le pic à 1221 cm⁻¹ est dû à la vibration asymétrique de C –O– C et peut prouver l'existence de la structure d'ester.

Chapitre 3 : activité catalytique de H₃PW₁₂O₄₀ dans la synthèse de l'aspirine

La bande à 1754 cm^{-1} est due à la vibration du C=O de l'acide carboxylique aromatique ; le pic aux environ de 1606 cm^{-1} est due à la vibration du C=C du benzène ; Le pic à 917 cm^{-1} est dû à la vibration de flexion de l'hydroxyle.

Donc ça peut prouver que le produit synthétisé en utilisant le catalyseur s'agit bien de l'aspirine.

Conclusion Générale

Conclusion

Les hétéropolyacides de type Keggin de formule générale $H_n[XM_{12}O_{40}]$ ou, $X = P$ ou Si , $M = Mo$ ou W suscitent beaucoup d'intérêt ces dernières années dans plusieurs domaines (catalyse, médecine, électronique...). Cela est dû à leurs performances qui sont liées beaucoup plus à leurs propriétés redox et leurs propriétés acido – basiques, ce qui leur confère une propriété bi fonctionnelle, et ils sont aussi utilisés comme bon catalyseurs acide en phase homogène et en phase hétérogène.

L'utilisation des polyoxométallates est très bénéfique du point de vue écologique et économique, car ils ont l'avantage d'être recyclables et réutilisables pour d'autres cycles catalytique, alors que l'utilisation des catalyseurs non-recyclables présente un impact négatif sur l'environnement par l'augmentation de la quantité des déchets répandus dans la nature, ainsi ça touche l'aspect économique.

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé un hétéropolycomposé de type Keggin (acide phosphotungstique) par différentes méthodes physico-chimiques. Ses propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction de synthèse de l'aspirine.

La spectroscopie infrarouge et UV-Visible, ont permis de vérifier que le catalyseur synthétisé est de structure de Keggin, et l'analyse par MEB montre bien l'état de surface et la porosité que possède le catalyseur.

Annexe

I- Introduction

La caractérisation de nos produits a été réalisée à l'état solide par spectroscopie infrarouge (FTIR), et par MEB, et leur bonne solubilité dans l'eau distillée nous a permis aussi de faire une caractérisation en solution par spectroscopie UV-Visible.

II- Techniques d'analyse

1-Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

Les spectromètres IRTF sont moins chers que les spectromètres conventionnels, la construction d'interféromètres étant plus facile que celle de monochromateurs. De plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément. Cela permet à de nombreux échantillons d'être analysés et moyennés ensemble, ce qui améliore la sensibilité. En raison de ces nombreux avantages, la très grande majorité des spectromètres infrarouges modernes sont des instruments IRTF.

Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type « FTIR 800.SCHIMADZU ». Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1 mg de produit à analyser avec 100 mg de KBr, ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastille (pression de 90 bar). L'acquisition des interférogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par un ordinateur incorporé au spectromètre.

2-Analyse par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs

transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ). Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse des échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre « UV-1601PC-SCHIMADZU » sur des solutions diluées (10^{-5} à 10^{-7} M) avec l'eau distillée comme solvant. Cette méthode est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une énergie entre 555 – 35 Kcal avec nos solutions. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

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

Avec : ϵ : coefficient d'extinction molaire.

l : épaisseur de la substance en solution en cm.

c : concentration en mol/L.

3-Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le MEB est généralement utilisé pour étudier la morphologie en 3D d'une surface ou d'un objet et également la composition chimique (microanalyse X). Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution peut aller jusqu'à 1 nm.

Principe de fonctionnement du MEB:

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules

ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, les informations apportées par cette image dépendant de l'émission détectée.

4-Détermination de point de fusion

Le nouvel appareil de mesure de point de fusion à affichage numérique Mel-Temp® 1102D offre un moyen rapide et facile de mesurer les points de fusion des échantillons pour un excellent rapport qualité/prix. Idéal pour une utilisation par de multiples utilisateurs, le Mel-Temp® 1102D a été conçu ergonomiquement afin d'assurer une visualisation confortable. Son bras de visualisation extensible est réglable en hauteur et l'oculaire s'adapte à chaque utilisateur. Afin de gagner en précision, l'oculaire est équipé d'une loupe grossissante 8x.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 – Différentes structures des POMs.....	4
Figure 2 – Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.....	5
Figure 3 – Structure de l'isomère A- α -[PW ₉ O ₃₄] ^{a-}	6
Figure 4 – Représentation d'un composé sandwich.....	7
Figure 5- Formule topologique de l'aspirine.....	15
Figure 6 – Réaction de synthèse de l'aspirine.....	16
Figure 7 – Spectre RMN ¹ H de l'aspirine.....	18
Figure 8 – Spectre RMN ¹³ C de l'aspirine.....	19
Figure 9– Spectre de masse de l'aspirine.....	20
Figure 10 – Ampoule à décanter.....	28
Figure 11 – Montage utilisé pour la synthèse du catalyseur.....	28
Figure 12 – Spectre IR de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	29
Figure 13 – Spectre UV-Visible de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	30
Figure 14 – Cliché du MEB des cristaux de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	31
Figure 15 – Cliché au MEB de la surface des cristaux de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	31
Figure 16 – Réaction de synthèse de l'aspirine.....	34
Figure 17 – Montage de Buchner utilisé pour la filtration.....	36
Figure 18 – Courbe de l'effet du rapport sur le rendement.....	37
Figure 19 – Influence de la température sur le rendement.....	38
Figure 20 – Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement.....	40
Figure 21 – Influence du temps de réaction sur le rendement.....	41
Figure 22 – Fusionnimètre utilisé lors des manipulations.....	43

Figure 23 – Spectre UV de l'aspirine.....	45
Figure 24 – Résultats de l'analyse par MEB de l'aspirine.....	45
Figure 25 – Spectre IR de l'aspirine synthétisé sans catalyseur	46

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 – Quelques réactions catalysées par les POMS.....	10
Tableau 2- Quelques propriétés physico-chimiques de l'aspirine.....	16
Tableau 3- Matériels et produits utilisés pour la synthèse de $H_3PW_{12}O_{40}$	26
Tableau 4 – Attribution des bandes IR de $H_3PW_{12}O_{40}$	29
Tableau 5 – Principales bandes UV de $H_3PW_{12}O_{40}$	30
Tableau 6- Matériels et produits utilisés pour la synthèse de l'aspirine.....	35
Tableau 7 – Influence du rapport Acide salicylique / Anhydride éthanoïque.....	37
Tableau 8 – Influence de la température.....	38
Tableau 9 – Influence de la quantité du catalyseur.....	39
Tableau 10– Influence du temps de réaction.....	41
Tableau 11 – Comparaison entre l'utilisation de H_2SO_4 et $H_3PW_{12}O_{40}$	42

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Généralités sur les POMs et sur l'aspirine	
I-Généralités sur les polyoxométallates.....	2
I-1-Historique.....	2
I-2-Composition et structure.....	3
I-2-1-Structure de Keggin.....	5
I-2-1-a-Structure lacunaire.....	6
I-2-1-b-Structure Sandwich.....	7
I-3 Propriétés des polyoxométallates.....	8
I-3-1 Propriétés acido-basiques.....	8
a-Acidité de Bronsted.....	8
b-Acidité de Lewis.....	8
I-3-2 Propriétés Redox.....	8
I-3-3 Stabilité thermique.....	8
I-3-4 Propriétés catalytiques.....	9
I-4 Applications desPOMs.....	11
II- Généralités sur l'aspirine.....	13
II-1 Historique de l'aspirine.....	13
II-2 Formule topologique de l'aspirine.....	14
II-3 Procédés de fabrication de l'aspirine.....	14
II-3-1 Avec l'anhydride éthanoïque.....	14
II-3-2 Avec le chlorure d'acétyle.....	15
II-4 Propriétés de l'aspirine.....	16
II-4-1 Propriétés physico-chimiques.....	16
II-4-2 Propriétés spectrales.....	17
a-Spectre RMN ^1H	17
b-Spectre RMN ^{13}C	18
c-Spectre de masse	19
II-5 Différentes formulations de l'aspirine.....	20
II-6 Quelques étiquettes de l'aspirine.....	21
Références bibliographiques.....	24

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de $H_3PW_{12}O_{40}$

I-Introduction.....	26
II- Synthèse du catalyseur.....	26
II-1 Matériels et produits utilisés pour la synthèse.....	26
II-2 Mode opératoire.....	27
III- Caractérisation de l'acide 12-phosphotungstique.....	29
III-1 Analyse par spectroscopie IR.....	29
III-2 Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	30
III-3 Analyse par MEB.....	31
IV- Procédé de récupération du catalyseur.....	32
Références bibliographiques.....	33

Chapitre 3 : Activité catalytique de $H_3PW_{12}O_{40}$ dans la réaction de l'aspirine

I-Introduction.....	34
II- Réaction de synthèse de l'aspirine.....	34
II-1 Mise en œuvre de la réaction.....	34
II-2 Matériels et produits utilisés.....	35
II-3 Mode opératoire.....	35
III- Résultats obtenus lors des manipulations.....	37
III-1 Influence du rapport molaire.....	37
III-2 Influence de la température.....	38
III-3 Influence de la quantité du catalyseur.....	39
III-4 Influence du temps de réaction.....	41
III-5 Méthode de calcul du rendement.....	43
IV Identification des produits synthétisés.....	43
IV-1 Identification du point de fusion.....	43
IV-2 Identification par UV-Visible.....	44
IV-3 Analyse par MEB.....	45
IV-4 Analyse par IR.....	46

Conclusion générale.....	48
---------------------------------	-----------

Annexe

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur hétéropolyanionique à savoir un hétéropolyacide de type Keggin (acide phosphotungstique). Les propriétés structurales, fonctionnelles et texturales ont été déterminées par la spectroscopie UV, IR et par microscopie à balayage (MEB) respectivement. Les performances catalytiques du composé synthétisé ont été évaluées dans la réaction de synthèse de l'aspirine. Les produits obtenus sont essentiellement de l'acide acétylsalicylique (aspirine) et de l'acide acétique avec un meilleur rendement. Ce résultat confirme le caractère acide de l'acide phosphotungstique synthétisé.

Mots clés : Hétéropolycomposés ; Synthèse ; Caractérisation ; Synthèse de l'aspirine.

Abstract

The present work is about the synthesis and the characterization of the heteropolyanionic catalyst: the hétéropolyacide of Keggin type (phosphotungstic acid). The functional, structural, and textural properties have been determined by the IR, UV spectroscopy and by scanning electron microscopy respectively. The catalytic performances of the synthesized compound have been valued in the reaction of aspirin synthesis. The products obtained are essentially the acetylsalicylic acid and the acetic acid. This result confirms the acidic character of the whole of the catalysts synthesized.

Keywords: heteropolycompounds; synthesis; characterization; reaction of aspirin synthesis.