Nom et Prénom : MERROUN YOUSSEF
Date de soutenance : 17/10/2020
Directeur de Thèse : S. BOUKHRIS

Sujet de Thèse :

Utilisation de nouveaux supports à base d'engrais phosphates (MAP, DAP, TSP) ou modifies par le chlorure d'étain et le tétrachlorure de titane et l'évaluation de leurs activités catalytiques dans la synthèse de nombreux composés organiques.

Résumé :

La catalyse est devenue un axe de recherche important dans la chimie organique. Elle est considérée l'un des processus les plus utilisés pour garantir une synthèse économique et écologique des produis organiques. Dans ce contexte, notre travail présente une nouvelle application des engrais phosphatés seul ou modifié comme catalyseur hétérogène dans la synthèse de différents composés organiques.

Dans un premier temps, nous avons montré que les engrais phosphatés, le di-ammonium phosphate (DAP), le mono-ammonium phosphate (MAP) et le triple superphosphate (TSP) peuvent servir comme catalyseurs dans les réactions organiques, ce qui représente une voie nouvelle et originale. En effet, l'application des engrais phosphatés dans la réaction de 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones, octahydroquinazolinones, tétrahydrobenzo[b]pyranes et benzothiazoles a permis l'obtention des produits avec des bons à excellents rendements dans des temps de réaction courts.

Les bons résultats obtenus nous ont encouragés à passer vers le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes à base d'engrais phosphatés (MAP, DAP et TSP). En effet, deux nouveaux supports catalytiques ont été préparés via la modification des engrais phosphatés par le chlorure d'étain ($SnCl_2$) et le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$). Ces catalyseurs ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des Rayon X (DRX) et la microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX). Ensuite, ils ont été testés dans les réactions organiques ce qui a montré leur grande performance catalytique aux termes du temps de réaction et du rendement des produits synthétisés.

L'application des catalyseurs rapportés dans ce travail a permet donc de garantir une synthèse efficace (temps de réaction cours, excellents rendements), écologique (conditions opératoires douces) et au même temps économique.

MOTS-CLES:
Engrais phosphatés, catalyseur hétérogène, MAP, DAP, TSP.

Abstract :

The catalysis has become an important research focus in organic chemistry. It is considered one of the most used processes to guarantee an economic and ecological organic products synthesis. In this context, our work present a new application of fertilizers phosphate alone or modified as heterogeneous catalyst in different organic compounds synthesis.

In the first time, we showed that the fertilizers phosphate, di-ammonium phosphate (DAP), mono-ammonium phosphate (MAP), and triple superphosphate (TSP) can serve as catalysts in organic reactions, which represents a new and original pathway. Indeed, the application of phosphate fertilizers in the reaction of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones, octahydroquinazoli- nones, tetrahydrobenzo[b]pyranes, and benzothiazoles allowed obtaining products with good to excellent yields in short reaction times.

The good results encouraged us to move towards the development of new heterogeneous catalysts based on phosphate fertilizers (MAP, DAP, and TSP). Indeed, two new catalytic supports were prepared via the modification of phosphate

fertilizers by tin chloride (SnCl2) and titanium tetrachloride (TiCl4). These catalysts have been characterized by infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-rays (SEM-EDX). Then, they have been tested in organic reactions, which has shown their high catalytic performance in terms of reaction time and yield of the synthetized products.

Therefore, the application of the catalysts reported in this work guarantees an efficient (short reaction time, excellent yields), ecological (mild operating conditions) and economical synthesis.

KEY WORDS:
Fertilizer Phosphate, heterogeneous catalyst, MAP, DAP, TSP.

خلاصة الأطروحة:

لضمان تحضير المواد العضوية بشكل اقتصادي وإيكولوجي. في هذا السياق، عملنا هذا يقدم تطبيقًا جديدًا للأسمدة الفوسفاتية الطبيعية او المعدلة كمحفز غير متجانس لتصنيع مختلف المركبات العضوية.

في البداية، أظهرنا للمرة الأولى أن الأسمدة الفوسفاتية، ثنائي فوسفات الأمونيوم، أحادي فوسفات الأمونيوم وسوبر فوسفات ثلاثي، يمكن استخدامها كمحفزات في التفاعلات العضوية، الذي يمثل مسارًا جديدًا وحديثا .إذ مكن استعمال الأسمدة الفوسفاتية في التفاعلات 3,2-ثنائي كينازولين-**4 (1-**هيدروجين**)-**ون، ثماني كينازولينون، رباعي هيدروبنزو[ب]بيران و بنزوثيازول من الحصول على مردودات جيدة إلى ممتازة في أوقات قصيرة.

النتائج الجيدة التي تم الحصول عليها شجعتنا على تطوير محفزات جديدة غير متجانسة مصنوعة من الأسمدة الفوسفاتية (**MAP**، **DAP** و**TSP**). إذ تم إعداد محفزين جديدين عن طريق تعديل الأسمدة الفوسفاتية مع كلوريد القصدير **(SnCl2)** ورباعي كلوريد التيتانيوم **(TiCl4).** تلقت هذه المحفزات تشخيص بطرق مختلفة من تحاليل بواسطة تقنية الأشعة تحت الحمراء **(IR)**، حيود الأشعة السينية **(DRX)** والفحص المجهري الإلكتروني المرتبط بالتحليل الدقيق بواسطة الطاقة المشتتة للأشعة السينية **(SEM-EDX)**، ثم تم اختبارها في التفاعلات العضوية الشيء الذي أظهر قدرتها العالية على التحفيز من حيث الوقت ومردود المواد المحضرة.

في النهاية لا يسعنا الا ان نقول انه من خلال تطبيق المحفزات المذكورة في هذه الدراسة من الممكن ضمان تحضير فعال (وقت قصير، مردود ممتاز)، إيكولوجي (ظروف تشغيل معتدلة) وفي نفس الوقت اقتصادي.

الكلمات المفتاحية: الأسمدة الفوسفاتية، محفز غير متجانس، ثنائي فوسفات الأمونيوم، أحادي فوسفات الأمونيوم، سوبر فوسفات ثلاثي