

**Nom et Prénom : CHEHAB SOUKAINA**

**Date de soutenance : 17/10/2020**

**Directeur de Thèse : R. GHAYLANE**

**Sujet de Thèse :**

**NOUVELLES STRATEGIES DE SYNTHÈSE DE QUELQUES SERIES DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES EN PRESENCE D'ENGRAIS PHOSPHATES SEULS (MAP, DAP ET TSP) OU MODIFIES PAR NaNO<sub>3</sub> ET CdCl<sub>2</sub> COMME CATALYSEURS HETEROGENES.**

**Résumé :**

Dans le cadre de la valorisation du phosphate marocain et la protection de l'environnement, ce travail présente une méthode nouvelle, simple et efficace pour la synthèse d'une variété de composés hétérocycliques d'intérêts biologiques et pharmacologiques, d'une façon écologique et en même temps économique. Il s'agit donc de l'application des engrais phosphatés de type mono-ammonium phosphate (MAP), di-ammonium phosphate (DAP) et triple superphosphate (TSP), qui sont habituellement utilisés en tant que fertilisant dans le domaine de l'agriculture, sous leurs formes simples ou modifiés comme catalyseurs hétérogènes, disponibles, non toxiques et en bon marché.

L'application directe de ces trois engrais phosphatés (MAP, DAP et TSP) dans la synthèse des dérivés 3,4-dihydropyrano[c]chromènes, tétrahydrobenzo[b]pyrans, dihydropyrano[4,3-b]pyrans et acridines-1,8-diones a permis d'obtenir des produits de synthèse avec de bons rendements et de durées de réaction plus courtes. Ces résultats encourageants nous ont conduit à élargir le champ d'application de ces engrais en procédant à leur modification par l'ajout de différents sels métalliques afin d'obtenir de nouveaux supports catalytiques hétérogènes plus performants.

Le Na<sub>2</sub>Ca(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> préparé à partir de la modification du TSP par le nitrate de sodium (NaNO<sub>3</sub>) a montré une activité catalytique intéressante dans la réaction de Knoevenagel, et au niveau des synthèses de biscoumarines, des dérivés dihydropyrano[4,3-b]pyrans et 1,8-dioxooctahydroanthènes.

La modification du MAP par le chlorure de cadmium (CdCl<sub>2</sub>) a permis l'obtention d'un autre support catalytique de formule Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. L'utilisation de ce catalyseur dans la réaction de Knoevenagel ainsi qu'au niveau des synthèses de dérivés 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one et 2-amino-4H-chromènes a donné de bons résultats en termes de rendements obtenus et en temps courts de réaction.

Ces engrais phosphatés seuls ou modifiés ont montré une excellente activité catalytique et une grande capacité de réutilisation. Ainsi, leur application comme catalyseurs hétérogènes dans la synthèse organique peut être considérée comme étant une méthode alternative à d'autres procédés rapportés dans la littérature qui sont plus coûteux et non écologiques.

**Mots clés:** Engrais phosphatés, Mono-ammonium phosphate, Di-ammonium phosphate, Triple superphosphate, Catalyseur Hétérogène, Na<sub>2</sub>Ca(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Abstract :**

As part of the Moroccan phosphate valorization and the environment protection, this work presents a new, simple, and efficient method for the synthesis of a variety of heterocyclic compounds, with biological and pharmacological interests, via an ecological and economical way. This is the application of phosphate fertilizers mono-ammonium phosphate (MAP), di-ammonium phosphate (DAP) and triple superphosphate (TSP), which are usually used as a fertilizer in the field of agriculture, in their simple or modified form as a heterogeneous available, non-toxic and inexpensive catalysts.

The direct application of these three phosphate fertilizers (MAP, DAP and TSP) in 3,4-dihydropyrano[c]chromenes, tetrahydrobenzo[b]pyrans, dihydropyrano[4,3-b]pyrans, and acridines-1,8-diones derivatives synthesis allowed to products access with good yields and in short reaction times. These good results led us to broaden the application scope of these

fertilizers via their modification by adding different metal salts in order to obtain new and more efficient catalytic supports.

The  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$  prepared from the modification of TSP by sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ) showed an interesting catalytic activity in the Knoevenagel reaction, the biscoumarins synthesis, the dihydropyrano[4,3- b]pyrans derivatives synthesis, and the 1,8-dioxooctahydroxanthene derivatives synthesis.

The modification of the MAP with cadmium chloride ( $\text{CdCl}_2$ ) allowed the obtaining of another catalytic support of  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  formula. The use of this catalyst in the Knoevenagel reaction, the 2,3-dihydroquinazolin-4 (1H)-one derivatives synthesis, and the 2-amino-4H-chromene derivatives synthesis, has given good results in terms of obtained yields and reaction times.

These phosphate fertilizers alone or modified have shown excellent catalytic activity and a great capacity for reuse. Therefore, their application as heterogeneous catalysts in organic synthesis can be considered as an alternative method to other processes reported in the literature which are expensive and not ecological.

**Keywords:** Phosphate fertilizers, Mono-ammonium phosphate, Di-ammonium phosphate, Triple superphosphate, Heterogeneous catalyst,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .