



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 30546 B1

(51) Cl. internationale :
C04B 09/00

(43) Date de publication :
01.07.2009

(21) N° Dépôt :
30479

(22) Date de Dépôt :
12.12.2007

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)

(72) Inventeur(s) :
RAYADH AHMED ; SEBTI SAID ; ZAHOUILY Mohamed

(74) Mandataire :
OUMAM MINA

(54) Titre : **UTILISATION DES PHOSPHATES SYNTHETIQUE POUR FORMATION DES LIAISONS CARBONE-CARBONE, CARBONE-AZOTE ET CARBONE-SOUFRE**

(57) Abrégé : La synthèse de produits organiques, par formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre (T. Sasai et al. J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6194), revêt un intérêt capital pour la synthèse de molécules possédant des activités biologiques notables. Ces réactions sont aussi fondamentales pour obtenir des intermédiaires de synthèse aussi bien dans le domaine industriel que dans la chimie fine. Très souvent, on utilise des réactifs ou catalyseurs relativement toxiques ou polluants pour fabriquer ces produits. Dans l'objectif de réduire les nuisances environnementales, il est nécessaire de trouver des catalyseurs moins nocifs, recyclables et possédant une bonne activité. Nous avons utilisé la fluorapatite, l'hydroxyapatite et le diphosphate sodique et potassique pour préparer un grand nombre de composés organique par la formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre. Le procédé adopté est basé sur la technique de la catalyse hétérogène.

RESUME DE L'INVENTION

La synthèse de produits organiques, par formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre (T. Sasai et *al.* J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6194), revêt un intérêt capital pour la synthèse de molécules possédant des activités biologiques notables. Ces réactions sont aussi fondamentales pour obtenir des intermédiaires de synthèse aussi bien dans le domaine industriel que dans la chimie fine.

Très souvent, on utilise des réactifs ou catalyseurs relativement toxiques ou polluants pour fabriquer ces produits. Dans l'objectif de réduire les nuisances environnementales, il est nécessaire de trouver des catalyseurs moins nocifs, recyclables et possédant une bonne activité. Nous avons utilisé la fluorapatite, l'hydroxyapatite et le diphosphate sodique et potassique pour préparer un grand nombre de composés organique par la formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre. Le procédé adopté est basé sur la technique de la catalyse hétérogène.

La présente invention concerne la préparation de composés organiques par formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre en utilisant un procédé basé sur la catalyse hétérogène. Utilisation des phosphates synthétique pour la synthèse de ces produits.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

La synthèse de molécules organiques pose très souvent de nombreux problèmes. La difficulté actuelle est la problématique entre le développement industriel et le respect de l'environnement. Sachant que la synthèse organique s'accompagne souvent de nuisances importantes notamment le rejet de substances toxiques, il est devenu impératif de réduire l'utilisation des composés dangereux. L'une des meilleures méthodes utilisées dans ce contexte est la technique de la catalyse hétérogène (Wilmington et *al.* 2003US-0618128 et Aschebers et *al.* 2001US- 0913602).

Nous avons utilisé la fluorapatite, l'hydroxyapatite et le diphosphate sodique et potassique pour préparer un grand nombre de composés organique, par la formation des liaisons carbone-carbone, carbone-azote et carbone-soufre. Le procédé utilisé permet une réduction très importante des rejets toxique ou nuisibles.

Cette synthèse est basée sur la réaction de Michael. Cette méthode est importante pour la préparation de molécules possédant des activités biologiques notables (M. Zahouily et *al.* *Org. Process Research & Development*, **8** (2004) 275). Ces réactions sont appliquées pour obtenir des intermédiaires de synthèse dans le domaine industriel. De même, la chimie fine fait appel à cette méthode pour élaborer un grand nombre de molécules ayant des applications diverses.

Cette réaction se traduit par la fixation d'un nucléophile sur le carbone β (électrophile) d'un alcène substitué au niveau de la double liaison par un groupement électroattracteur insaturé (carbonyle, ester, nitrile, nitro) en présence d'un catalyseur basique.

Les hydroxydes des alcalins et alcalinaux terreux et les alcoolats métalliques sont les bases les plus fréquemment utilisées comme catalyseur pour cette réaction. Ces catalyseurs ne sont pas réutilisables et engendrent des problèmes environnementaux sur le milieu récepteur.



Les catalyseurs phosphatés utilisés dans cette invention sont la fluorapatite, l'hydroxyapatite, le diphosphate sodique et potassique ainsi que ces phosphates dopés ou modifiés par le fluorure de potassium, le nitrate de sodium et le nitrate de lithium.

Les accepteurs de Michael utilisées sont : 4-chlorobenzalacétophénone, 4-nitrobenzalacétophénone, 3-nitrobenzalacétophénone, 4-méthoxybenzalacétophénone, 4-méthylbenzalacétophénone.

Pour la construction de la liaison carbone-carbone, on a utilisé comme donneurs : le malononitrile et le cyanoacétate de méthyle.

Pour la construction de la liaison carbone-azote, on a utilisé comme donneurs : l'aniline, le *p*-méthoxyaniline et la benzylamine.

Pour la construction du liaison carbone-soufre, on a utilisé comme donneurs : le thiophénol, le 2-aminothiophénol et l'éthyle thioglycolate.

Toutes ces combinaisons mènent d'une manière régio-sélective au produit d'addition 1,4. Aucun des sous produits indésirables n'ont été observés (addition 1,2 ; polymérisation) habituellement observés dans les conditions classiques.

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé pour la construction des liaisons carbone-carbone, carbone-soufre et carbone-azote basé sur l'utilisation de la catalyse hétérogène en présence des catalyseurs phosphatés.
- 2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'utilisation de la fluorapatite, l'hydroxyapatite, le diphosphate sodique et potassique.
- 3- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'utilisation de la fluorapatite, l'hydroxyapatite, le diphosphate sodique et potassique dopés ou modifiés par le fluorure de potassium et le nitrate de sodium comme catalyseur.
- 4- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'utilisation du malononitrile et du cyanoacétate de méthyle pour la construction de la liaison carbone-carbone.
- 5- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'utilisation de l'aniline, le p-méthoxyaniline et la benzylamine pour la construction de la liaison carbone-azote.
- 6- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'utilisation du thiophénol, le 2-aminothiophénol et l'éthyle thioglycolate pour la construction de la liaison carbone-soufre.