

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N°

Série.....

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM-EL-BOUAGHI

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Pour obtenir

Le Titre de Doctorat En-Sciences

Spécialité : **Chimie**

Option : **Chimie des Matériaux**

Par

LEFRADA LEILA

**SYNTHESE ET ETUDE CONFORMATIONNELLE DE NOUVEAUX
COMPOSES TRIAZACYCLOHEXANES**

Soutenu le 23/07/ 2015 devant la Commission d'Examen

Mr. M.MOKHTARI

Président

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi, Oum-El-Bouaghi .

Mr. A. BOUCHEMMA

Rapporteur

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi, Oum-El-Bouaghi.

Mr. E. LAIFA

Examineur

Professeur à l'Université Mentouri, Constantine.

M^{ELLE}. O. BENAÏSSA

Examineur

Maître de conférences à Université Hadj Lakhdar Batna

Avant-propos :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, de l'université Larbi ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi, et Laboratoire du Professeur **R.D. Kohn**, Department de Chemie, Université de Bath, United Kingdom, dirigé par le professeur **A. bouchemma**. Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, *Université Larbi ben M'Hidi* d' Oum-EL-Bouaghi, Je tiens à le remercier tout particulièrement pour ses conseils scientifiques, son implication et son soutien.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur **M. Bouhenguel** Directeur du Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux, de l'université Larbi ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi, pour travailler dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **R. D. Köhn**, Department de Chimie, *Université* de Bath, United Kingdom, a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire pour la synthèse et l'analyse des échantillons par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du Proton et du carbone 13.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur **M. Souhassous** et le docteur **N. Claïser**, Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine, Nancy, France, a bien voulu m'accueillir dans leur Laboratoire Pour l'analyse des échantillons par rayons X.

J'adresse mes sincères remerciements au Monsieur **M. Mokhtari**, professeur à l'université d'Oum-EL-Bouaghi, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **M^{elle}. O. Benaïssa** Maître de conférences à Université Hadj Lakhdar Batna et **Mr. E. Laïfa** Professeur à l'Université Mentouri, Constantine d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont aussi à toutes qui m'ont aidée au cours de ces recherches et plus particulièrement Monsieur **Alexander. G. N Coxon**, Department de Chimie, *Université* de Bath, United Kingdom, **S. bouacida** professeur de l'université d'Oum-EL-Bouaghi et tous les membres de notre laboratoire, le laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux.

LES COMPOSES SYNTHETISES

- 1) 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane
- 2) 1,3,5-tri(4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 3) 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 4) 1,3,5-tri(4-bromophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 5) 1,3,5-tri(4-chlorobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 6) 1,3,5-tri(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 7) 1,3,5-tri(3-bromobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 8) 1,3,5-tri(4-fluorobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 9) 1,3-di(4-iodophényl)-5-méthyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 10) 1,3-di(4-chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 11) 1,3-di(4-bromophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 12) 1,3-di(4-iodophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 13) 1,3-di(4-chlorophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 14) 1,3-di(4-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 15) 1-butyl-3,5-di(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 16) 1-butyl-3,5-di(4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 17) 1-(2-bromophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 18) 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 19) 1-éthyl-3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 20) 1-(4-iodophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 21) 1,3-dibutyl-5-(4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane
- 22) 1-(2-bromophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 23) 1-(4-iodophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 24) 1,3-di(4-iodophényl)-5-isobutyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 25) 1,3-di(4-bromophényl)-5-tert-butyl-1,3,5- triazacyclohexane
- 26) 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzenamine

La Liste des Figures

Figure 1 : Forme cyclique des composés 1, 3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane	3
Figure 2 : Les Formes des triazacyclohexane symétriques.	4
Figure 3: Les Formes des triazacyclohexane asymétriques.	5
Figure 4 : Les modèles distincts de l'orientation substituant triazacyclohexane.	7
Figure 5: Interaction entre les doublets libres et les substituants axiaux / TAC	8
Figure 6 : Effet stérique dans la conformation eea du ^t Bu ₃ TAC.	10
Figure 7 : Conformation du Cy ₃ TAC et du Bn ₃ TAC.	10
Figure 8 : Recouvrement maximum entre substitués et doublets libres.	11
Figure 9 : Angle entre le plan H ₂ C-N-CH ₂ et l'aryle.	12
Figure 10 : La structure moléculaire du 3,5-Bis(4-fluorophenyl)-1-propyl-1,3,5-TAC	12
Figure 11 : La structure moléculaire 1,3-Bis(2-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-TAC.	13
Figure 12 : La structure moléculaire du 3,5-Bis(2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1,3,5-TAC.	13
Figure 13 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de (4-Brph) ₃ TAC	44
Figure 14 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de (4-Iph) ₃ TAC	44
Figure 15 : Conformation des (p-Brph) ₂ -isopr-TAC	55
Figure 16 : Conformation des (p-Brph) ₂ -isopr-TAC dans la maille	55
Figure 17 : Conformation des (p-Chlph) ₂ - CyTAC.....	58
Figure 18 : Conformation des (p-Chlph) ₂ - CyTAC dans la maille	58
Figure 19 : Conformation des (p -Chlph)- PrTAC	65
Figure 20 : Conformation des (p -Chlph)- PrTAC dans le réseau	65
Figure 21 : Spectre RMN ¹ H du Ph ₃ TAC.....	71
Figure 22 : Spectre RMN ¹³ C du Ph ₃ TAC.....	72
Figure 23: Spectre IR du Ph ₃ TAC	73
Figure 24 : Spectre RMN ¹ H du (p-IPh) ₃ TAC	74
Figure 25 : Spectre RMN ¹³ C du (p-IPh) ₃ TAC	75
Figure 26 : Spectre RMN ¹ H du (p-ClPh) ₃ TAC	76
Figure 27 : Spectre RMN ¹ H du (p-BrPh) ₃ TAC	77
Figure 28 : Spectre RMN ¹³ C du (p-BrPh) ₃ TAC	78
Figure 29 : Spectre RMN ¹ H du (p-ClBn) ₃ TAC	79
Figure 30 : Spectre RMN ¹³ C du (p-ClBn) ₃ TAC	80

Figure 31: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-MeOPh})_3\text{TAC}$	81
Figure 32 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-MeOPh})_3\text{TAC}$	82
Figure 33 : Spectre RMN ^1H du $(m\text{-BrBn})_3\text{TAC}$	83
Figure 34 : Spectre RMN ^{13}C du $(m\text{-BrBn})_3\text{TAC}$	84
Figure 35 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	85
Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	86
Figure 37 : Spectre IR du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	87
Figure 38 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	88
Figure 39 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	89
Figure 40: Spectre IR du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	90
Figure 41: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	91
Figure 42: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	92
Figure 43: Spectre IR du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	93
Figure 44: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	94
Figure45: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	95
Figure 46: Spectre IR du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	96
Figure 47: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$	97
Figure 48 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$	98
Figure 49 : Spectre IR du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	99
Figure 50 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	100
Figure 51: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	101
Figure 52 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	102
Figure 53: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	103
Figure 54: Spectre IR du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	104
Figure 55: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	105
Figure 56: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	106
Figure 57: Spectre IR du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	107
Figure 58: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	108
Figure 59: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	109
Figure 60: Spectre IR du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	110

Figure 61: Spectre RMN ^1H du (<i>o</i> -BrPh)(<i>iPr</i>) ₂ TAC	111
Figure 62: Spectre RMN ^{13}C du (<i>o</i> -BrPh)(<i>iPr</i>) ₂ TAC	112
Figure 63: Spectre RMN ^1H du (<i>p</i> -ClPh) ₂ CyTAC	113
Figure 64: Spectre RMN ^{13}C du (<i>p</i> -ClPh) ₂ CyTAC	114
Figure 65: Spectre RMN ^1H du (<i>o</i> -FPh) ₂ EtTAC	115
Figure 66: Spectre RMN ^{13}C du (<i>o</i> -FPh) ₂ EtTAC	116
Figure 67: Spectre IR du (<i>o</i> -FPh) ₂ EtTAC	117
Figure 68: Spectre RMN ^1H du (<i>p</i> -IPh)(<i>iPr</i>) ₂ TAC	118
Figure 69: Spectre RMN ^{13}C du (<i>p</i> -IPh)(<i>iPr</i>) ₂ TAC	119
Figure 70: Spectre RMN ^1H du (<i>p</i> -IPh)(<i>Bu</i>) ₂ TAC	120
Figure 71 : Spectre RMN ^{13}C du (<i>p</i> -IPh)(<i>Bu</i>) ₂ TAC	121
Figure 72 : Spectre RMN ^1H du (<i>o</i> -BrPh)(<i>iBu</i>) ₂ TAC	122
Figure 73 : Spectre RMN ^{13}C du (<i>o</i> -BrPh)(<i>iBu</i>) ₂ TAC	123
Figure 74 : Spectre RMN ^1H du (<i>o</i> -IPh)(<i>iBu</i>) ₂ TAC	124
Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du (<i>o</i> -IPh)(<i>iBu</i>) ₂ TAC	125
Figure 76 : Spectre RMN ^1H du (<i>p</i> -I Ph) ₂ iBuTAC	126
Figure 77 : Spectre RMN ^{13}C du (<i>p</i> -I Ph) ₂ iBuTAC	127
Figure 78 : Spectre IR du (<i>p</i> -BrPh) ₂ tBuTAC	128
Figure 79 : Spectre RMN ^1H du (<i>p</i> -BrPh) ₂ tBuTAC	129
Figure 80 : Spectre RMN ^{13}C du (<i>p</i> -BrPh) ₂ tBuTAC	130
Figure 81 : Spectre RMN ^1H 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	131
Figure 82 : Spectre RMN ^{13}C 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	132
Figure 83 : Spectre IR du 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	133

La Liste des Figures

Figure 1 : Forme cyclique des composés 1, 3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane	3
Figure 2 : Les Formes des triazacyclohexane symétriques.	4
Figure 3: Les Formes des triazacyclohexane asymétriques.	5
Figure 4 : Les modèles distincts de l'orientation substituant triazacyclohexane.	7
Figure 5: Interaction entre les doublets libres et les substituants axiaux / TAC	8
Figure 6 : Effet stérique dans la conformation eea du ^t Bu ₃ TAC.	10
Figure 7 : Conformation du Cy ₃ TAC et du Bn ₃ TAC.	10
Figure 8 : Recouvrement maximum entre substitués et doublets libres.	11
Figure 9 : Angle entre le plan H ₂ C-N-CH ₂ et l'aryle.	12
Figure 10 : La structure moléculaire du 3,5-Bis(4-fluorophenyl)-1-propyl-1,3,5-TAC	12
Figure 11 : La structure moléculaire 1,3-Bis(2-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-TAC.	13
Figure 12 : La structure moléculaire du 3,5-Bis(2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1,3,5-TAC.	13
Figure 13 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de (4-Brph) ₃ TAC	44
Figure 14 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de (4-Iph) ₃ TAC	44
Figure 15 : Conformation des (p-Brph) ₂ -isopr-TAC	55
Figure 16 : Conformation des (p-Brph) ₂ -isopr-TAC dans la maille	55
Figure 17 : Conformation des (p-Chlph) ₂ - CyTAC.....	58
Figure 18 : Conformation des (p-Chlph) ₂ - CyTAC dans la maille	58
Figure 19 : Conformation des (p -Chlph)- PrTAC	65
Figure 20 : Conformation des (p -Chlph)- PrTAC dans le réseau	65
Figure 21 : Spectre RMN ¹ H du Ph ₃ TAC.....	71
Figure 22 : Spectre RMN ¹³ C du Ph ₃ TAC.....	72
Figure 23: Spectre IR du Ph ₃ TAC	73
Figure 24 : Spectre RMN ¹ H du (p-Iph) ₃ TAC	74
Figure 25 : Spectre RMN ¹³ C du (p-Iph) ₃ TAC	75
Figure 26 : Spectre RMN ¹ H du (p-ClPh) ₃ TAC	76
Figure 27 : Spectre RMN ¹ H du (p-BrPh) ₃ TAC	77
Figure 28 : Spectre RMN ¹³ C du (p-BrPh) ₃ TAC	78
Figure 29 : Spectre RMN ¹ H du (p-ClBn) ₃ TAC	79
Figure 30 : Spectre RMN ¹³ C du (p-ClBn) ₃ TAC	80

Figure 31: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-MeOPh})_3\text{TAC}$	81
Figure 32 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-MeOPh})_3\text{TAC}$	82
Figure 33 : Spectre RMN ^1H du $(m\text{-BrBn})_3\text{TAC}$	83
Figure 34 : Spectre RMN ^{13}C du $(m\text{-BrBn})_3\text{TAC}$	84
Figure 35 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	85
Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	86
Figure 37 : Spectre IR du $(p\text{-FBn})_3\text{TAC}$	87
Figure 38 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	88
Figure 39 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	89
Figure 40: Spectre IR du $(p\text{-IPh})_2\text{MeTAC}$	90
Figure 41: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	91
Figure 42: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	92
Figure 43: Spectre IR du $(p\text{-ClPh})_2\text{PrTAC}$	93
Figure 44: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	94
Figure45: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	95
Figure 46: Spectre IR du $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$	96
Figure 47: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$	97
Figure 48 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$	98
Figure 49 : Spectre IR du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	99
Figure 50 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	100
Figure 51: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-Cl Ph})_2\text{iPrTAC}$	101
Figure 52 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	102
Figure 53: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	103
Figure 54: Spectre IR du $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$	104
Figure 55: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	105
Figure 56: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	106
Figure 57: Spectre IR du $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$	107
Figure 58: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	108
Figure 59: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	109
Figure 60: Spectre IR du $(p\text{-IPh})_2\text{BuTAC}$	110

Figure 61: Spectre RMN ^1H du $(o\text{-BrPh})(iPr)_2\text{TAC}$	111
Figure 62: Spectre RMN ^{13}C du $(o\text{-BrPh})(iPr)_2\text{TAC}$	112
Figure 63: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_2\text{CyTAC}$	113
Figure 64: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-ClPh})_2\text{CyTAC}$	114
Figure 65: Spectre RMN ^1H du $(o\text{-FPh})_2\text{EtTAC}$	115
Figure 66: Spectre RMN ^{13}C du $(o\text{-FPh})_2\text{EtTAC}$	116
Figure 67: Spectre IR du $(o\text{-FPh})_2\text{EtTAC}$	117
Figure 68: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})(iPr)_2\text{TAC}$	118
Figure 69: Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})(iPr)_2\text{TAC}$	119
Figure 70: Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})(Bu)_2\text{TAC}$	120
Figure 71 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})(Bu)_2\text{TAC}$	121
Figure 72 : Spectre RMN ^1H du $(o\text{-BrPh})(iBu)_2\text{TAC}$	122
Figure 73 : Spectre RMN ^{13}C du $(o\text{-BrPh})(iBu)_2\text{TAC}$	123
Figure 74 : Spectre RMN ^1H du $(o\text{-IPh})(iBu)_2\text{TAC}$	124
Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du $(o\text{-IPh})(iBu)_2\text{TAC}$	125
Figure 76 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-IPh})_2i\text{BuTAC}$	126
Figure 77 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-IPh})_2i\text{BuTAC}$	127
Figure 78 : Spectre IR du $(p\text{-BrPh})_2t\text{BuTAC}$	128
Figure 79 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-BrPh})_2t\text{BuTAC}$	129
Figure 80 : Spectre RMN ^{13}C du $(p\text{-BrPh})_2t\text{BuTAC}$	130
Figure 81 : Spectre RMN ^1H 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	131
Figure 82 : Spectre RMN ^{13}C 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	132
Figure 83 : Spectre IR du 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)méthyl)benzenamine	133

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

CHAPITRE I

I.1- Definition des composés triazacyclohexanes.....	3
I.2 Les méthodes de préparation les composés triazacyclohexanes	3
I.3 Composés triazacyclohexanes et Stabilisation.....	4
I.4- Les Composés triazacyclohexanes Symétriques.....	4
I.5- Les Composés Triazacyclohexanes Asymétriques	4
I.6. Les équilibres dans la synthèse de R ₃ TAC.....	5
I.7- Conformation des -1,3,5- triazacyclohexanes.....	7
I.7.1- Conformation des composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5- triazacyclohexanes	8
I.7.2- Conformation des composés 1, 3,5-tri (aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes	10
I.7.3- Conformation des composés)-1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques	12

CHAPITRE II

II.1 TECHNIQUES ET METHODES D'ANALYSE

II.1.1 Méthodes d'analyses

II.1.1.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge IR	14
II.1.1.2 Résonance magnétique nucléaire	14
II.1.1.4 Points de fusion	14
II.1.1.5 Chromatographie	14
II.1.1.6 Solvants	15
II.1.1.7 Analyses structurales aux rayons-X.....	15

II.2–SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRAZACYCLOHEXANES SYMETRIQUES

II.2.1- Synthèse du 1,3,5-triphényl-1,3,5-TAC (1).....	16
--	----

II.2.2- Synthèse du 1,3,5-tri(4-iodophényl)-1,3,5 TAC (2).....	17
II.2.3- Synthèse du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- TAC (3)	18
II.2.4- Synthèse du 1,3,5-tri(4-bromophényl)-1,3,5- TAC (4)	19
II.2.5- Synthèse du 1,3,5-tri(4-chlorobenzyl)-1,3,5- TAC (5).....	20
II.2.6- Synthèse du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxylphényl)-1,3,5- TAC (6).....	21
II.2.7- Synthèse du 1,3,5-tri(3-bromobenzyl)-1,3,5- TAC (7)	22
II.2.8- Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorobenzyl)-1,3,5- TAC (8)	23
II.3 –SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRAZACYCLOHEXANES	
ASYMETRIQUES	
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-iodophényl)-5-méthyl-1,3,5- TAC.....	24
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- TAC.....	25
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-bromophényl)-5-propyl-1,3,5- TAC	26
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-iodophényl)-5-isopropyl-1,3,5- TAC.....	27
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-isopropyl-1,3,5- TAC.....	28
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- TAC.....	29
II.3.1- Synthèse du 1-butyl-3,5-di(4-chlorophényl)-1,3,5- TAC.....	30
II.3.1- Synthèse du 1-butyl-3,5-di(4-iodophényl)-1,3,5- TAC.....	31
II.3.1- Synthèse du 1-(2-bromophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- TAC	32
II.3.1- Synthèse du 1,3-bis(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- TAC.....	33
II.3.1- Synthèse du 1-éthyl-3,5-di(2-fluorophényl)-1,3,5- TAC	34
II.3.1- Synthèse du 1-(4-iodophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- TAC.....	35
II.3.1- Synthèse du 1,3-dibutyl-5-(4-iodophényl)-1,3,5- TAC.....	36
II.3.1- Synthèse du 1-(2-bromophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- TAC.....	37
II.3.1- Synthèse du 1-(4-iodophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- TAC	38
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-iodophényl)-5-isobutyl-1,3,5- TAC.....	39
II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-bromophényl)-5-tert-butyl-1,3,5- TAC.....	40
II.3.1- Synthèse du 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzenamine	41

CHAPITRE III

III.1- Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1, 3,5- TAC	42
III.2–SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRC SYMETRIQUES	
III.2.1 La synthèse	43
III.2.2 L’analyse par IR	45
III.2.3 L’analyse par RMN ¹ H	45
III.2.4 L’analyse par RMN ¹³ C	46
III.3–SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRC ASYMETRIQUES	
III.3.1 La synthèse	48
III.3.2 L’analyse par IR	49
III.3.3 L’analyse par RMN ¹ H	51
III.3.4 L’analyse par RMN ¹³ C.....	52
III.4.1- Synthèse du 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)methyl)benzenamine.....	54
III.5- L’ANALYSE CONFORMATIONNELLE	
III.5.1 L’analyse conformationnelle 1,3-di(4-Bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-TAC	55
III.5.2 L’analyse conformationnelle 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- TAC.....	58
III.5.3 L’analyse conformationnelle 1,3-di(4-chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- TAC	65

INTRODUCTION

Introduction:

Les composés azotés hétérocycliques représentent une classe importante dans la chimie structurale et de coordination [1-8]. Les triazacyclohexanes ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amines primaires et de formaline (schéma 1) [9-12].

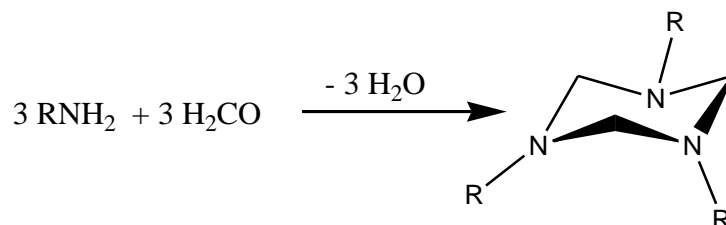


Schéma 1 : La méthode générale pour la préparation des triazacyclohexanes.

La première description fiable pour la préparation de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane (Me3TAC) a été signalé au milieu des années 1890 [10-11]. Dans le même temps (1893-1895) la préparation et la chimie de plusieurs autres dérivés de R3TAC sont décrites [13-16].

La conformation des triazacyclohexanes qui est basée sur l'étude peut être considérée comme étant semblable aux études conformationnelles de cyclohexanes. Les deux peuvent adopter des conformations: chaise, bateau ou torsion (Schéma 2).

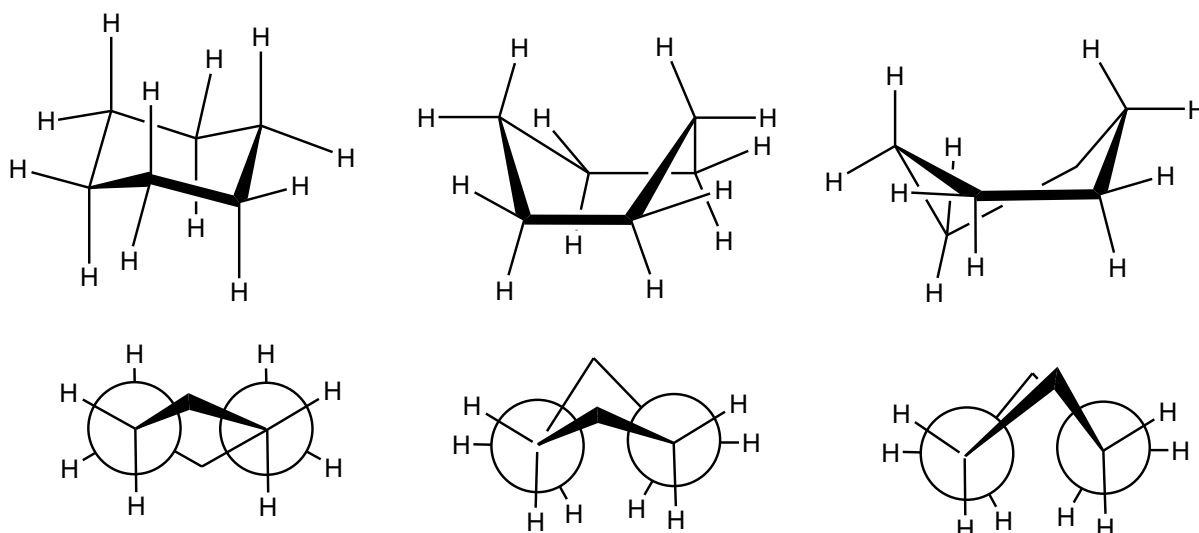


Schéma 2 : Différentes conformations de cyclohexane

Les 1,3,5-triazacyclohexanes adoptent une conformation chaise, avec une orientation di-équatoriale axiale (eea) des substituants alkyles (R_3TAC) [17-18] et une orientation équatoriale di-axiale (eaa) pour les substituants aryles (Ar_3TAC) [19].

La thèse comprend trois chapitres :

-Dans le premier chapitre nous avons présenté une étude bibliographique concernant les composés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques, ainsi que leur détermination conformationnelle.

-Le second chapitre est réservé à la synthèse des composés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques à partir de la réaction de condensation des amines primaires et du formaldéhyde.

-Enfin, le dernier chapitre est consacré à la caractérisation des nouveaux composés synthétisés par les différentes méthodes telles que le CCM, la spectroscopie, la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN- 1H , RMN- ^{13}C ainsi que leur étude structurale par diffraction des RX.

CHAPITRE I

Partie théorique

I.1- Définition des composés triazacyclohexanes

Les composés 1, 3, 5-trisubstitués -1, 3, 5- triazacyclohexanes symbolisés par le R_3TAC_6 sont des composés organiques hétérocycliques azotés saturés et leurs synthèse dépend principalement sur la réaction de condensation des amines primaires et de la formaldéine (Figure 1) [20].

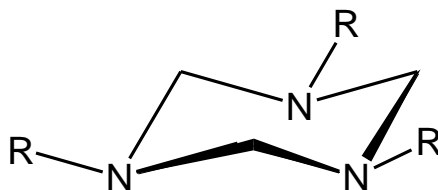


Figure 1 : Forme cyclique des composés 1, 3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane.

I.2- Les méthodes générales de préparation des composés triazacyclohexanes

Les composés 1, 3,5-trisubstitués-1, 3,5- triazacyclohexanes sont préparés ordinairement par les procédés suivants:

- 1- la réaction de condensation de formaldéhyde aqueux (formaline) et d'une amine primaire aliphatique ou aromatique, parfois en présence de l'ion hydroxyde, formellement en donnant des imines qui se trimérisent en donnant les 1, 3,5- triazacyclohexanes [21] (Schéma 3).
- 2- Combinaison directe d'un paraformaldéhyde avec une amine primaire [22].
- 3- Addition d'un formaldéhyde à une solution d'amine primaire dans l'alcool [23].
- 4- Ajout du paraformaldéhyde à l'amine primaire dans un solvant aromatique (toluène, xylène, ...) avec ou sans base [24].
- 5- Condensation élaborée dans des conditions anhydres en chauffant l'amine primaire avec le paraformaldéhyde dans un solvant inerte ou avec le diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$ en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) pour engendrer le formaldéhyde [25].

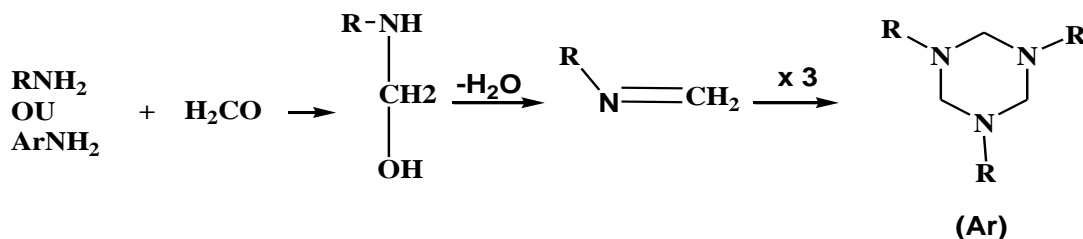


Schéma 3 : synthèses des triazacyclohexanes.

I.3- Composés Triazacyclohexanes et Stabilisation

Les composés triazacyclohexanes sont stables dans les milieux neutres ou basiques mais ils se décomposent assez facilement en milieu acide concentré, la structure cyclique de triazacyclohexane (R_3TAC) est en équilibre avec son alkylméthylèneimine lequel réagit avec l'eau pour libérer l'amine primaire et le formaldéhyde (Schéma 4) [26].

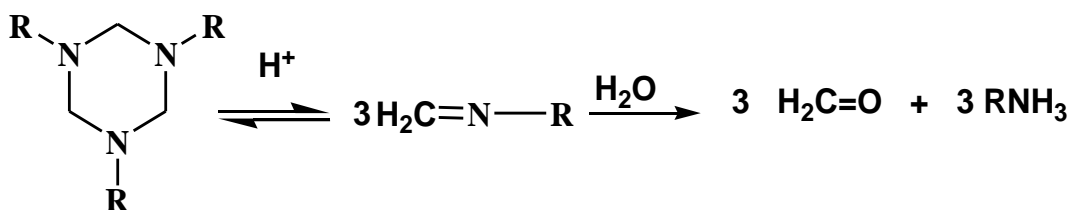


Schéma 4 : Décomposition de R₃ TAC dans le milieu acide concentré.

I.4- Les Composés Triazacyclohexanes Symétriques

Les composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes et 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes sont des triazacyclohexanes symétriques (Figure 2), où tous les substitués portés par les atomes d'azote sont les mêmes, ces derniers sont largement connus depuis 1885, ils ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amine primaire et de formaldéhyde [24].

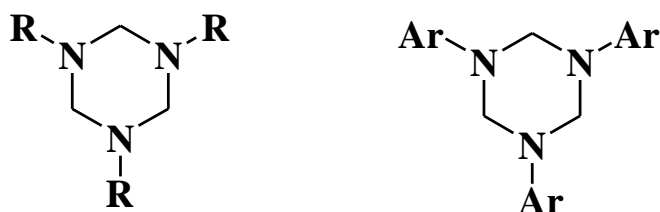


Figure 2 : Les Formes de triazacyclohexane symétriques.

I.5- Les Composés Triazacyclohexanes Asymétriques

Les composés triazacyclohexanes asymétriques sont des composés avec des substitués portés par les atomes d'azote différents R*Ar₂TAC, ArR₂TAC, RAr₂TAC, Ar*Ar₂TAC (Figure 3), ils ont été synthétisés à partir de la réaction de condensation mixte d'amines primaires différentes (alkylamine ou arylamine) avec la formaline [24].

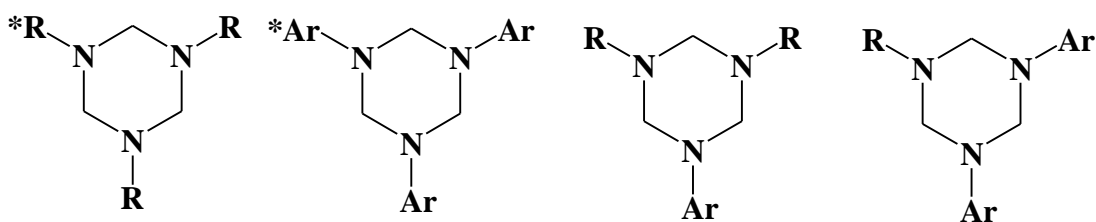


Figure 3: Les Formes des triazacyclohexanes asymétriques

Cette synthèse dépend de:

- 1- Les conditions de travail, la température et le temps de la réaction.
- 2- La réactivité des deux amines, cette réactivité comprend à la fois la force des donateurs de doublets libres d'azote à un électrophile comme le formaldéhyde et les effets stériques communiqués par la taille et la forme du groupement alkyle attaché à cet azote [24].

I.6. Les équilibres dans la synthèse R₃TAC

L'équilibre de la R^{*}R₂TAC avec R = Me ou R = Et (Schéma 5) [20].

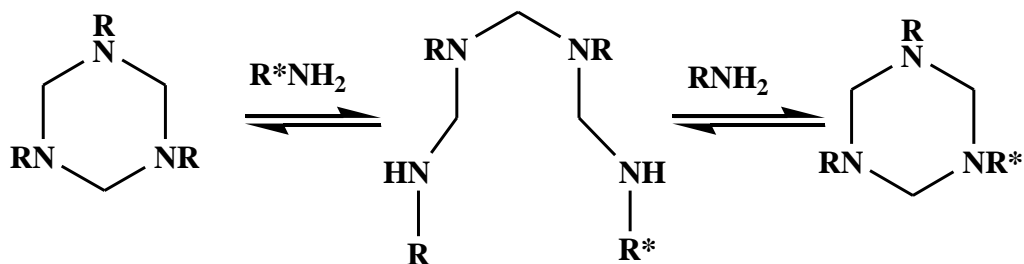


Schéma 5: Equilibre de R^{*}R₂TAC.

L'élimination des amines plus instables (Schéma 6) [20].

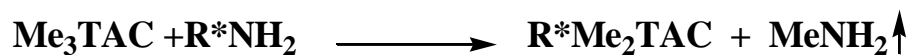


Schéma 6: L'élimination de l'amine de R₃TAC.

La réaction de condensation des amines primaires passe par des intermédiaires instables difficiles à les isoler (Schéma 7) [20].

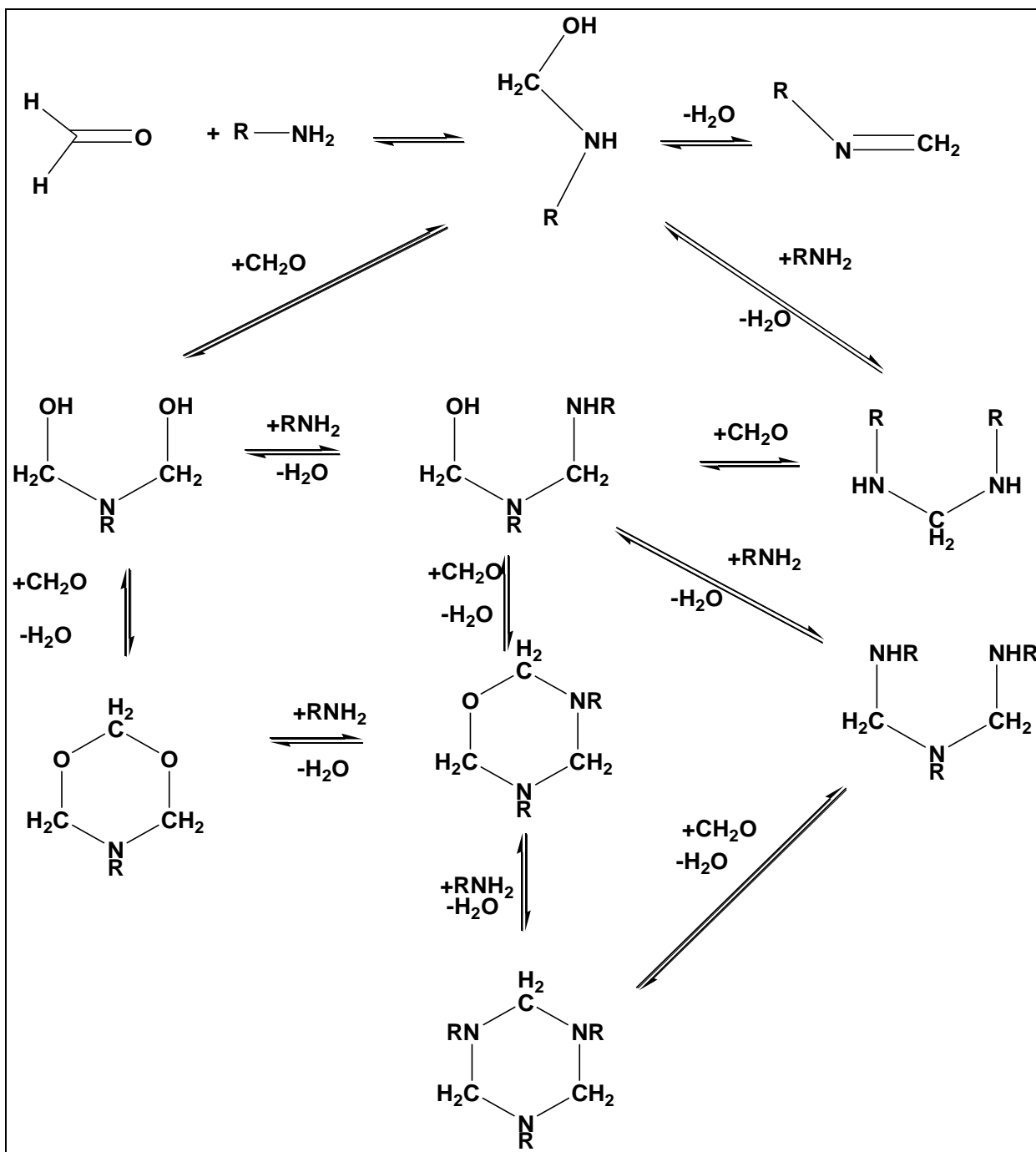


Schéma 7 : Les équilibres dans la synthèse R_3TAC .

I.7- Conformation de 1,3,5- triazacyclohexane

La conformation des triazacyclohexanes peut être considérée comme étant semblable à la conformation des cyclohexanes. Les deux cycles peuvent adopter des conformations : chaise, bateau ou torsion, (Schéma 2). Dans le cas de cyclohexane, la conformation chaise est la plus stable car elle a des angles de torsion forte. La conformation chaise est plus stable que la conformation twist laquelle est plus stable que la conformation bateau [27]. Dans la conformation bateau on trouve une forte torsion d'en plus une répulsion van der Waals entre

les atomes d'hydrogène. La conformation twist a un angle de torsion réduite. En raison de la déstabilisation des forces dans les conformations bateau et twist, la conformation chaise constitue 99,9% du mélange d'isomère dans le cyclohexane et le triazacyclohexane [28].

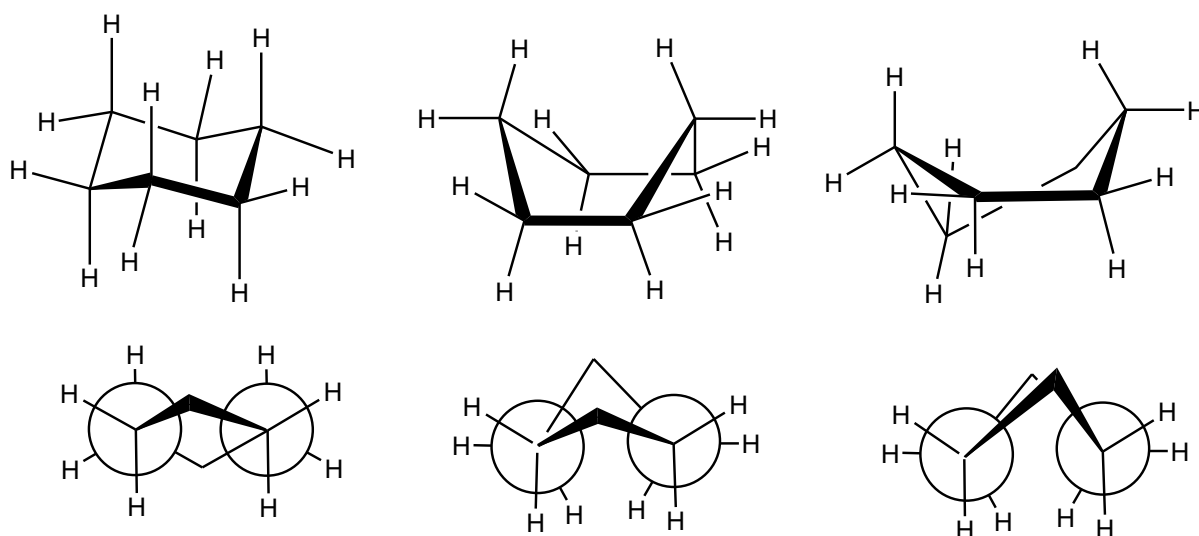


Schéma 2 : Différentes conformations de cyclohexane.

Le noyau hétérocyclique adopte une conformation chaise plus stable et quatre modèles distincts de l'orientation des substituants doivent être considérés, eee, eea, eaa et aaa, où e = équatoriale et a = axiale, avec chacun des conformères axiaux ayant des répulsions impliquant des substituants ou des paires d'électrons libres sur les atomes de N (Figure 4) [28-32].

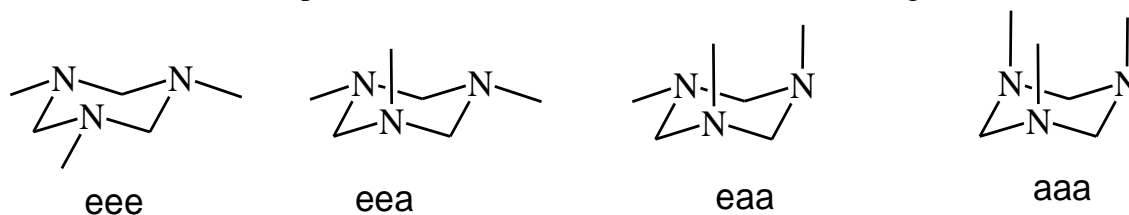


Figure 4 : Les modèles distincts de l'orientation des substituant de triazacyclohexane.

Pour le triazacyclohexane, ces interactions sont illustrées entre des doublets libres au lieu des substituants (Schéma 9). Ce changement a un effet substantiel sur les préférences géométriques entre les cyclohexanes et les triazacyclohexanes [28].

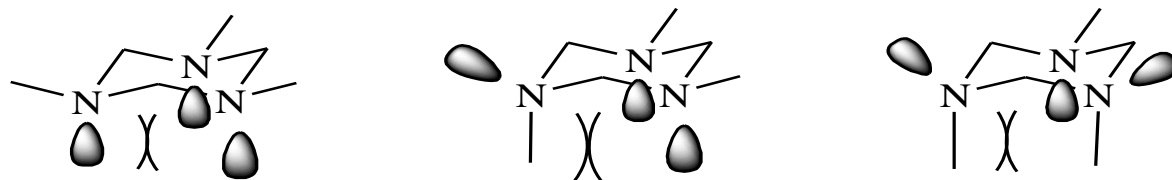


Schéma 9: Interaction entre les doublets libres et les substituants axiaux / TAC

I.7.1- Conformation des composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5- triazacyclohexanes

Plusieurs dérivés de 1, 3,5-trialkyle-1,3,5- triazacyclohexanes ont été étudiés en solution par des mesures du moment dipolaire et les résultats sont interprétés en termes de conformère eee [33-34].

Les composés triazacyclohexanes et cyclohexanes peuvent subir des inversions d'un cycle chaise à un autre cycle, les groupes qui ont été mis dans des positions équatoriales peuvent être dans des autres positions axiales. Les atomes d'azote dans les triazacyclohexanes peuvent également subir une inversion d'azote, ce processus est plus facile à se produire et il permet l'échange d'un seul substituant de position équatoriale vers une position axiale et vice-versa. Ces deux changements donnent un équilibre entre les différentes conformations, mais cet équilibre est poussé vers la plus stable géométrie (Schéma10) [28].

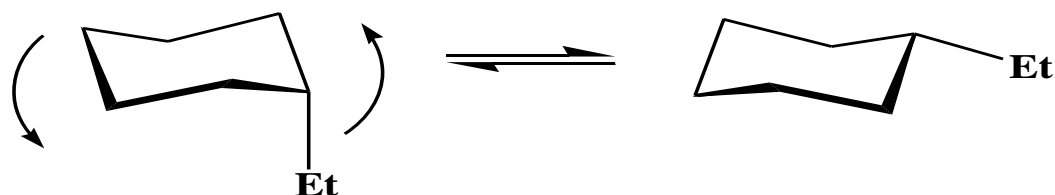


Schéma 10: Équilibre entre les conformations des substituants du cyclohexane

Dans ce concept, les deux molécules méthylcyclohexane et 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane adoptent la conformation chaise avec l'orientation équatoriale des groupes méthyles, ceux-ci ont une taille plus grande que celle des doublets libres ou celle des protons afin de réduire les interactions axiales. C'est en fait l'énergie du composé méthylcyclohexane est beaucoup plus élevée dans la conformation axiale que dans la conformation équatoriale de 1.7 kcal/mol [32].

Les composés triazacyclohexanes dans lesquels il ya une augmentation d'effet stérique des substituants ont été aussi étudiés. Pour le 1,3,5-triéthyl; le 1,3,5-tri-*isopropyl*, et le 1,3,5-tri-*tert*buthyl-1,3,5-triazacyclohexane, les moments dipolaires mesurés prédisent une conformation mono-axiale d'un groupe alkyle étant la plus stable [17].

Le spectre RMN ^1H de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane dans le dichlorodifluorométhane (CF_2Cl_2), montre un pic singulet des groupes méthyles et un signal singulet élargi des protons méthylènes à température de 340 K. À la température 210 K les signaux des protons méthylène montrent un spectre de type AX, avec un doublet, représentant les protons axiaux et un autre doublet pour les protons équatoriaux. A des températures inférieures à 210 K, la coalescence est plus compliquée en raison du ralentissement de l'inversion des atomes d'azote. A la température de 126 K les signaux des protons méthylènes présentent un échange lent d'un spectre de type AX. Les groupes méthyles montrent deux signaux un axial et l'autre équatorial. Le spectre à une température de 126 K montre que les conformations des trois mono-axiaux sont équivalents (Schéma 11) [33].

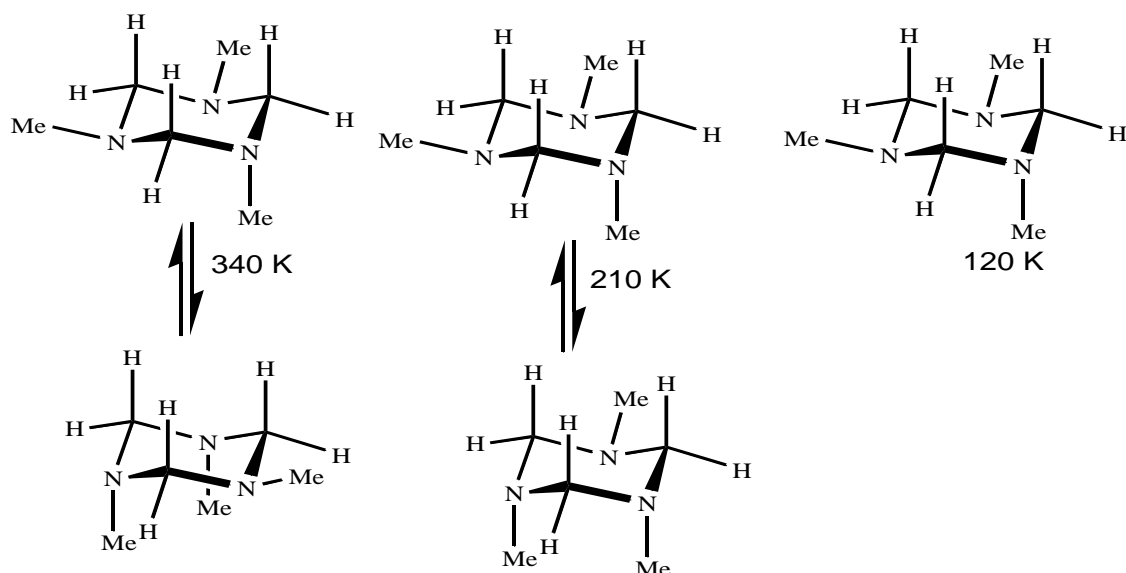


Schéma 11 : Variation des protons dans Me₃TAC en fonction de température.

Les composés Me₃TAC, Et₃TAC et *i*Pr₃TAC montrent une forte préférence de la conformation monoaxiale (aee) (> 98%). Toutefois, le 1, 3,5-tri-terbutyl-1, 3,5-triazacyclohexane préfère la conformation tri-équatoriale (eee); cela est dû à la déstabilisation de la conformation mono-axiale à cause de l'effet stérique de *t*-butyle axial et du doublet libre axial (Figure 6) [34].

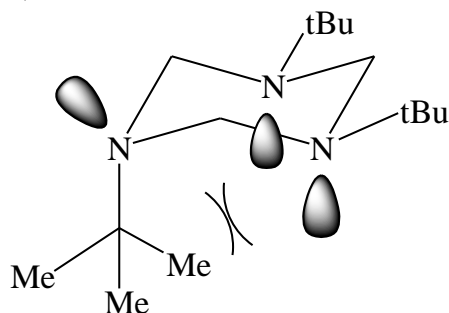


Figure 6 : Effet stérique dans la conformation eea du tBu₃TAC.

Les conformations des trois composés Cy₃TAC [29], Bn₃TAC [36], et (*p*-MePh)₃TAC ont été étudiées par les méthodes cristallographiques (Figure 7). Le composé 1, 3,5-tricyclohexyl-1, 3,5-triazacyclohexane adopte la conformation mono-axiale (aee), en raison de l'étroite ressemblance de la structure *i*Pr₃TAC. Mais, ce n'est pas la même conformation pour le Bn₃TAC et le (*p*-MePh)₃TAC. Le composé (*p*-MePh)₃TAC adopte la conformation mono équatoriale à l'état solide [37]. La même chose pour le composé Bn₃TAC à une température inférieure à 250 K, mais à une température plus élevée il ya un mélange désordonné entre le mono-axial et le mono équatorial.

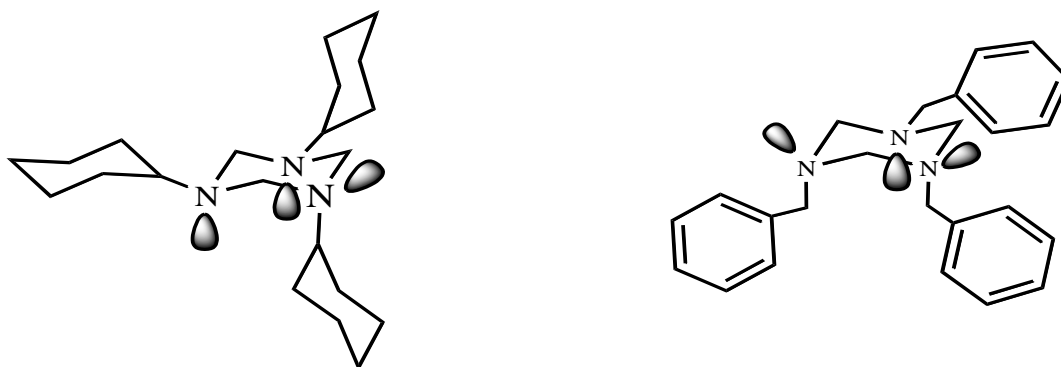


Figure 7 : Conformation du Cy_3TAC et du Bn_3TAC .

I.7.2- Conformation des composés 1,3,5-tris(aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes

Les composés sont connus depuis un certain temps et ont été synthétisés pour la première fois par Wellington et Tollens [9]. Divers 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes adoptent l'orientation diaxial-équatoriale des substituants à l'état solide évitant ainsi 1,3-diaxiales répulsions entre les paires de doublets libres des atomes d'azote [38]. Dans la Banque de données structurale de Cambridge il y a beaucoup de composés des $(\text{Ar})_3\text{TAC}$ [39], 32 de ces composés adoptent la conformation chaise, cependant le composé 1,3,5-tris(p-nitrophényl)-1,3,5-triazacyclohexane a une conformation twist-bateau [40].

L'Analyse par rayons X du composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane montre une préférence de la conformation mono équatoriale (eaa). Les cycles phényles sont alignés perpendiculairement au plan de symétrie du cycle triazacyclohexane qui optimise un recouvrement maximum entre les orbitales π du cycle phényle et les doublets libres portés par les atomes d'azote (Figure 8) [41]. L'inconvénient à cela, est l'orientation des cycles phényles défavorise la répulsion stérique entre les hydrogènes ortho des cycles phényles équatoriaux et les voisins protons méthylènes dans le cycle triazacyclohexane. Il y a aussi l'effet stérique entre ces protons ortho des groupes phényles axiaux et les doublets libres axiaux du cycle triazacyclohexane mais ces interactions sont plus inférieures que celles dans le cas équatorial [42].

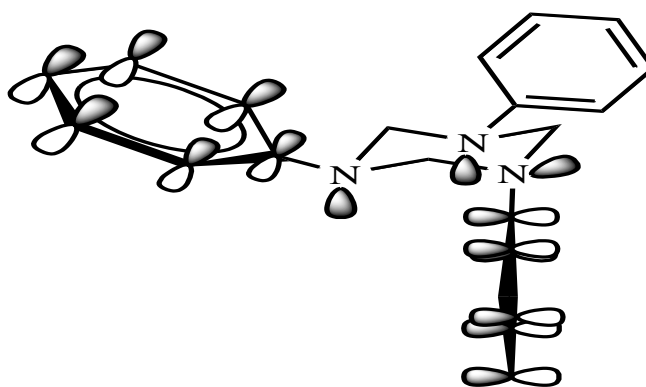


Figure 8 : Recouvrement maximum entre substituants et doublets libres.

Ces deux facteurs peuvent être considérés plus clairement avec l'étude structurale des composés: (ortho-FPh)₃TAC, (méta-FPh)₃TAC et (para-FPh)₃TAC [42] ; (ortho-ClPh)₃TAC et (para-ClPh)₃TAC [43]. 1,3,5-tris(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane et son homologue 1,3,5-tris(*p*-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane adoptent la conformation mono équatoriale. Le groupe halo-phényle dans l'orientation équatoriale est perpendiculaire au plan de la symétrie triazacyclohexane. Cette orientation donne un recouvrement maximum des orbitales π du cycle phényle et le doublet libre d'atome d'azote [44].

Dans tous les composés aryles les atomes d'azote ont un caractère pyramidal avec un angle de 32.6-48.5 ° entre le plan H₂C-N-CH₂ et la liaison NC-(aryl) (Figure 9).

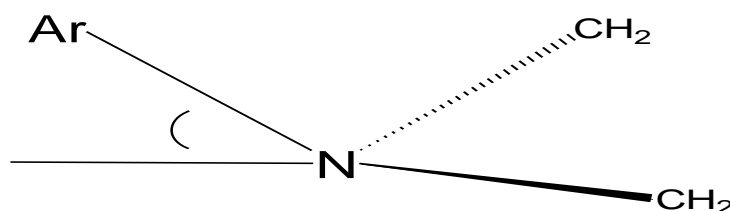


Figure 9 : Angle entre le plan H₂C-N-CH₂ et l'aryle.

I.7.3- Conformation des composés 1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques

La réaction d'un mélange de deux équivalents d'alkylamine et un équivalent d'arylamine ou deux équivalents arylamine et un équivalent de d'alkylamine avec trois équivalents de formaldéhyde donne un mélange de quatre composés de différents pourcentages ; deux symétriques (R₃TAC et (Ar)₃TAC) et deux asymétriques (R₂(Ar)TAC et R(Ar)₂TAC) avec le composé R(Ar)₂TAC comme produit majoritaire [24]. Le noyau hétérocyclique du composé 3,5-di(4-fluorophényl)-1-propyl-1,3,5-TAC, adopte une conformation chaise avec deux groupes 4-fluorophényl dans une orientation axial et un

groupe de propyl dans une position équatoriale (Figure 10), Les angles de torsion autour des liaisons N-C dans le triazacyclohexane sont dans la gamme de 55,8 (3) -60,2 (3) ° [45].

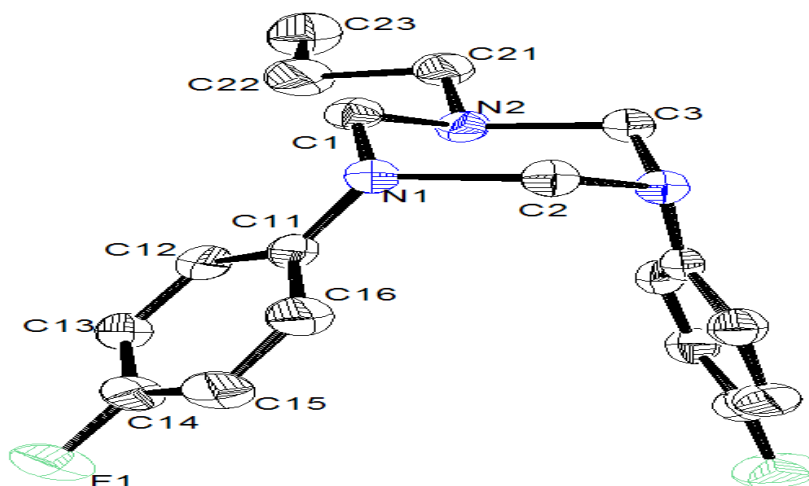


Figure 10 : La structure moléculaire du [3,5-Bis\(4-fluorophényl\)-1-propyl-1,3,5-TAC](#).

Dans la molécule du composé du 1,3-Bis(2-fluorophényl)-5-propyl-1,3,5-TAC, l'anneau 1,3,5-triazacyclohexane a une conformation chaise (Figure 11) [46].

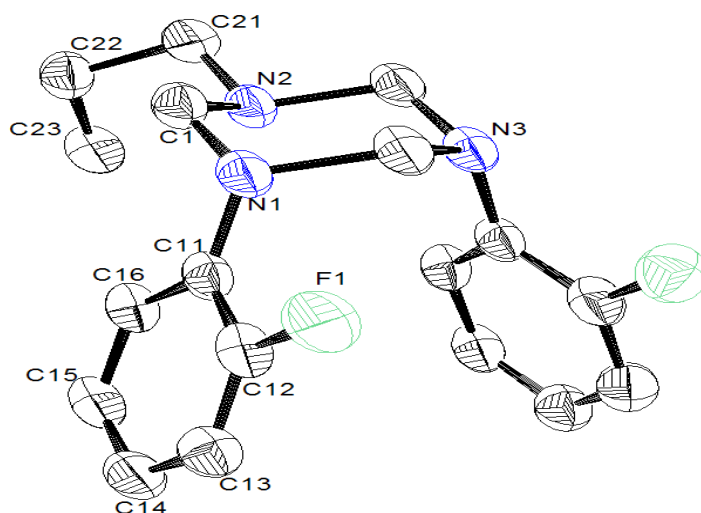


Figure 11 : La structure moléculaire 1,3-Bis(2-fluorophényl)-5-propyl-1,3,5-TAC.

Dans la structure cristalline du 3,5-Bis(2-fluorophényl)-1-isopropyl-1,3,5-TAC, l'anneau de triazacyclohexane adopte une conformation chaise avec un modèle de substitution équatoriale-diaxial; il existe un arrangement équatorial du groupe isopropyle et les deux substituant 2-fluorophényl sont dans des positions axiales (Figure 12) [47].

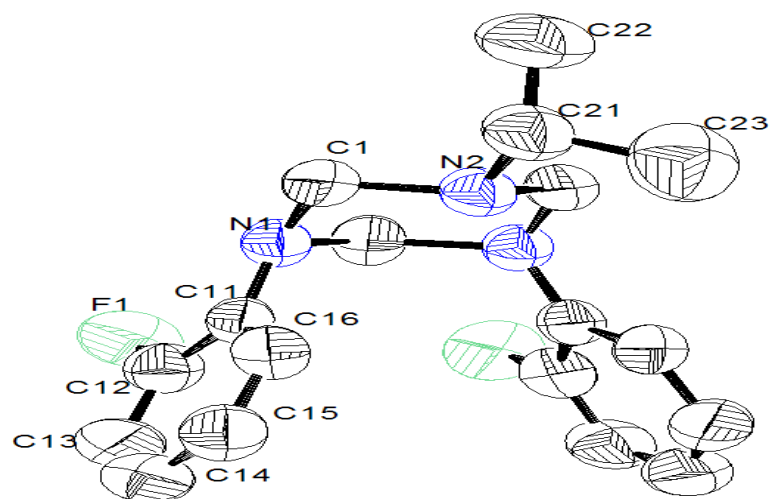


Figure 12 : La structure moléculaire du 3,5-Bis(2-fluorophényl)-1-isopropyl-1,3,5-TAC.

CHAPITRE II

Partie Experimentale

II.1 TECHNIQUES ET METHODES D'ANALYSE

II.1.1 Méthodes d'analyses

II.1.1.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} , en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FT IR-8201 PC. Les échantillons sont examinés, pour les solides, après pastillage dans le bromure de potassium (KBr). Les fréquences d'absorption (ν) sont exprimées en cm^{-1} .

II.1.1.2 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du ^1H , ^{13}C , ont été réalisés sur un appareil à transformée de Fourier BRUCKER DPX 250 (250 MHz pour le proton et 62.5 MHz pour le carbone), ARX 400 (400 MHz pour le proton et 100.62 MHz pour le carbone) ARX 500 (500 MHz pour le proton et 125.76 MHz pour le carbone).

- Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme déterré CDCl_3 est utilisé comme solvant (CHCl_3 : δ 7.26, CDCl_3 : δ 77.00).
- Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire RMN : s (singulet), d (doublet), m (multiplet).

II.1.1.4 Points de fusion

Les points de fusion ont été déterminés par un appareil à capillaire : fine control Électro thermal capillaire.

II.1.1.5 Chromatographie

- Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques Merck en aluminium recouvertes de gel de silice 60 F 254 (0.2 mm d'épaisseur), Les révélations ont été faites à l'aide d'une lampe U.V (365 nm -254 nm) et Iode.

II.1.1.6 Solvants

- Les solvants de chromatographie et de recristallisation sont utilisés sans distillation: CH_2Cl_2 , n-Hexane, cyclohexane, éther de pétrole, éther éthylique,
- les solvants utilisés dans les réactions: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Solution de KOH dans H_2O .

II.1.1. 7 Analyses structurales par diffraction des rayons X

Les analyses radiocristallographiques des composés synthétisés ont été réalisées à 150 K, à l'aide d'un diffractomètre à Nonius Kappa CCD doté d'une radiation monochromatique

Mo/K α radiation (0.71073 Å). Les données de diffraction ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Microstar équipé de 'Rotating Anode' et d'un monochromateur au graphite Cu-K α (1.54186 Å). L'affinement des mailles et la réduction des données (data) ont été réalisées en utilisant soit Nonius Software [48] ou l'APEX2 [49].

Les structures moléculaires ont été déterminées en utilisant les programmes WINGX-1.70 [50], SHELXS et SHELXL [51]. Tous les atomes ont été affinés de façon anisotrope, Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide d'ORTEP³² ou MERCURY 1, 4, 2.

II.2-SYNTHESE ORGANIQUE DES 1, 3, 5-TRAZACYCLOHEXANES SYMETRIQUES

II.2.1- Synthèse du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane (1)

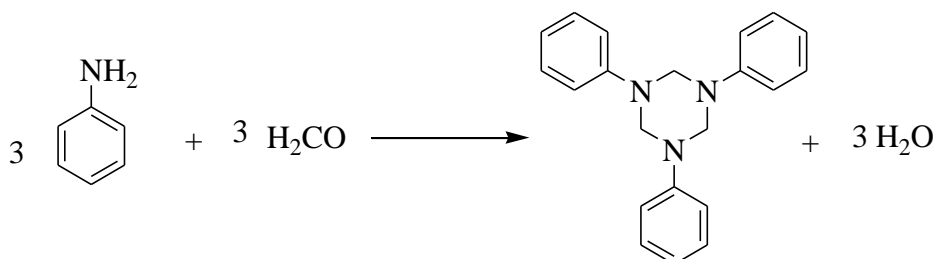


Schéma 12 : Synthèse de Ph₃TAC

(2,72 g, 30 mmol) d'aniline est dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (2.70 mL, 36 mmol, 37%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. La réaction est arrêtée lorsqu'un contrôle par chromatographie sur couche mince indique que l'aniline a totalement disparu avec formation d'un précipité blanc (après 4 h). Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le **Ph₃TAC**.

Analyse :

La masse: 3.06g

Le rendement: 97%

Formule brute: C₂₁H₂₁N₃

Masse molaire: 315.41g/mol

Point de fusion: 102-108 °C

Rf : 0.63 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3069, 3034 (=C-H), 2850 (CH₂), 1604- 1435 (C=C), 1454.06, 1376.93 (CH₂), 1383-1325 (C-N), 883 (C-H, Ar)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz; δ ppm): 4.9 (s, 6H, -NCH₂N-), 7.2-6.8 (m, 15H, Ph).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 68.56 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 117.64-129.14 (CH=C-), 148.61 (N-C=).

II.2.2- Synthèse du 1,3,5-tri (4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (2)

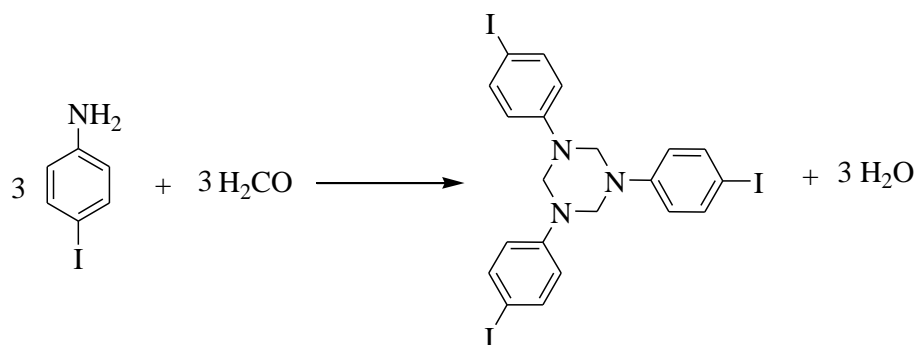


Schéma 13 : Synthèse de (*p*-I_{Ph})₃TAC.

(6,57 g, 30 mmol) de 4-iodoaniline est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 6 h d'agitation, un précipité blanc s'est formé. Ce solide est filtré et lavé avec l'héxane, puis séché sous vide. La recristallisation du produit solide obtenu dans l'héxane a donné des cristaux incolores de forme aiguilles de (*p*-I_{Ph})₃TAC.

Analyse :

La masse: 6,3 g

Le rendement: 90%

Formule brute: C₂₁H₁₈N₃I₃

Masse molaire: 693,10g/mol

Point de fusion: 65 °C

Rf : 0.73 (dichlorométhane / éther d'éthylque : 9/1).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3,72 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.48 (d, 6H, Ar); 7.41 (d, 6H, Ar).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 79.33 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 79.33 (C-I); 117.25-137.88 (CH=C-), 146.03 (N-C=).

II.2.3- Synthèse du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (3)

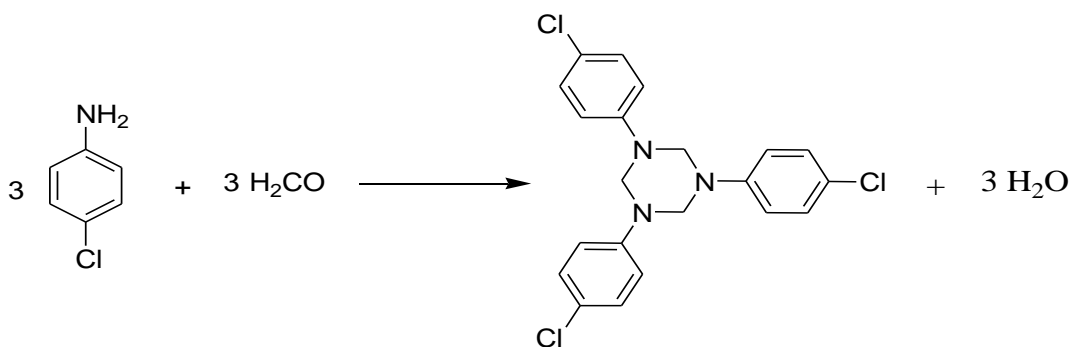


Schéma 14 : Synthèse de (p-ClPh)₃TAC.

(3,81g, 30 mmol) de 4-chloroaniline est dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0,90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 4 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 8 h d'agitation, un précipité blanc s'est formé. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le (p-Cl Ph)₃TAC.

Analyse :

La masse: 3,96 g

Le rendement: 94%

Formule brute: C₂₁H₁₈N₃Cl₃

Masse molaire: 418.75 g/mol

Point de fusion: 118 °C

Rf : 0.83 (dichlorométhane / hexane : 9/1).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.78 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.82 (d, 6H, Ar); 7.04 (d, 6H, Ar).

II.2.4- Synthèse du 1,3,5-tri(4-bromophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (4)

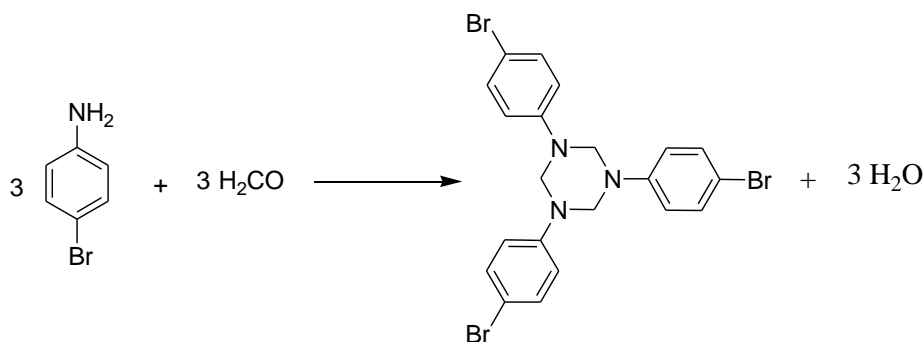


Schéma 15 : Synthèse de (p-BrPh)₃TAC

(5,16 g, 30 mmol) de 4-Bromoaniline est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0,90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 8 h à température ambiante, un précipité blanc s'est formé, celui-ci est ensuite filtré et séché sous vide. La recristallisation de ce solide blanc dans l'hexane a donné des cristaux incolores de forme plaquette de (p-BrPh)₃TAC.

Analyse :

La masse: 5.33 g

Le rendement: 96%

Formule brute: C₂₁H₁₈N₃Br₃

Masse molaire: 552,10 g/mol

Point de fusion: 112 °C

Rf : 0.78 (dichlorométhane / éther de pétrole: 9/1).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.78 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.67(d, Ar), 7.38 (d, 6H, Ar).

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 79.02 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 111.45 (C-Br); 115.16 – 116.68-137.18 (CH=C-), 145.39 (N-C=).

II.2.5- Synthèse du 1,3,5-tri(4-chlorobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane (5)

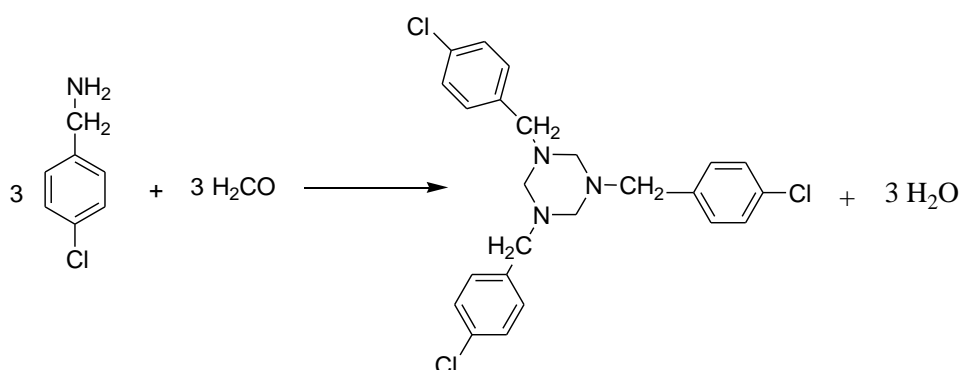


Schéma 16 : Synthèse de (p-ClBn)₃TAC

(4.5 g, 30 mmol) de 4-chlorobenzylamine est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, ensuite l'ensemble est agité à température ambiante. Après 5 h d'agitation, un précipité blanc s'est formé, celui-ci est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le (p-Cl Bn)₃TAC

Analyse :

La masse: 4 g

Le rendement: 87%

Formule brute: C₂₄H₂₄N₃Cl₃

Masse molaire: 460.82 g/mol

Point de fusion: 90 °C

Rf : 0.93 (dichlorométhane / éther de éthylique : 9/1).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.38 (s, 6H, Ar-N-CH₂-Ar); 3.62 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 7.21-7.33 (m, 12H, Ar).

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 56.17 (Ar-N-CH₂-Ar), 73.46 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 132.84 (C-Cl); 115.16 – 128.40-130.09 (CH=C-), 132.48 (N-C=).

II.2.6- Synthèse du 1,3,5-tri(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane (6)

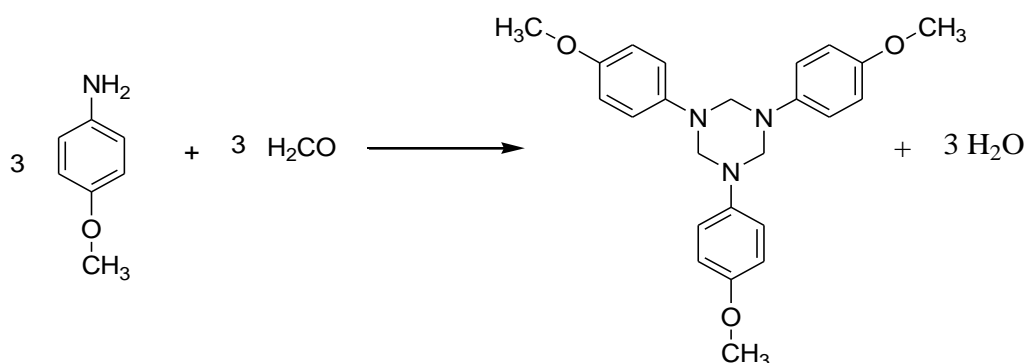


Schéma 17 : Synthèse de (*p*-MeOPh)₃TAC.

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2 mL, 26 mmol) est ajoutée à une solution (2.46 g, 20 mmol) d'*o*-anisidine dans 10 ml d'éthanol. La réaction est agitée pendant 5 h, un précipité marron s'est formé, celui-ci est ensuite filtré, lavé avec l'éthanol froid et séché sous vide en donnant le (*p*-MeOPh)₃TAC.

Analyse :

La masse: 2.54 g

Le rendement: 90%

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃O₃

Masse molaire: 405.49 g/mol

Point de fusion: 108 °C

Rf : 0.84 (dichlorométhane / cyclohexane : 9/1).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.74 (s, 9H, O-CH₃); 4.69 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar);

6.79 (d, 6H, Ar) ; 7.02(d, 6H, Ar).

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 55.46 (Ar-O-CH₃); 71.10 (Ar-N-CH₂-N-Ar);

114.47)CH=C-); 142.15-142.61 (N-C=); 154.38-154.46(O-C=).

II.2.7- Synthèse du 1,3,5-tri(3-bromobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane (7)

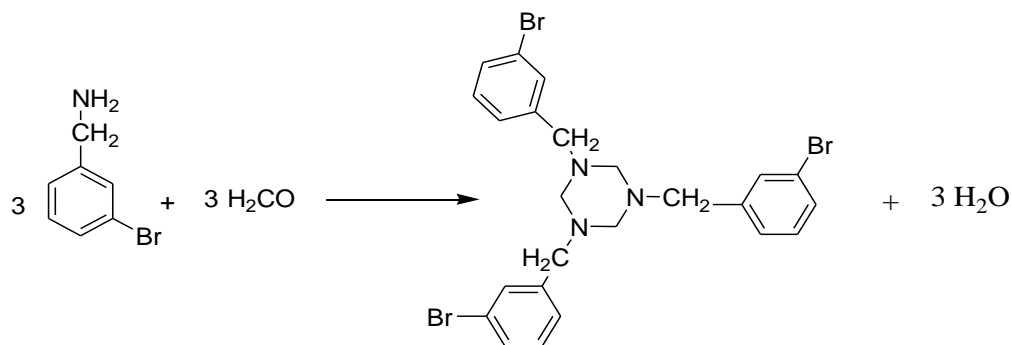


Schéma 18 : Synthèse de (m-BrBn)₃TAC.

(5,16 g, 30 mmol) de 3-bromobenzylamine est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0,90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation, un précipité blanc s'est formé. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le (m-Br Bn)₃TAC.

Analyse :

La masse: 5.3 g

Le rendement: 84 %

Formule brute: C₂₄H₂₄N₃Br₃

Masse molaire: 594.18 g/mol

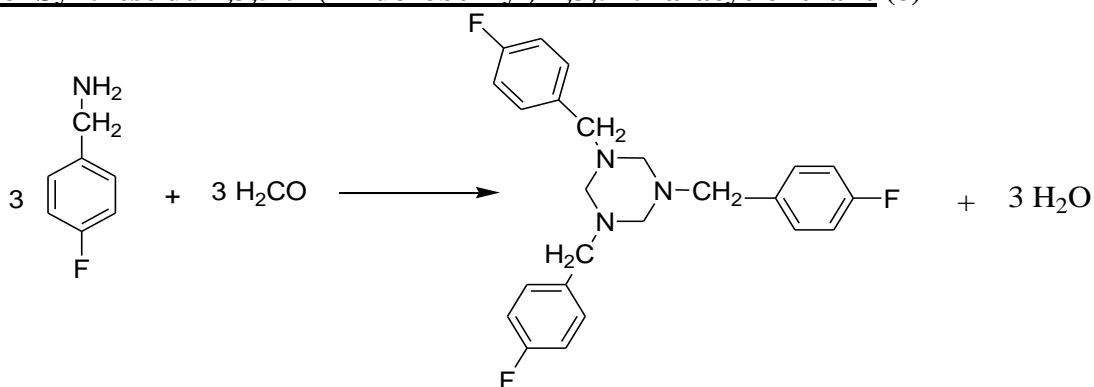
Point de fusion: 102 °C

Rf : 0.73 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.82 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 3.51 (s, 6H, Ar-N-CH₂-Ar); 7.24-7.61 (m, 12H, Ar).

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 56.29 (Ar-N-CH₂-Ar), 73.48 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 122.46 (C-Br); 127.24-130.33-130.81-134.63 (CH=C-), 140.20 (N-C=).

II.2.8- Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorobenzyl)-1,3,5- triazacyclohexane (8)



(3.69 ml, 30 mmol) de 4-fluorobenzylamine est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 6 h d'agitation, un précipité blanc s'est formé. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide. La recristallisation du produit solide obtenu dans l'hexane a donné des cristaux incolores de forme aiguilles de (*p*-FBn)₃TAC.

Analyse :

La masse: 3.65 g

Le rendement: 89 %

Formule brute: C₂₄H₂₄N₃F₃

Masse molaire: 411.46 g/mol

Point de fusion: 80 °C

Rf : 0.75 (dichlorométhane / n-hexane : 6/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3052.76 (=C-H), 2979.48, 2952.48, 2861.84 (CH₂), 1637.27, 1602.56, (C=C), 1457.92, 1407.78 (CH₂), 1230.-1030 (C-N), 1250-1100 (C-F), 757.88 (C-H, Ar).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.49 (s,6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 3.78 (s,6H, Ar-N-CH₂-Ar) 7.04-7.36 (m, 12H, Ar).

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 56.00 (Ar-N-CH₂-Ar), 73.29 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 114.77 -130.27 (CH=C-), 133.77 (N-C=); 160.66 (C-F).

II.3 –SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRAZACYCLOHEXANES ASYMETRIQUES

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-iodophényl)-5-méthyl-1,3,5- triazacyclohexane (9)

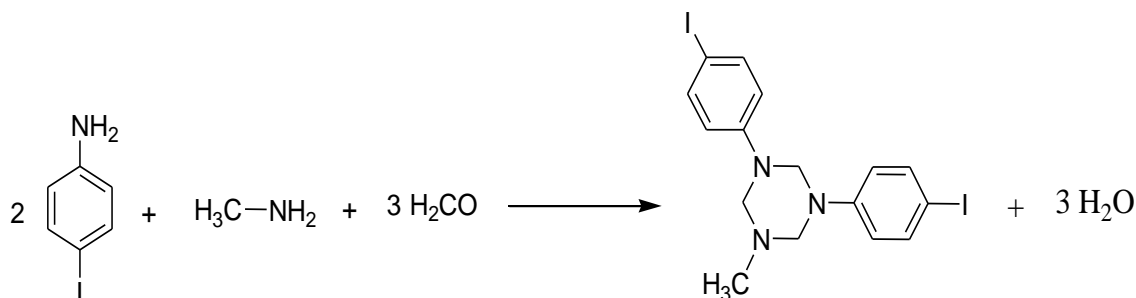


Schéma 20 : Synthèse de *(p*-IPh)₂ MeTAC

(1.24 ml, 10 mmol) de méthylamine et (4.38 g, 20 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le *(p*-IPh)₂MeTAC.

Analyse :

La masse: 2.3 g

Le rendement: 91%

Formule brute: C₁₆H₁₇N₃I₂

Masse molaire: 251.32 g/mol

Point de fusion: 144 °C

Rf : 0.68 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3035.22-3090,17 (=C-H), 2979.48, 2952.48, 2861.84 (CH₃, CH₂)1637.27, 1625.7, (C=C), 1457.92, 1407.78 (CH₃, CH₂), 1305.-1070 (C-N), 500-200 (C-I), 759.81(C-H, Ar).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 2.37 (s, 3H, N-CH₃), 4.18 (s, 4H, CH₃-N-CH₂-N-Ar), 4.71 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.74 (d, 4H, Ar); 7.50 (d, 4H, Ar).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 40.25(CH₃-N); 72.78 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 82.96 (C-I); 119.50-138.03 (CH=C-), 148.87 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane (10)

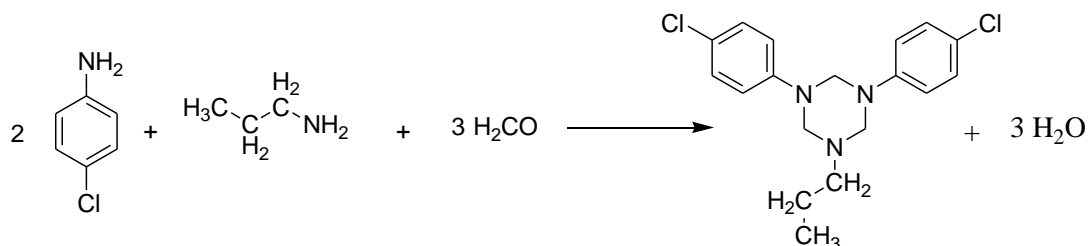


Schéma 21 : Synthèse de (*p*-ClPh)₂PrTAC

(0.85 ml, 10 mmol) de propylamine et (2,54 g, 20 mmol) de 4-chloroaniline sont dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.9g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante, un précipité blanc est formé, ce précipité est ensuite filtré et séché sous vide. La recristallisation de ce solide blanc dans n-hexane donner des cristaux incolores de (*p*-ClPh)₂PrTAC.

Analyse :

La masse: **3.11 g**

Le rendement: **89 %**

Formule brute: **C₁₈H₂₁N₃Cl₂**

Masse molaire: **350,28 g/mol**

Point de fusion: **115°C**

R_f : 0.68 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3089.4- 3033.48 (=C-H), 2954.41-2805.92 (CH₃, CH₂), 1492.92-1411.64 (CH₃, CH₂), 1230-1030 (C-N), 815.74 (C-Cl), 752 (C-H, Ar).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 0.90 (t, 3H, CH₃), 1.50 (m, 2H, CH₂), 2.52 (t, 2H, CH₂), 4.25 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 4.71 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.91 (d, 4H, Ar); 7.18 (d, 4H, Ar).

¹³C NMR (62.89 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 11.81 (CH₃-CH₂), 20.88 (CH₃-CH₂), 53.99 (C₂H₅-CH₂-N), 68.63 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 71.27 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 118.75 (CH=C-), 125.64 (C-Cl), 129.12 (CH=C-), 147.93 (N=C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-bromophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane (11)

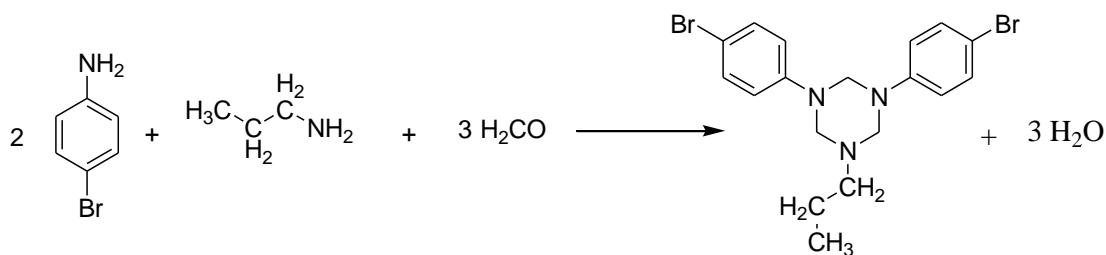


Schéma 22 : Synthèse de $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$.

(0.85 ml, 10 mmol) de n-propylamine et (3.44 g, 20 mmol) de 4-bromoaniline sont dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium, après 4 min d'agitation (0.9g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte. L'ensemble est agité à température ambiante, après 48 h on a obtenu un précipite blanc. Ce solide est filtré et lavé avec le cyclohexane, puis séché sous vide en donnant le $(p\text{-BrPh})_2\text{PrTAC}$.

Analyse :

La masse: 4.18 g

Le rendement: 95 %

Formule brute: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Br}_2$

Masse molaire: 439,18 g/mol

Point de fusion: 115 - 117 °C

Rf : 0.75 (dichlorométhane / n-hexane: 1/1).

FT-IR (KBr, ν, cm^{-1}): 2925 (CH_3, CH_2), 1583-1498 ($\text{C}=\text{C}$), 1276 ($\text{C}-\text{N}$), 516 ($\text{C}-\text{Br}$), 758 ($\text{C}-\text{H}$, Ar).

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3), 1.50 (m, 2H, CH_2), 2.51 (t, 2H, CH_2), 4.40 (s, 4H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 4.70 (s, 2H, $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 6.80-7.00 (m, 8H, Ar)

$^{13}\text{C NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.87 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 20.92 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 53.98 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}$), 68.26 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 71.12 ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 112.97 (C-Br) 119.10, 132.14 ($\text{CH}=\text{C}$), 148.38 ($\text{N-C}=\text{C}$).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-iodophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (12)

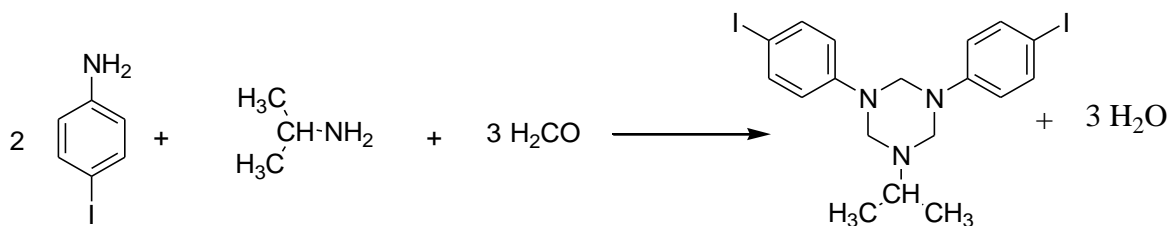


Schéma 23 : Synthèse de $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$

(0.85 ml, 10 mmol) isopropylamine et (4.38 g, 20 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.30g, 10 mmol) de formaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le $(p\text{-I Ph})_2\text{iPrTAC}$.

Analyse :

La masse: 4.12 g

Le rendement: 77 %

Formule brute: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{I}_2$

Masse molaire: 533,19 g/mol

Point de fusion: 118 °C

Rf : 0.83 (dichlorométhane / n-héxane : 4/1).

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3025.01-3010.18 (=C-H), 2962.13, 2927.41, 2863.84 (CH_3 , CH_2 , CH), 1438.92, 1403.78 (CH_3 , CH_2 , CH), 1303.66 -1095.73 (C-N), 500-200 (C-I), 754.03 (C-H, Ar).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.03 (d, 6H, CH- CH_3), 3.03 (m, H, CH- CH_3) 4.33 (s, 4H, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 4.69 (s, 2H, Ar-N- $\text{CH}_2\text{-N-Ar}$); 6.74 (d, 4H, Ar); 7.51 (d, 4H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 20.37($\text{CH}_3\text{-CH}$), 48.99($\text{CH}_3\text{-CH}$), 68.14 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 68.39 (Ar-N- $\text{CH}_2\text{-N-Ar}$), 82.89 (C-I); 119.59-137.97 (CH=C-), 148.78 (N- C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (13)

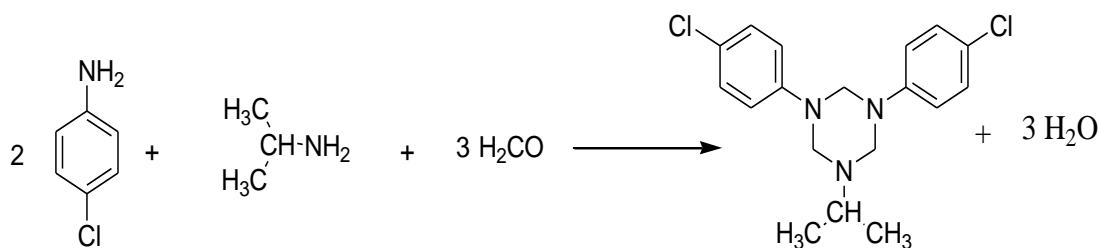


Schéma 24: Synthèse de (*p*-Cl Ph)₂iPrTAC

(0.85 ml, 10 mmol) d'isopropylamine et (2,54 g, 20 mmol) de 4-chloroaniline dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol ajouté est goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'héxane, puis séché sous vide pour donner le (*p*-Cl Ph)₂iPrTAC.

Analyse :

La masse: 2.75 g

Le rendement: 78%

Formule brute: C₁₈H₂₁N₃ Cl₂

Masse molaire: 350,28 g/mol

Point de fusion: 112°C

Rf : 0.83 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.12 (d, 6H, CH- CH₃), 3.03 (m, H, CH- CH₃) 4.32 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 4.69 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.91 (d, 4H, Ar); 7.18 (d, 4H, Ar).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.31(CH₃-CH), 49.80(CH₃-CH), 68.64 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 69.24 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 118.92-129.08 (CH=C-), 125.7 (C-Cl); 147.78 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-Bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (14)

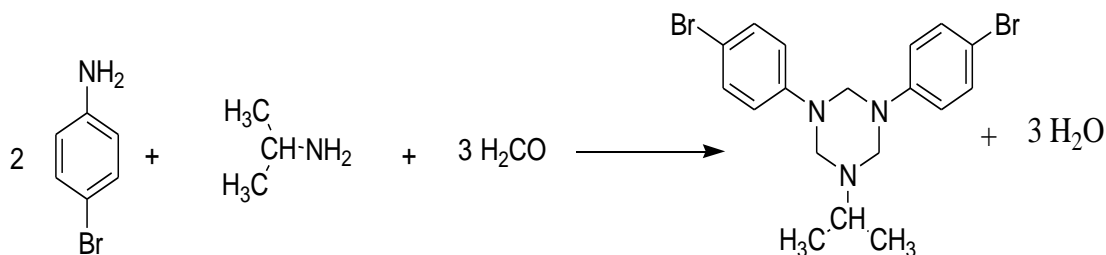


Schéma 25 : Synthèse de $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$

(0.85 ml, 10 mmol) d'isopropylamine et (3.44 g, 20 mmol) de 4-bromoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h on a obtenu un précipité blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le $(p\text{-BrPh})_2\text{iPrTAC}$.

Analyse :

La masse: 3.75 g

Le rendement: 85%

Formule brute: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Br}_2$

Masse molaire: 439,19 g/mol

Point de fusion: 112°C

Rf : 0.69 (dichlorométhane / éther de pétrole: 2/1)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3065.55-3030.48 (=C-H), 2962.5, 2925.8, 2829.4 (CH_3CH_2), 1581.5-1488.9- 1357.8 (C=C), 1193.9-1120.6 (C-N), 515.01 (C-Br), 813.9 (C-H, Ar).

^1H - NMR (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.15 (d, 6H, CH_3), 3.04 (s, H, CH), 4.4 (s, 4H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 4.7 (s, 2H, $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) 6.8-7.4 (m, 8H, Ar).

^{13}C - NMR (62.90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 19.96- 20.35 ($\text{CH}_3\text{-CH}$), 49.29 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH-N}$), 68.08- 68.32 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 68.84 ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 113.04-113.67 (C-Br) 118.63-132.14 (CH=C-), 147.39-148-21 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1-butyl-3,5-di(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (15)

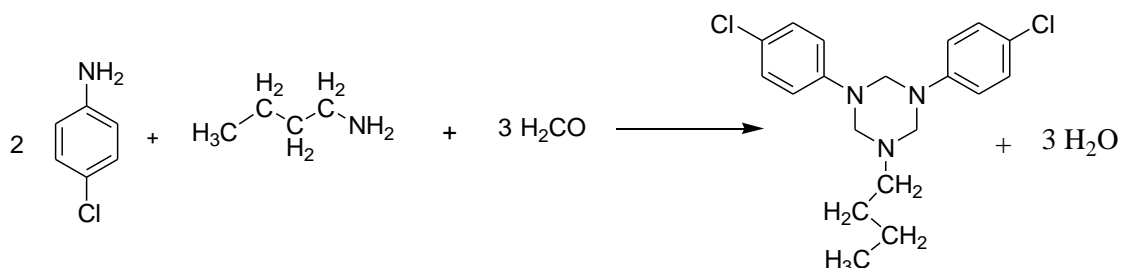


Schéma 26 : Synthèse de $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$

(1 ml, 10 mmol) butylamine et (2,54 g, 20 mmol) 4-chloroaniline dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) paraformaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc, celui-ci est ensuite filtré et séché sous vide. donne le $(p\text{-ClPh})_2\text{BuTAC}$.

Analyse :

La masse: 2.81 g

Le rendement: 77%

Formule brute: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Cl}_2$

Masse molaire: 364.31 g/mol

Point de fusion: 113 °C

Rf : 0.53 (dichlorométhane / éther de pétrole : 1/1).

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3085.55-3060.48 (=C-H), 2956.34-2859.92 (CH_3 , CH_2), 1639.2-1625.7 ($\text{C}=\text{C}$), 1492.63-1400.07 (CH_3 , CH_2), 1230-1030 (C-N), 817.67 (C-Cl), 750.17 (C-H, Ar).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.31 (m, 2H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 2.53 (t, 2H, CH_2), 4.25 (s, 4H, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 4.71 (s, 2H, $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 6.92 (d, 4H, Ar); 7.20 (d, 4H, Ar).

$^{13}\text{C NMR}$ (100.62MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 13.87 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 20.45 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 29.76 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2$), 51.77 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{-N}$), 68.60 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 71.27 ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 118.37 ($\text{CH}=\text{C}$ -), 125.61 (C-Cl), 129.10 ($\text{CH}=\text{C}$ -), 147.93 ($\text{N-C}=\text{C}$).

II.3.1- Synthèse du 1-butyl-3,5-di(4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (16)

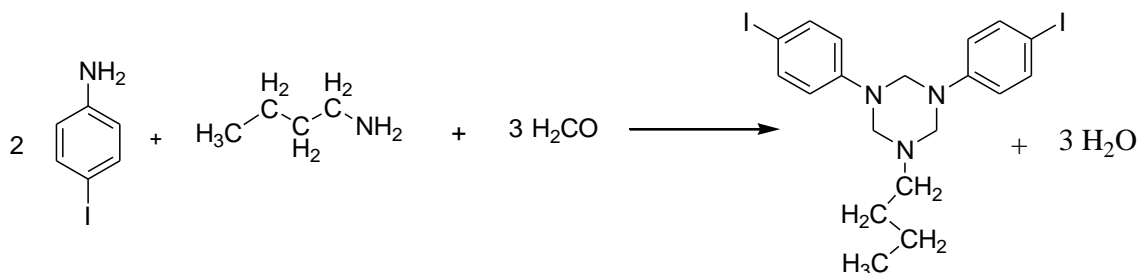


Schéma 27 : Synthèse de (p-IPh)₂BuTAC

(1 ml, 10 mmol) de butylamine et (4.38 g, 20 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipité blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le (p-IPh)₂BuTAC.

Analyse :

La masse: 4.72 g

Le rendement: 86%

Formule brute: C₁₉H₂₃N₃I₂

Masse molaire: 547.21 g/mol

Point de fusion: 88 °C

Rf : 0.63 (dichloromethane/éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3083.62-3041.19 (=C-H), 2952.48, 2923.56, 2821.35(CH₃, CH₂), 1602.37, 1665.7, (C=C), 1461.92-1403.92 (CH₃, CH₂), 1303.66 -1095.73 (C-N), 467.33-420.406 (C-I), 752.1 (C-H, Ar).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0.90 (t, 3H, CH₃), 1.28 (m, 2H, CH₂), 1.43 (m, 2H, CH₂), 2.54 (t, 2H, CH₂), 4.26 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 4.71 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.73 (d, 4H, Ar); 7.51 (d, 4H, Ar).

¹³C NMR (100.62MHz, CDCl₃, δ, ppm): 13.88 (CH₃-CH₂), 20.43 (CH₃-CH₂), 29.79 (C₂H₅-CH₂), 51.72 (C₃H₇-CH₂-N), 67.80 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 70.93 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 82.79 (C-I), 119.42 (CH=C-), 138 (CH=C-), 148.96 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1-(2-bromophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (17)

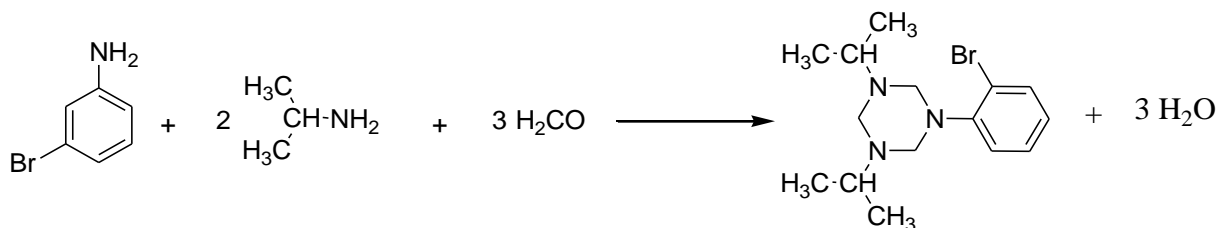


Schéma 28 : Synthèse de (0-BrPh)(iPr)₂TAC

(1.7 ml, 20 mmol) d'isopropylamine et (1.72 g, 10 mmol) de 4-bromoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 5 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc. Ce solide est filtré et lavé avec l'héxane, puis séché sous vide pour donner le (0-BrPh)(iPr)₂TAC.

Analyse :

La masse: 2.52 g

Le rendement: 77%

Formule brute: C₁₅H₂₄N₃Br

Masse molaire: 326.27 g/mol

Point d'ébullition: 167 °C

Rf: 0.73 (dichlorométhane / éther de pétrole : 3/1).

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.08 (d, 12H, CH₃), 2.89 (m, 2 H, CH), 3.7 (s, 2H, C₃H₇-N-CH₂-N- C₃H₇), 4.18 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar) 6.85-7.1 (m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 19.87 (CH₃-CH), 49.40 (C₂H₆-CH-N), 67.78 (C₃H₇-N-CH₂-N- C₃H₇), 68.33 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 115.35 (C-Br) 116.11-119.51-123.03-130.27 (CH=C-), 151.13 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- triazacyclohexane (18)

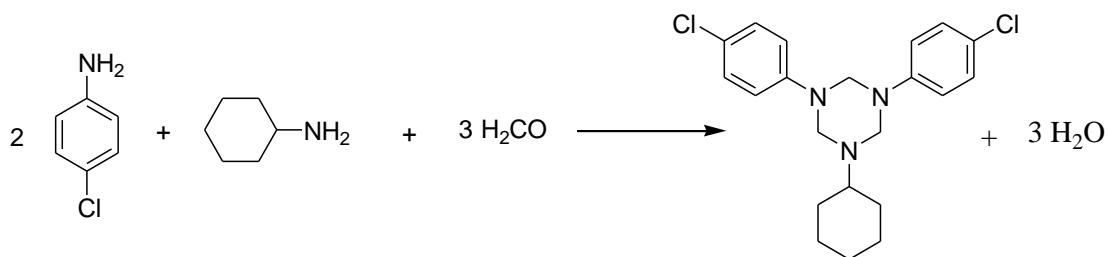


Schéma 29 : Synthèse de (*p*-ClPh)₂CyTAC

(1.14 ml, 10 mmol) de cyclohexylamine et (2,54 g, 20 mmol) de 4-chloroaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.30g, 10 mmol) de formaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipité blanc. Celle-ci est ensuite filtré et séché sous vide. La recristallisation de ce solide blanc dans le cyclohexane donne des cristaux incolores de (*p*-ClPh)₂CyTAC.

Analyse :

La masse: 3.35 g

Le rendement: 86%

Formule brute: C₂₁H₂₅N₃Cl₂

Masse molaire: 390,35 g/mol

Point de fusion: 108 °C

Rf: 0.83 (dichlorométhane / cyclohexane : 4/1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1.31 (m, 2H, CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 2.53 (t, 2H, CH₂), 4.25 (s, 4H, C₆H₁₁-N-CH₂-N-Ar), 4.71 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.91 (d, 4H, Ar); 7.20 (d, 4H, Ar).

¹³C NMR (100.62MHz, CDCl₃, δ, ppm): 25.33-25.89-30.19(CH₂-CH₂), 57.54 (C₃H₇-CH₂-N), 68.13 (C₆H₁₁-N-CH₂-N-Ar), 69.42 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 118.86 (CH=C-), 125.62 (C-Cl), 129.03 (CH=C-), 147.71 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1-éthyl-3,5-di(2-fluorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (19)

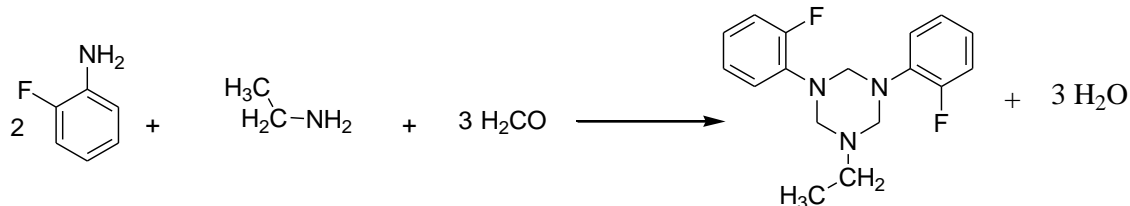


Schéma 30 : Synthèse de (o-FPh)₂EtTAC

Ethylamine (0.6 ml, 10 mmol) et 2-Fluoroaniline (2 ml, 20 mmol) sont ajoutées à une solution de 15 ml d'eau et (1,96 g, 35 mmol) d'hydroxyde de potassium, après 5 min d'agitation (10 ml, 36%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 12 h d'agitation, le mélange est extrait trois fois avec 25 ml de dichlorométhane, la phase organique est séchée sur MgSO₄. Nous avons obtenu une huile jaune de poids 4,02, Après 35 jours à température ambiante, on a obtenu des cristaux incolores sous forme d'aiguilles de (o-F Ph)₂EtTAC.

Analyse :

La masse: 2.56 g

Le rendement: 84%

Formule brute: C₁₇H₁₉N₃F₂

Masse molaire: 303,35 g/mol

Point de fusion: 110-111°C

Rf: 0.75 (dichlorométhane)

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3066.26-3037.34 (=C-H), 2969.84, 2933.2, 2869.56 (CH₂, CH₃), 1612.2, 1579.41, 1504.2 (C=C), 1454.06, 1376.9356 (CH₂, CH₃), 1360-1030 (C-N), 1250-1100 (C-F), 750.144 (C-H, Ar).

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 ppm (t, 3H, CH₃), 2.7 ppm (q, 2H, CH₂), 4.4 ppm (s, 4H, C₂H₅-N-CH₂-N-Ar), 4.7 ppm (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar) 6.8-7.4 ppm (m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 13.41 ppm (CH₃-CH₂), 49.53 ppm (CH₃-CH₂-N), 71.13, 71.13, ppm (C₂H₅-N-CH₂-N-Ar), 71.18 ppm (Ar-N-CH₂-N-Ar), 116.24- 126.86 ppm (CH=C-), 137.92 -138.03 ppm (N-C=), 157.625-154.381 ppm (C-F) .

II.3.1- Synthèse du 1-(4-iodophényl)-3,5-diisopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (20)

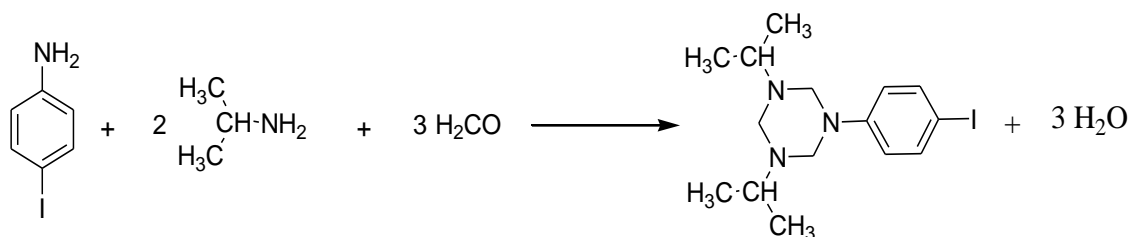


Schéma 31 : Synthèse de (*p*-I_{Ph})(*iPr*)₂TAC

(1,72 g, 20 mmol) isopropylamine et (2.19 g, 10 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.30g, 10 mmol) de formaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 8 h d'agitation on a obtenu d'un produit huileux incolores de (*p*-I_{Ph})(*iPr*)₂TAC.

Analyse :

La masse: **3.37g**

Le rendement: **90%**

Formule brute: **C₁₅H₂₄N₃I**

Masse molaire: **373,27 g/mol**

Point d'ébullition: **159 °C**

Rf : 0.73 (dichlorométhane / éther de pétrole : 2/1).

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.18 (d, 12H, CH₃), 2.88 (m, 2 H, CH), 3.7 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 4.17 (s, 2H, C₃H₇-N-CH₂-N- C₃H₇), 6.73 (d, 4H, Ar); 7.46 (d, 4H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 19.91 (CH₃-CH), 49.41 (C₂H₆-CH-N), 67.87 (C₃H₇-N-CH₂-N- C₃H₇), 68.34 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 82.86 (C-I) 119.01-137.80 (CH=C-), 148.75 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-dibutyl-5-(4-iodophényl)-1,3,5- triazacyclohexane (21)

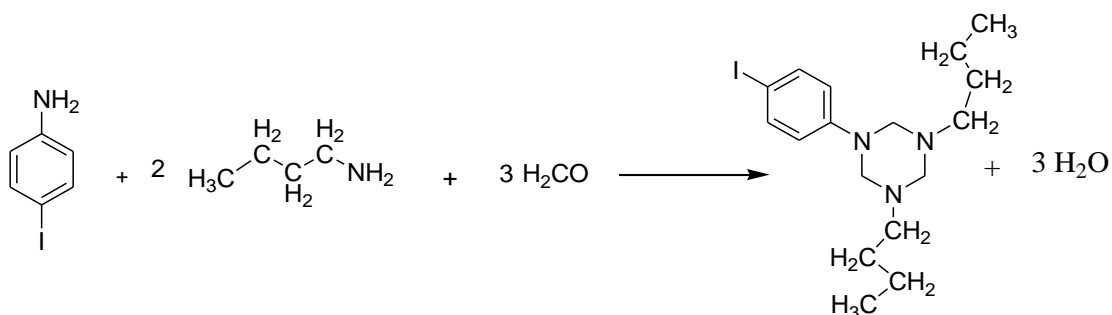


Schéma 32 : Synthèse de (p-IPh)(Bu)₂TAC

(2 ml, 20 mmol) de butylamine et (2.19 g, 10 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.9g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 7 h on a obtenu d'un produit huileux incolore de (p-IPh)(Bu)₂TAC.

Analyse :

La masse: **3.59 g**

Le rendement: **89%**

Formule brute: **C₁₇H₂₈N₃I**

Masse molaire: **401.33 g/mol**

Point d'ébullition: **172 °C**

Rf : 0.84 (dichlorométhane / éther de pétrole : 3/1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0.90 (t, 3H, CH₃), 1.30 (m, 2H, CH₂), 1.42 (m, 2H, CH₂), 2.40 (t, 2H, CH₂), 3.39 (s, 4H, C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 4.05 (s, 2H, C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 6.71 (d, 4H, Ar); 7.46 (d, 4H, Ar).

¹³C NMR (100.62MHz, CDCl₃, δ, ppm): 13.88 (CH₃-CH₂), 20.26(CH₃-CH₂), 29.57 (C₂H₅-CH₂), 51.83 (C₃H₇-CH₂-N), 70.52 (C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 74.51(C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 82.62 (C-I), 118.79 (CH=C-), 137.62 (CH=C-), 149.67 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1-(2-bromophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- triazacyclohexane (22)

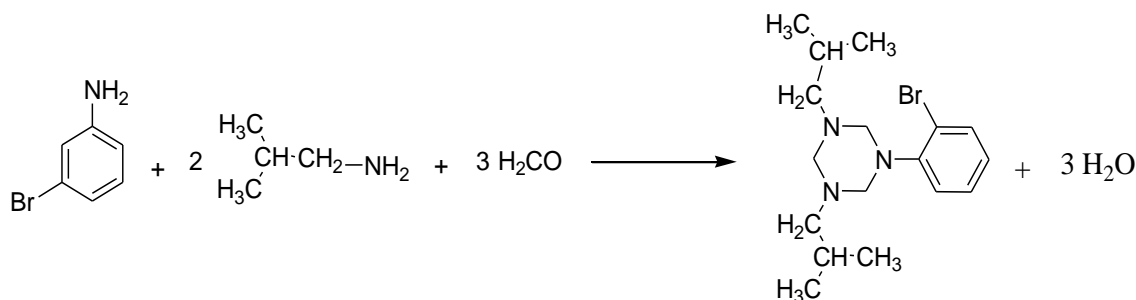


Schéma 33 : Synthèse de (O-BrPh)(iBu)₂TAC.

(2 ml, 20 mmol) isobutylamine et (1.72g, 10 mmol) de 2-bromoaniline sont dissous dans 3 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.30g, 10 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 2 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 6 h d'agitation on a obtenu un produit huileux jaune de (O-BrPh)(iBu)₂TAC.

Analyse :

La masse: 3.34 g

Le rendement: 94%

Formule brute: C₁₇H₂₈N₃ Br

Masse molaire: 354.328 g/mol

Point d'ébullition: 166 °C

Rf : 0.76 (dichlorométhane / éther de pétrole : 3/1).

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.91 (d, 12H, CH₃), 1.71 (m, 2H, CH), 2.23 (t, 4H, CH₂-N- C₄H₉), 3.51 (s, 4H, C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 4.09 (s, 2H, C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 6.85-6.96 (m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.77 (CH₃-CH), 26.27 (C₂H₆-CH-CH₂), 60.40 (C₂H₆-CH-CH₂-N), 71.19 (C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 74.43 (C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 115.33 (C-Br) 115.95-119.55-122.27-123.03-130.20 (CH=C-), 151.13 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1-(4-iodophényl)-3,5-diisobutyl-1,3,5- triazacyclohexane (23)

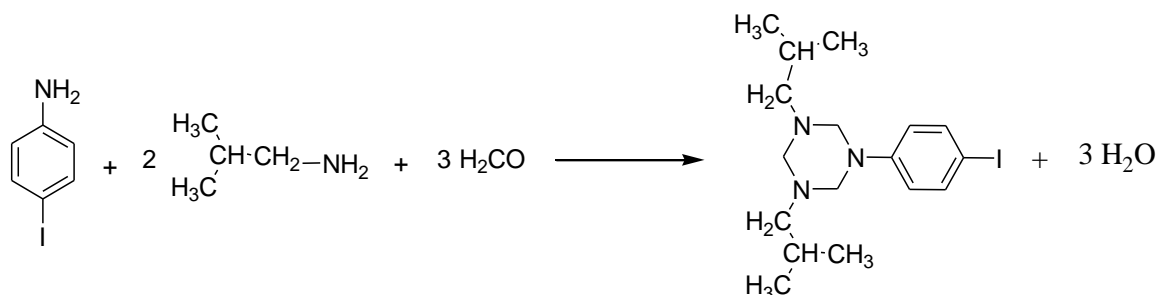


Schéma 34 : Synthèse de (0-IPh)(iBu)₂TAC

(2 ml, 20 mmol) d'isobutylamine et (2.19 g, 10 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 3ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 7 h d'agitation on a obtenu un produit huileux incolore de (0-IPh)(iBu)₂TAC.

Analyse :

La masse: 3.32 g

Le rendement: 83%

Formule brute: C₁₇H₂₈N₃I

Masse molaire: 401.33 g/mol

Point d'ébullition: 162°C

Rf : 0.83 (dichlorométhane / n-hexane : 4/1).

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.91 (d, 12H, CH₃), 1.71 (m, 2H, CH), 2.21 (t, 4H, CH₂-N- C₄H₉), 3.49 (s, 4H, C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 4.08 (s, 2H, C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 6.73 (d, 2H, Ar); 7.48 (d, 2H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.77 (CH₃-CH), 26.22 (C₂H₆-CH-CH₂), 60.19 (C₂H₆-CH-CH₂-N), 71.16 (C₄H₉-N-CH₂-N- C₄H₉), 74.32 (C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 82.65 (C-I) - 118.84-137.77 (CH=C-), 149.89 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-bis(4-iodophényl)-5-isobutyl-1,3,5- triazacyclohexane (24)

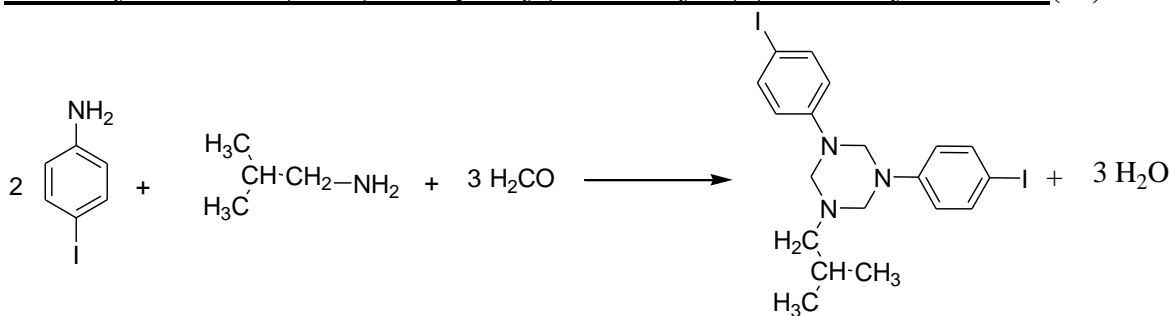


Schéma 35 : Synthèse de (p-I Ph)₂iBuTAC

(1 ml, 10 mmol) d'isobutylamine (4.38 g, 20 mmol) de 4-iodoaniline sont dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.9g, 30 mmol) de paraformaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 7 h d'agitation on a obtenu un précipité blanc. Celui-ci est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner le (p-I Ph)₂iBuTAC.

Analyse :

La masse: 4.62 g

Le rendement: 84%

Formule brute: C₁₉H₂₃N₃I₂

Masse molaire: 547.21 g/mol

Point de fusion: 118 °C

Rf : 0.83 (dichlorométhane / éther de pétrole : 9/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3058.55-3025.76(=C-H), 2960.2, 2917.77, 2863.77(CH₃, CH₂, CH), 1625.7 (C=C), 1486.85-1405.85 (CH₃, CH₂, CH), 1203.36-1062.59 (C-N), 470.54-445.47 (C-I), 754.03 (C-H, Ar).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (d, 6H, CH₃), 1.70 (m, H, CH), 2.32 (t, 2H, CH₂-N- C₄H₉) 4.24 (s, 4H, C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 4.66 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.73 (d, 4H, Ar); 7.51 (d, 4H, Ar).

¹³C NMR (100.62MHz, CDCl₃, δ, ppm): 20.74 (CH₃-CH), 26.44 (CH₃-CH), 60.31 (C₃H₇-CH₂-N), 67.85 (C₄H₉-N-CH₂-N-Ar), 71.33 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 82.70 (C-I), 119.40 (CH=C-), 137.96 (CH=C-), 148.98 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 1,3-bis(4-bromophényl)-5-tert-butyl-1,3,5- triazacyclohexane (25)

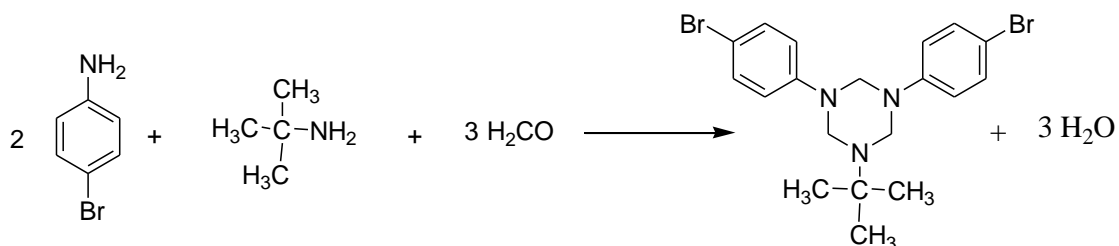


Schéma 36 : Synthèse de $(p\text{-BrPh})_2\text{tBuTAC}$

(2 ml, 20 mmol) tertiobutylamine et (3.44 g, 20 mmol) de 4-bromoaniline sont dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.9g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 6 h d'agitation on a obtenu un précipite blanc. Celui-ci est filtré et lavé avec l'héxane, puis séché sous vide pour donner le $(p\text{-BrPh})_2\text{tBuTAC}$.

Analyse :

La masse: 3.38 g

Le rendement: 74%

Formule brute: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Br}_2$

Masse molaire: 453.21 g/mol

Point de fusion: 174 °C

Rf: 0.63 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.9 (s, 9H, CH_3), 4.01 (s, 4H, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 4.38 (s, 2H, $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) 6.54-6.97 (m, 8H, Ar).

^{13}C - NMR (125.76 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 26.01 ($\text{CH}_3\text{-C}$), 58.37 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{-C-N}$), 69.29 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 75.17 ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$), 115.24 (C-Br) 119.4-131.81 (CH=C-), 148.11 (N-C=).

II.3.1- Synthèse du 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine (26)

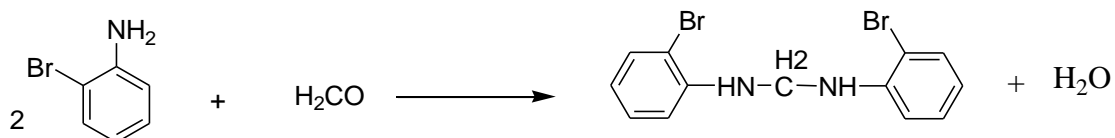


Schéma 37 : Synthèse de 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine

(5.17g, 30 mmol) de 2-bromoaniline est dissous dans 9 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (0.90g, 30 mmol) de formaldéhyde dissous dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 4 h d'agitation on a obtenu un précipité vert. Celui-ci est ensuite filtré et séché sous vide. La recristallisation de ce solide vert dans l'héxane donne des cristaux verts de **2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine**.

Analyse :

La masse: **3.31 g**

Le rendement: **73%**

Formule brute: **C₁₃H₁₂N₂Br₂**

Masse molaire: **356,05 g/mol**

Point de fusion: **75 °C**

Rf : 0.73 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3407.6 (NH₂)-3066.26-3060.48 (=C-H), 2940.71 (CH₂), 1602.56- (C=C), 1457.63-1432.85 (CH₂), 1230-1030 (C-N), 655.67 (C-Br), 732.81 (C-H, Ar).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.55 (s, 2H, N-CH₂-N), 4.89 (t, 2H, NH), 6.51-7.30 (m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 55.15 (HN-CH₂-NH), (Ar-N-CH₂-N-Ar), 111.06 (C-Br) 112.93-119.88-129.48-133.56 (CH=C-), 144.55 (N-C=).

CHAPITRE III

Résultat et Discussion

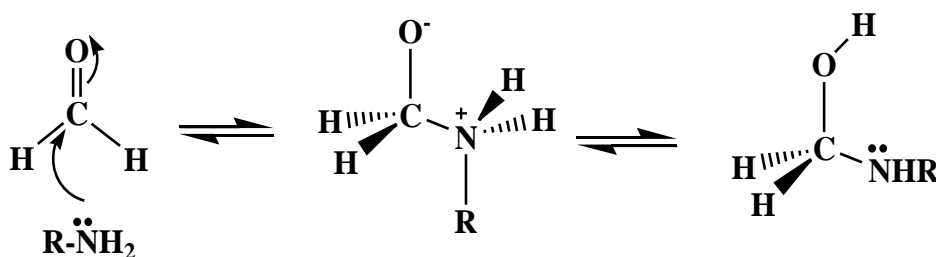
III – SYNTHÈSE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRIS (SUBSTITUÉS)-1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANES

III.1- Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5 –tri (substitués) – 1, 3,5-triazacyclohexanes

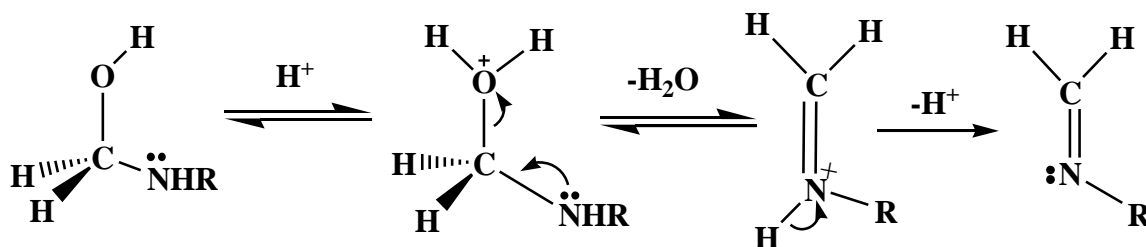
Généralement la synthèse de 1, 3, 5 –tri (substitués) – 1, 3,5- triazacyclohexanes à base d'amines primaires procède en trois étapes. Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque d'espèces nucléophiles sur la double liaison carbone – oxygène du formaldéhyde suivi par une déshydratation en formant un imine qui se trimérise en 1, 3,5- triazacyclohexane (Schéma 12). Le mécanisme d'une condensation simple, celle des aldéhydes et des amines conduit à des imines [52].

La protonation de l'atome d'oxygène de l'aldéhyde active cette dernière vis-à-vis d'une attaque nucléophile par une amine. La perte du proton permet de produire l'intermédiaire neutre (hemiaminal). Une seconde protonation, une fois encore sur l'atome d'oxygène, donne l'intermédiaire chargé positivement, qui, par perte d'une molécule d'eau et d'un proton, fournit l'imine [48].

➤ **1^{ère} étape:** L'attaque nucléophile



➤ **2^{ème} étape:** Déshydratation



➤ **3^{ème} étape:** Polymérisation

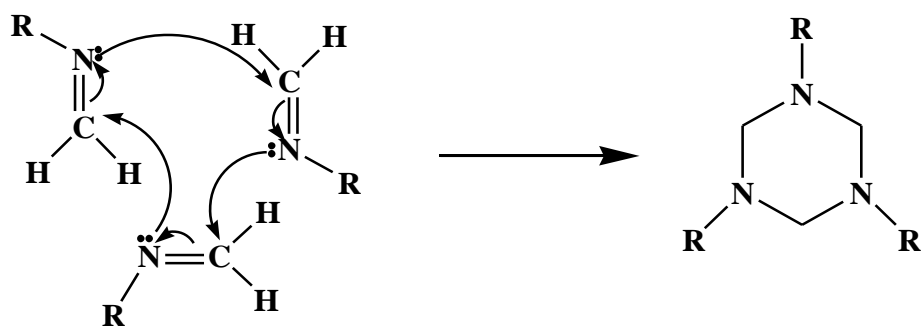


Schéma 38- Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5- triazacyclohexanes

III.2–SYNTHÈSE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRAZACYCLOHEXANES SYMÉTRIQUES

III.2.1 La synthèse

La synthèse de ces composés est essentiellement à partir des arylamines et de la formaline via une réaction de condensation de trois équivalents arylamines primaires avec trois équivalents de formaldéhydes dans l'éthanol ou dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant (Schéma 39).

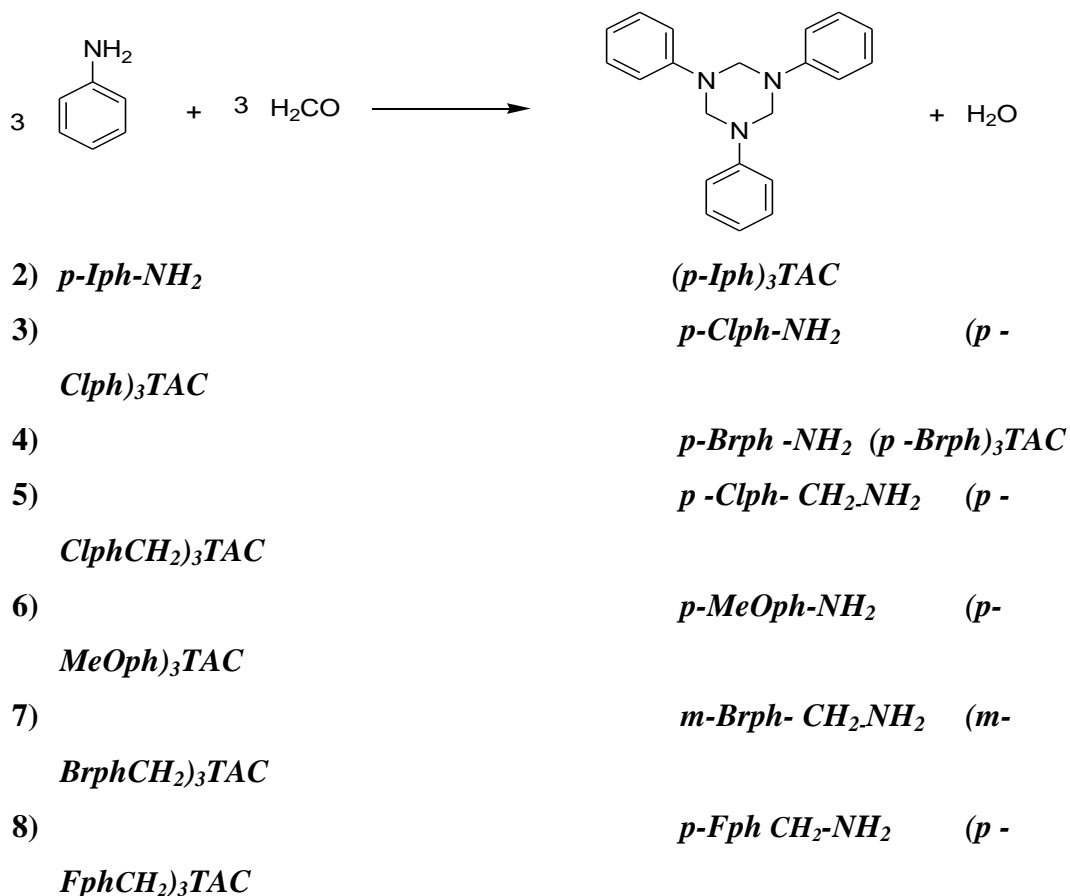


Schéma 39 : synthèse des triazacyclohexanes symétriques

Tous les Ar₃TACs synthétisés à partir d'arylamine et de formaldéhyde sont des solides sous forme des cristaux blancs de forme de plaquette (Figure 13) ou aiguilles (Figure 14)

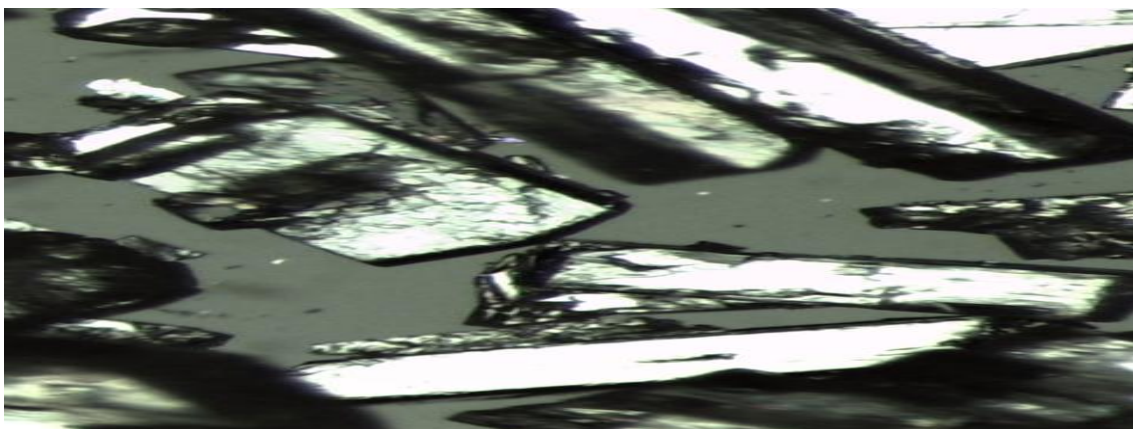


Figure 13 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de $(4\text{-Brph})_3\text{TAC}$

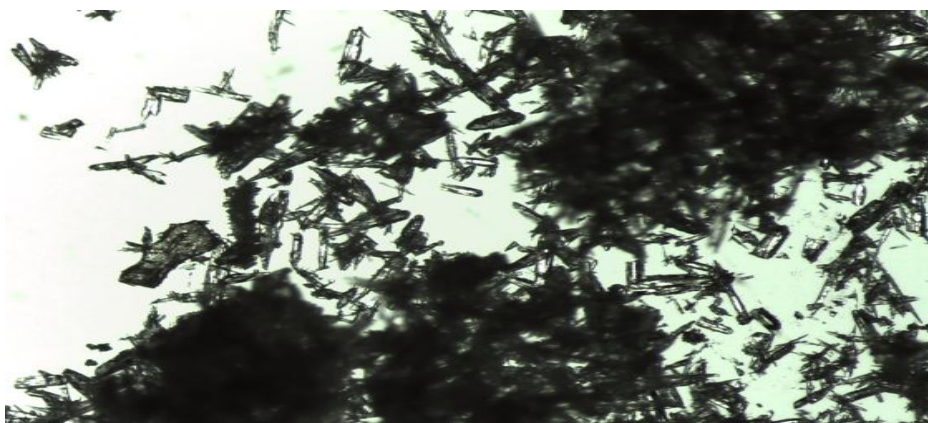


Figure 14 : forme des cristaux blancs comme des plaquette de $(4\text{-Iph})_3\text{TAC}$

- Le point de fusion entre 65-108 °C
- Le rendement d'Ar₃TACs symétrique est élevé 84% - 97%
- L'analyse par la CCM révèle l'existence d'une seule tache de R_f entre 0.79-0.85 (Tableau 1)

	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	R _f
$(ph)_3\text{TAC}$	107-108	97	0.63
$(p\text{-Iph})_3\text{TAC}$	65	90	0.73
$(p\text{-Clph})_3\text{TAC}$	118	94	0.83
$(p\text{-Brph})_3\text{TAC}$	112	96	0.78
$(p\text{-Clph-CH}_2)_3\text{TAC}$	90	87	0.93
$(p\text{-MeOph})_3\text{TAC}$	108	90	0.84
$(o\text{-Brph-CH}_2)_3\text{TAC}$	102	84	0.73
$(p\text{-Fph-CH}_2)_3\text{TAC}$	80	89	0.75

Tableau 1 : Point de fusion, Rendement et R_f de TAC symétrique

III.2.2 L'analyse par IR

Le spectre IR des (ph)₃TAC et (p-Fph-CH₂)₃TAC donnent les absorbances suivantes:

$\nu = 3069, 3034, 3052 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ (=C-H, aromatique)

$\nu = 2979, 2952, 2850 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{CH}_2)$ (CH₂, alkyle)

$\nu = 1454, 1447, 1407 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la Vibration de déformation symétrique $\delta_s(\text{CH}_2)$ (CH₂, alkyle)

$\nu = 1604, 1635, 1637, 1602 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C=C})$ (C=C-, aromatique)

$\nu = 1383, 1325, 1030, 1342 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C-N})$

$\nu = 1250, 1100 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{CF})$ (C-F-, aromatique)

$\nu = 883, 757 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation δ (C-H, Ar) (aromatique) hors du plan (Tableau 2)

(cm ⁻¹)	(=C-H)	(CH ₂)	(C=C)	(C-F)	(C-N)	(C-H,Ar)
<i>(ph)</i> ₃ TAC	3069	2850	1604		1383	883
	3034	1454	1635		1325	
<i>(p-Fph-CH₂)</i> ₃ TAC	3052	2952	1637	1250	1030	757
		2979	1602	1100	1342	
		1447				
		1407				

Tableau 2 : L'analyse par IR des TACs symétriques

Remarque

- L'absence d'un groupe amine (NH₂) qui apparaît dans 3200-3400

III.2.3 L'analyse par RMN ¹H

L'analyse par RMN ¹H de ces composés donne:

- Les hydrogène de cycle aryle (H, Ar) apparaissent entre 6.46-7.36 ppm
- Les hydrogène de cycle triazacyclohexane (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar) apparaissent entre 3.38-4.9 ppm
- Les hydrogènes de Ar- N-CH₂ apparaissent entre 3.64-3.82 ppm



Les hydrogènes de MeO

apparaissent à 3.74 ppm

Les signaux de RMN ¹ H dans CDCl ₃				
	Ar	Cycle CH ₂	N-CH ₂	MeO
(ph) ₃ TAC	6.8- 7.2	4.9		
<i>p</i> -I ph) ₃ TAC	6.47-7.41	3.74		
<i>p</i> - Clph) ₃ TAC	6.82-7.05	3.78		
<i>p</i> -Brph) ₃ TAC	6.67- 7.37	3.78		
<i>p</i> -Clph CH ₂) ₃ TAC	7.21- 7.33	3.38	3.62	
<i>p</i> -MeOph) ₃ TAC	6.79 -7.02	3.74		3.74
<i>m</i> -Brph- CH ₂) ₃ TAC	7.24-7.61	3.51	3.82	
<i>p</i> --ph CH ₂) ₃ TAC	7.04 -7.36	3.49	3.78	

Tableau 3 : L'analyse par RMN ¹H de TAC symétrique

III.2.4 L'analyse par RMN ¹³C

L'analyse par RMN ¹³C ces composés donne:



Les carbones de cycle aryle

(CH=C) apparaissent entre 130-111 ppm



Les carbones de cycle

triazacyclohexane (Ar-N-CH₂-N-Ar) apparaissent entre 79.33-68.56 ppm



Les carbones de Ar -N-

CH₂apparaissent entre 56.617-56.29 ppm



Le carbone de CH₃.O apparaissent à 55.46 ppm

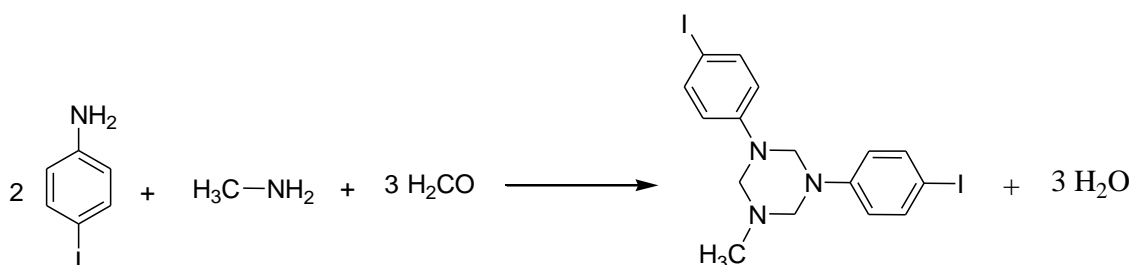
Les signaux de RMN ¹³ C dans CDCl ₃				
	Ar	Cycle CH ₂	N-CH ₂	MeO
(ph)₃TAC	117.64-129.14 148	68.56		
<i>p</i>-I(ph)₃TAC	-117.25 137.88-146.03	79.33		
<i>p</i>-Brph)₃TAC	111.45-115.16 116.68-137.18	79.02		
<i>p</i>-Clph-CH₂)₃TAC	115.16-128.40 130.09-132.48 132.84	73.46	56.17	
<i>p</i>-MeOph)₃TAC	122.46-127.24 130.33-130.81	71.10		55.46
<i>m</i>-Brph-CH₂)₃TAC	122.46-127.24 130.33-130.81 134.63-140.20	73.48	56.29	
<i>p</i>--ph-CH₂)₃TAC	114.77-130.27 133.77-160.66	56		

Tableau 4 : L'analyse par RMN ¹³C de TAC symétrique

III.3–SYNTHÈSE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRAZACYCLOHEXANES ASYMÉTRIQUES

III.3.1 La synthèse

La synthèse de ces composés est essentiellement d'arylamines et d'alkylamine et de la formaldéhyde par la réaction de condensation mixte de deux équivalents d'arylamines et un équivalent d'alkylamine ou deux équivalents d'alkylamine et un équivalent d'arylamines avec trois équivalents de formaldéhyde dans l'éthanol ou dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant (Schéma 40).



- | | | | |
|-----|---------------------------------|---|---|
| 10) | <i>P</i> -Clph -NH ₂ | Pr .NH ₂ | (<i>P</i> -Clph) ₂ Pr TAC |
| 11) | | <i>P</i> -Brph -NH ₂ Pr .NH ₂ | (<i>P</i> -Brph) ₂ Pr TAC |
| 12) | | <i>P</i> -Iph-NH ₂ | iPr .NH ₂ (<i>P</i> -Iph) ₂ |
| | | iPrTAC | |
| 13) | | | <i>P</i> -Clph -NH ₂ iPr .NH ₂ |
| | | | (<i>P</i> -Clph) ₂ iPrTAC |
| 14) | | | <i>P</i> -Brph -NH ₂ iPr .NH ₂ |
| | | | (<i>P</i> -Brph) ₂ iPrTAC |
| 15) | | <i>P</i> -Clph -NH ₂ Bu-NH ₂ | (<i>P</i> -Clph) ₂ BuTAC |
| 16) | | <i>P</i> -Iph-NH ₂ | Bu-NH ₂ (<i>P</i> -Iph) ₂ BuTAC |
| 17) | | iPr .NH ₂ | <i>m</i> -Brph .NH ₂ (iPr) ₂ <i>m</i> - |
| | | BrphTAC | |
| 18) | | <i>P</i> -Clph -NH ₂ | Cy-NH ₂ (<i>P</i> - |
| | | Clph) ₂ Cy TAC | |
| 19) | | <i>o</i> -Fph-NH ₂ | Et-NH ₂ (<i>o</i> -Fph) ₂ EtTAC |
| 20) | | iPr .NH ₂ | <i>P</i> -Iph-NH ₂ |
| | | (iPr) ₂ <i>P</i> -IphTAC | |

21)	Bu-NH ₂	<i>P</i> -Iph-NH ₂
	(Bu) ₂ <i>P</i> -IphTAC	
22)	iBu-NH ₂	<i>m</i> -Brph .NH ₂ (i-Bu) ₂ <i>m</i> -
	BrphTAC	
23)	iBu-NH ₂	<i>P</i> -Iph-NH ₂ (i-Bu) ₂ <i>P</i> -
	IphTAC	
24)	<i>P</i> -Iph-NH ₂ iBu-NH ₂	(<i>P</i> -Iph) ₂ ibu TAC
25)	<i>P</i> -Brph -NH ₂	<i>t</i> -bu-NH ₂ (<i>P</i> -
	Brph) ₂ <i>t</i> -bu TAC	

Schéma 40 : Synthèse des triazacyclohexanes asymétriques

Les TACs asymétrique synthétisés à partir d'arylamine, d'alkylamine et de formaline sont des solides ou liquides

- Le point de fusion ou d'ébullition entre 88-174 °C
- Le rendement est élevé d'Ar3TACs symétrique 74% - 95%
- L'analyse par la CCM révèle l'existence d'une seule tache de Rf entre 0.63-0.84

(Tableau 1)

	Point de fusion / point d'ébullition (°C)	Rendement (%)	Rf
(<i>P</i> -Iph) ₂ Me TAC	144	91	0.68
(<i>P</i> -Clph) ₂ Pr TAC	115	89	0.68
(<i>P</i> -Brph) ₂ Pr TAC	115-117	95	0.75
(<i>P</i> -Iph)iPr TAC	118	77	0.83
(<i>P</i> -Clph) ₂ iPr TAC	112	78	0.83
(<i>P</i> -Brph) ₂ iPr TAC	112	85	0.69
(<i>P</i> -Clph) ₂ Bu TAC	113	77	0.53
(<i>P</i> -Iph) ₂ Bu TAC	88	86	0.63
(iPr) ₂ <i>P</i> -Brph TAC	167	77	0.73
(<i>P</i> -Clph) ₂ Cy TAC	108	86	0.83
(<i>o</i> -Fph) ₂ Et TAC	110-111	84	0.75
(iPr) ₂ <i>P</i> -Iph TAC	159	90	0.73
(<i>P</i> -Iph) ₂ iBu TAC	172	89	0.84

(iBu)₂m-Br phTAC	166	94	0.76
(iBu)₂ P-Iph TAC	162	83	0.83
(P-Iph)₂ iBu TAC	118	84	0.83
(P-Brph)₂t-bu TAC	174	74	0.63

Tableau 5 : Point de fusion, Rendement et R_f de TAC asymétrique

III.3.2 L'analyse par IR

Les spectres IR de ces composés donnent les bandes d'absorption suivantes:

$\nu = 3090-3010 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ ($=\text{C-H}$, aromatique)

$\nu = 2979-2805 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique

$\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{CH}_2)$ (CH_2 , alkyle)

$\nu = 1492-1400 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la Vibration de déformation symétrique

$\delta_s(\text{CH}_2)$ (CH_2 , alkyle)

$\nu = 1665-1583 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C=C})$ (C=C- , aromatique)

$\nu = 1360, 1120 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C-N})$

$\nu = 1250-200 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C-X})$ (C-X- , aromatique)

$\nu = 813, 750 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation δ (C-H , Ar) (aromatique) hors du plan (Tableau 6).

(cm^{-1})	($=\text{C-H}$)	($\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$)	(C=C)	(C-F, I, Cl, Br)	(C-N)	(C-H, Ar)
(P-Iph)₂Me TAC	3035-3090	2979-2952 1407-1457	1625 1637	500-200	1305-1070	759
(P-Clph)₂Pr TAC	3089-3033	2954-2805 1492-1411	1600 1670	815	1230-1030	752
(P-Brph)₂Pr TAC	3045-3020	1498-2925	1683	512	1276	758
(P-Iph)₂iPr TAC	3025-3010	2962-2927 1438-1403	1600 1660	500-200	1303-1095	754
(P-Brph)₂iPr TAC	3065-3030	2962-2925 1488	1665 1625	515	1357-1193- 1120	813

(P-Clph)₂Bu TAC	3085-3060	2956-2859 1492-1400	1639 1625	817	1230-1030	750
(P-Iph)₂Bu TAC	3083-3041	2952-2923 1461-1403	1602 1665	420	1303-1095	752
(o-Fph)₂Et TAC	3066-3037	2969 2933 1454 1376	1612 1679	1250 1100	1360-1030	750
(P-Iph)₂ iBu TAC	3058-3025	2960-2917 1486-1405	1625	470-445	1203-1062	754

Tableau 6 : L'analyse par IR des TACs asymétriques

Remarque

- L'absence d'un groupe amine (NH₂) qui apparaît dans 3200-3400 cm⁻¹

III.3.3 L'analyse par RMN ¹H

L'analyse par RMN ¹H de ces composés donne

- Les hydrogènes de cycle aryle (H, Ar) apparaissent entre 6.46-7.36 ppm
- Les hydrogènes de cycle triazacyclohexane (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar) apparaissent entre 3.7-4.9 ppm
- Les hydrogènes de groupe alkyles apparaissent entre 0.9-3.37 ppm

Les signaux de RMN ¹H dans CDCl₃				
	Ar	Cycle CH₂	Me, Et, Pr, iPr	Bu, iBu, tBu, Cy
(P-Iph)₂MeTAC	6.73-7.61	4.18-4.71	3.37	
(P-Clph)₂Pr TAC	6.91-7.17	4.25-4.71	0.9- 1.5-2.52	
(P-Brph)₂ Pr TAC	6.80-7.00	4.4-4.71	0.95- 1.5-2.51	

(P-Iph)₂ iPrTAC	6.74-7.50	4.33-4.69	1.03- 3.03	
(P-Clph)₂iPrTAC	6.74-7.50	4.33-4.69	1.03-3.03	
(P-Brph)₂ iPrTAC	6.8-7.4	4.4-4.7	1.15-3.04 4.4	
(P-Clph)₂BuTAC	6.91-7.19	4.25-7.71		0.90 -1.31 1.45-2.53
(P-Iph)₂ BuTAC	6.73-7.51	4.26-4.71		0.90-1.28 1.43-2.54
(iPr)₂ m-BrphTAC	6.85-7.1	3.7-4.18	1.08-2.89	
(P-Clph)₂Cy TAC	6.91-7.20	4.25-4.71		0.9-1.31 1.45-2.53
(P-Fph)₂EtTAC	6.8-7.4	4.4-4.7	1.05-2.7	
(iPr)₂P-IphTAC	6.73-7.46	3.7-4.17	1.182.88	
(Bu)₂ P -IphTAC	6.71-7.47	3.39-4.05		0,9-1,3 1.42-2.4
(i-Bu)₂m-BrphTAC	6.85-6.96	3.51-4.09		0.91-1.71 2.23-
(i-Bu)₂P -IphTAC	6.73-7.48	3.49-4.08		0.91-1.71 2.21
(P-Iph)₂ibuTAC	6.73-7.51	4.24-4.64		0.89-1.7 2.32
(P-Brph)₂t-bu TAC	6.54-6.97	4.01-4.38		0.9

Tableau 7 : L'analyse par RMN ¹³C des TACs asymétriques

III.3.4 L'analyse par RMN ¹³C

L'analyse par RMN ¹³C de ces composés donne:

- Les carbones de cycle aryle
(CH=C) apparaissent entre 82-148 ppm
- Les carbones de cycle
triazacyclohexane (Ar-N-CH₂-N-Ar) apparaissent entre 68-75 ppm
- Les carbones des groupes alkyles
apparaissent entre 56.617-56.29 ppm

Les signaux de RMN ¹³C dans CDCl₃

	Ar	Cycle CH₂	Pr, iPr, Et, Me	Bu, iBu, tBu, Cy
(P-Iph)₂MeTAC	82.96-119.5- 138.03-148.87	72.78	40.25	
(P-Clph)₂Pr TAC	118.75-125.64 129.12-47.93	68.63 71.27	11.81- 20.88-53.99	
(P-Brph)₂ Pr TAC	112.97-119.1 130.14-149.38	68.26 71.12	11.87- 20.92-53.98	
(P-Iph)₂ iPrTAC	82.89-119.59 137.97-48.78	68,14- 68.39	20.37-48.99	
(P-Clph)₂iPrTAC	82.89-119.59 137.97-48.78	68.14- 68.39	20.37-48.99	
(P-Brph)₂ iPrTAC	113.04-113.67 118.63-132.14 147.39-148.21	68.08- 68.32- 68.84	19.96-20.35	
(P-Clph)₂BuTAC	118.37-125.61 129.1-147.93	68.6- 71.27		13.87-20.45- 29.76-50.77
(P-Iph)₂ BuTAC	82.79-119.42 138-148.96	67.8- 70.93		13.88-20.43 29.79-51.72
(iPr)₂m-BrphTAC	115.35-116.11 119.51-123.03 130.27-151.13	67.78 68.33	19.87-49.4	
(P-Clph)₂Cy TAC	118.89-125.63 129.03-147.71	68.13 69.42		25.33-25.89 30.19-57.54
(P-Fph)₂EtTAC	116.24-126.86	71.13-	13.41-	

	137.92-138.03 157.625-154.38	71.18	49.53-	
(iPr)₂P-IphTAC	82.86-119.01 137.8-148.75	67.87- 68.34	19.91-49.41	
(Bu)₂P-IphTAC	82.62-118.79 137.62-149.67	70.52 74.51		13.88-20.26 29.57-51.83
(i-Bu)₂m-BrphTAC	115.33-119.55 122.27-123.03 130.20-151.13	71.19 74.43		20.77-26.27 60.4
(i-Bu)₂P-IphTAC	82.65-118.84 137.77-149.89	71.16 74.32		20.77-26.22 60.19
(P-Iph)₂ibuTAC	115.33-119.55 122.27-123.03	67.85 71.33		20.74-26.44 60.30-
(P-Brph)₂t-bu TAC	115.24-119.4 131.81-148.11	69.29 75.17		26.01-58.37

Tableau 8 : L'analyse par RMN ¹³C des TACs asymétriques

III.4.1- Synthèse du 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine

La réaction de condensation simple d'un 2-Bromophénylamine avec la formaldéhyde donne au lieu d'un 1, 3, 5-triazacyclohexanes un diaza, ceci est dû à l'effet stérique du substituant Br en position ortho

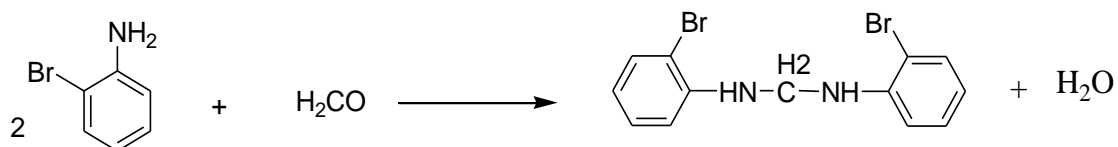


Schéma 37 : Synthèse de 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine

Le rendement: **73%**

Point de fusion: **75 °C**

Rf : 0.73 (dichlorométhane / éther de pétrole : 4/1).

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3407.6 (NH₂)-3066.26-3060.48 (=C-H), 2940.71 (CH₂), 1602.56- (C=C), 1457.63-1432.85 (CH₂), 1230-1030 (C-N), 655.67 (C-Br), 732.81 (C-H, Ar).

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.55 (s, 2H, N-CH₂-N), 4.89 (t, 2H, NH), 6.51-7.30 (m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 55.15 (HN-CH₂-NH), (Ar-N-CH₂-N-Ar), 111.06 (C-Br) 112.93-119.88-129.48-133.56 (CH=C-), 144.55 (N-C=)

Remarque

- L'existence d'un groupe amine (NH₂) qui apparaît a 3407.6 cm⁻¹

III.4- L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE

III.4.1 L'analyse conformationnelle de 1,3-di(4-Bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane

L'analyse conformationnelle de 1,3-di(4-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane par diffraction des RX montre une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale des deux groupements 4-Bromophényl et équatoriale du groupe isopropyle (Figure 15, 16, Tableau 9,10,11,12)

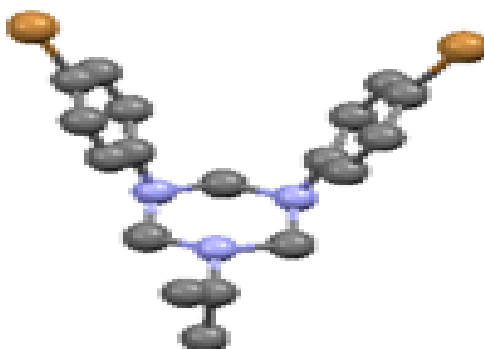


Figure 15 : Conformation des 1,3-di(4-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane

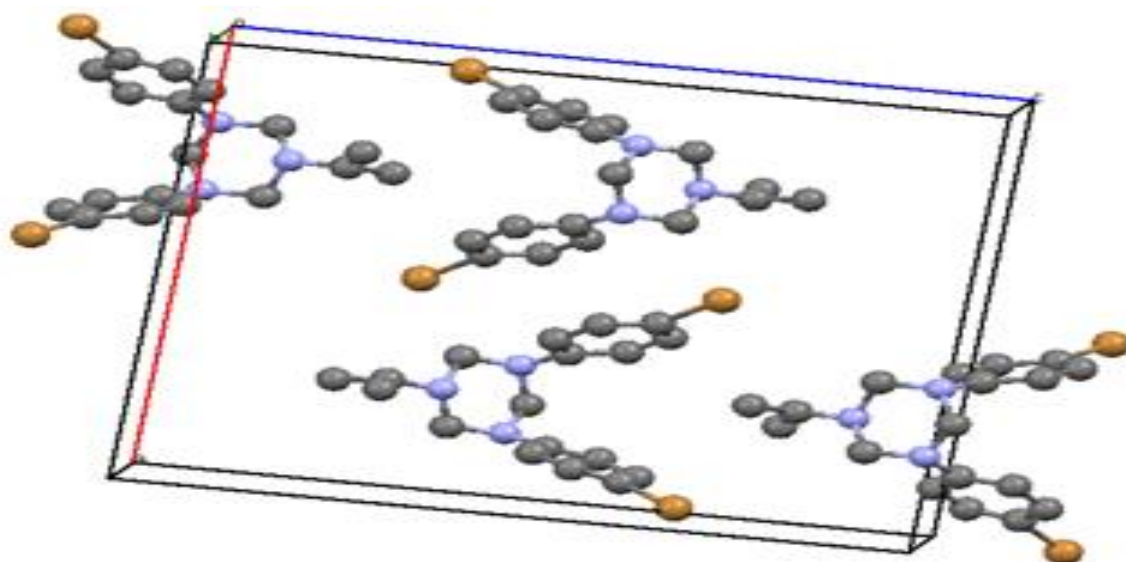


Figure 16 : Conformation des 1,3-di(4-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane dans la maille

Tableau 9 : Les données cristallographique

Formule chimique	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ Br ₂
Masse molaire	439 g/mol
Temperature	293 K
longueur d 'onde	0.71073 Å
système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P 1
a	15.52 (6) Å
b	6.40 (3) Å
c	18.77 (7) Å
alpha	90 deg
beta	90.10 deg
gamma	90 deg
volume	1862.79 (4) Å ³
Z, la densité calculée	4, 1.291 Mg/m ³
Coefficient d'absorption	0.094 mm ⁻¹
La taille des cristaux	0.6 x 0.33 x 0.15 mm

Tableau 10 : Les Coordonnées cristallographiques

Number	Label	X:	Y	Z
1	N3	0.249571	0.511323	0.630377
2	C014	0.171108	0.384757	0.610811
3	C015	0.33054	0.386714	0.612622
4	C016	0.252727	0.414566	0.763302
5	C2	0.226064	0.76527	0.712154
6	C1	0.255414	0.588963	0.701416
7	BR1	0.011683	0.964347	0.324476
8	BR2	0.488212	0.963642	0.324265
9	N2	0.326109	0.323197	0.536828
10	C001	0.43053	0.764555	0.390992
11	C002	0.374532	0.420204	0.412632
12	N1	0.170522	0.329584	0.537209
13	C003	0.127964	0.428063	0.417562
14	C004	0.139318	0.494134	0.486144
15	C005	0.409801	0.557014	0.366889
16	C006	0.066504	0.772878	0.392639
17	C007	0.083942	0.841088	0.458452
18	C008	0.08855	0.558353	0.36895
19	C009	0.377408	0.673428	0.50946
20	C010	0.117423	0.70749	0.50667
21	C011	0.412584	0.834292	0.462641
22	C012	0.243774	0.206788	0.514571
23	C013	0.356064	0.470643	0.484809

Tableau 11: Mesure la longueur des liaisons (Å)

Number	Atom1	Atom2	Length
1	N3	C014	1.502(4)
2	N3	C015	1.530(5)
3	N3	C1	1.424(5)
4	C014	N1	1.426(5)
5	C015	N2	1.480(5)
6	C016	C1	1.612(5)
7	C2	C1	1.234(5)
8	BR1	C006	1.954(5)
9	BR2	C001	2.009(5)
10	N2	C012	1.530(5)
11	N2	C013	1.441(4)
12	C001	C005	1.437(6)
13	C001	C011	1.449(5)
14	C002	C005	1.349(4)
15	C002	C013	1.427(5)
16	N1	C004	1.498(4)
17	N1	C012	1.452(4)
18	C003	C004	1.363(5)
19	C003	C008	1.371(4)
20	C004	C010	1.460(6)
21	C006	C007	1.333(4)
22	C006	C008	1.484(6)
23	C007	C010	1.342(4)
24	C009	C011	1.465(4)
25	C009	C013	1.414(6)

Tableau 12: mesure des angles (°)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	C014	N3	C015	109.33
2	C014	N3	C1	116.98
3	C015	N3	C1	110.36
4	N3	C014	N1	111.13
5	N3	C015	N2	109.23
6	N3	C1	C016	115.57
7	N3	C1	C2	117.03
8	C016	C1	C2	119.99
9	C015	N2	C012	114.79
10	C015	N2	C013	117.53
11	C012	N2	C013	114.33
12	BR2	C001	C005	119.27
13	BR2	C001	C011	118.66
14	C005	C001	C011	122.06
15	C005	C002	C013	123.29
16	C014	N1	C004	116.25
17	C014	N1	C012	115.28
18	C004	N1	C012	115.98
19	C004	C003	C008	119.21
20	N1	C004	C003	114.89
21	N1	C004	C010	124.19
22	C003	C004	C010	120.83
23	C001	C005	C002	119.33
24	BR1	C006	C007	118.67
25	BR1	C006	C008	118.88
26	C007	C006	C008	122.44
27	C006	C007	C010	119.06
28	C003	C008	C006	117.70
29	C011	C009	C013	122.36
30	C004	C010	C007	120.41
31	C001	C011	C009	114.90
32	N2	C012	N1	108.12
33	N2	C013	C002	124.66
34	N2	C013	C009	117.07
35	C002	C013	C009	117.90

III.4.2 L'analyse conformationnelle 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane

L'analyse conformationnelle de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane 1 par diffraction des RX montre une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale des deux groupements 4-chloromophényl et équatoriale du groupe cyclohexyle (Figure 17, 18 tableau 13,14,15,16)

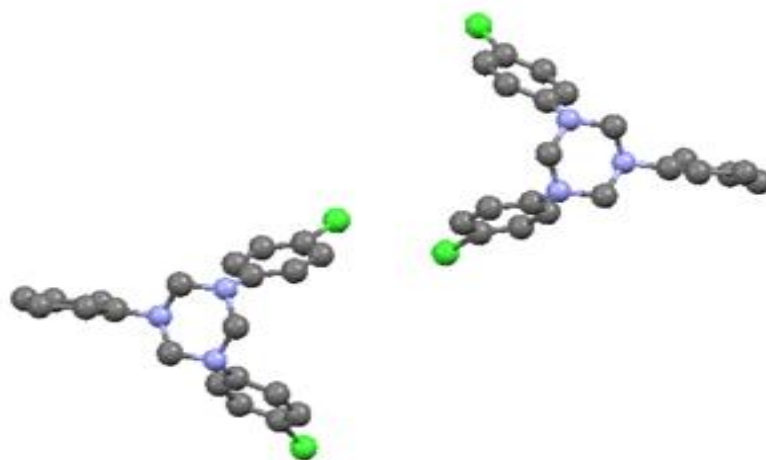


Figure 17 : Conformation des 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- triazacyclohexane

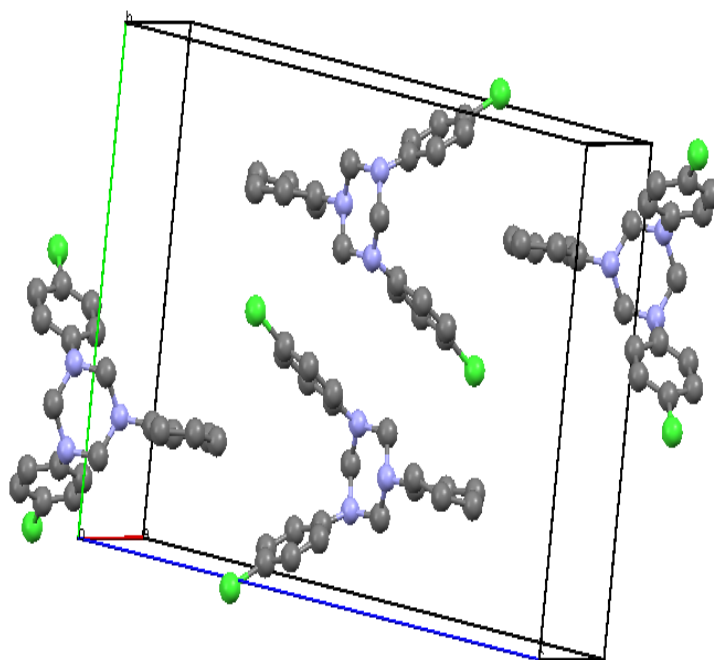


Figure 18 : Conformation des 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5- triazacyclohexane dans la maille

Tableau 13: Les données cristallographique

Formule chimique	C ₂₁ .H ₂₅ .N ₃ .Cl ₂
Masse molaire	390 g/mol
Temperature	293 K
longueur d 'onde	0.71073 Å
système cristallin	triclinic
Groupe d'espace	P 1
a	6.3905 (8) Å
b	14.3347 (15) Å
c	21.559 (2) Å
alpha	90.054 deg
beta	90.019 deg
gamma	89.986 deg
volume	1974.89 (4) Å ³
Z, la densité calculée	4, 1.291 Mg/m ³
Coefficient d'absorption	0.093 mm ⁻¹
La taille des cristaux	0.5 x 0.31 x 0.14 mm

Tableau 14 : Les Coordonnées cristallographiques

Number	Label	X	Y	Z	Number	Label	X	Y	Z
1	C99	0.239084	0.247386	1.22428	50	H9	-0.780485	-0.167131	0.436067
2	C66	0.122396	0.438914	0.847628	51	H11	-0.170545	-0.204478	0.265047
3	H4	-0.284208	0.332124	1.06195	52	H7	-0.750414	-0.247297	0.587884
4	H3	-0.285378	0.165694	1.06229	53	H8	-0.576501	-0.38482	0.441152
5	H2	-0.07172	0.117059	1.05922	54	H1	-0.020432	-0.050722	0.545066
6	H5	-0.078231	0.382849	1.05945	55	H10	-0.562938	-0.108597	0.439037
7	H6	-0.254104	0.250738	0.909893	56	H24	-0.413549	-0.04858	0.688572
8	H22	0.235363	0.378339	1.00548	57	H16	-0.416086	-0.455723	0.690678
9	H21	0.505016	0.449582	0.950755	58	H14	-0.261946	-0.370972	0.487853
10	H26	0.239129	0.128645	1.01071	59	H15	-0.03979	-0.448352	0.551057
11	H23	0.078021	0.045872	0.810124	60	H19	-0.26949	-0.123045	0.491949
12	H35	0.128099	0.307007	1.15499	61	H25	-0.909749	-0.252808	0.526816
13	H32	-0.235804	0.246463	1.26832	62	H18	-0.762776	-0.20443	0.33219
14	H34	-0.267608	0.300125	1.16846	63	H17	-0.774644	-0.291283	0.334672
15	H36	0.293565	0.227434	1.1339	64	H30	-0.796397	-0.328964	0.43666
16	H28	0.474618	0.054374	0.949488	65	H27	-0.65735	-0.382731	0.635144
17	H31	-0.079587	0.193129	1.25056	66	H37	-0.656685	-0.121897	0.630943
18	H33	-0.276191	0.198569	1.16433	67	H88	-0.336832	-0.203224	0.342451
19	H29	-0.159868	0.120269	0.868003	68	H92	-0.404522	-0.247262	0.18888
20	H38	-0.412328	0.248316	0.972995	69	H130	-0.598151	-0.195852	0.254641
21	H41	0.099004	0.249685	1.31294	70	H93	-0.152105	-0.300954	0.263861
22	H67	-0.142403	0.381096	0.871381	71	H100	-0.761456	-0.257583	0.231362
23	H89	0.060135	0.462268	0.798272	72	H09	-0.187584	-0.267182	0.369493
24	H02	0.300177	0.195452	1.23085	73	CL2	0.002447	-0.518714	0.66868
25	H01	0.273017	0.298476	1.22832	74	CL4	0.002486	0.01874	0.668516
26	CL1	0.502851	0.518826	0.831556	75	N3	-0.661038	-0.165715	0.520281
27	CL3	0.502341	-0.018926	0.831538	76	N2	-0.660129	-0.334365	0.520596
28	N4	-0.160769	0.334551	0.979425	77	C9	-0.763172	-0.250335	0.542589
29	N5	-0.160179	0.165263	0.979327	78	C14	-0.150685	-0.434275	0.566278
30	C23	-0.263219	0.249648	0.957025	79	C16	-0.145072	-0.065096	0.565769
31	C24	0.356835	0.435348	0.933786	80	C19	-0.52716	-0.104127	0.616444
32	C22	0.351966	0.065435	0.934012	81	C11	-0.528367	-0.39634	0.616942
33	N6	-0.02888	0.250189	1.06795	82	N1	-0.528803	-0.249878	0.431858
34	C002	-0.029605	0.104474	0.883402	83	C18	-0.495241	-0.128707	0.555517
35	C003	0.008394	0.371447	0.945038	84	C10	-0.493396	-0.371235	0.555461
36	C004	0.007729	0.128229	0.944707	85	C21	-0.184306	-0.040739	0.624968
37	C005	0.312117	0.041226	0.874307	86	C15	-0.186091	-0.459465	0.626156
38	C006	-0.024135	0.396712	0.883362	87	C20	-0.372915	-0.060749	0.651202
39	C007	0.311374	0.459426	0.872954	88	C12	-0.375183	-0.438898	0.651913
40	C008	0.12312	0.061783	0.84824	89	C4	-0.261975	-0.250758	0.275417
41	C009	-0.181553	0.249742	1.17707	90	C2	-0.679448	-0.25088	0.322924
42	C011	0.201737	0.108836	0.969552	91	C13	-0.300157	-0.390719	0.530418
43	C012	0.203764	0.392379	0.968287	92	C17	-0.300433	-0.108944	0.53129
44	C013	-0.143702	0.168642	1.04604	93	C8	-0.64378	-0.331599	0.454074
45	C014	0.004866	0.248969	1.13454	94	C7	-0.642106	-0.167925	0.45329
46	C015	-0.142993	0.331556	1.04598	95	C5	-0.447341	-0.243921	0.2329
47	C016	-0.128958	0.260638	1.24428	96	C1	-0.494318	-0.25051	0.364634
48	C017	0.051396	0.250173	1.26727	97	C6	-0.634065	-0.262553	0.255723
49	C018	0.182993	0.238563	1.15575	98	C3	-0.313137	-0.270455	0.344385
					99	H120	-0.391429	-0.148651	0.355027

Tableau 15 : Mesure la longueur des liaisons (A)

Number	Atom1	Atom2	Length
1	H02	C99	0.8525 (1)
1	C99	H02	0.8525 (1)
2	H01	C99	0.7687 (1)
2	C99	H01	0.7687 (1)
3	C017	C99	1.5165 (1)
3	C99	C017	1.5165 (1)
4	C99	C018	1.5253 (1)
4	C018	C99	1.5253 (1)
5	H89	C66	1.1844 (1)
5	C66	H89	1.1844 (1)
6	C006	C66	1.3557 (1)
6	C66	C006	1.3557 (1)
7	C66	C007	1.3574 (1)
7	C007	C66	1.3574 (1)
8	C015	H4	0.9660 (1)
8	H4	C015	0.9660 (1)
9	C013	H3	0.9718 (1)
9	H3	C013	0.9718 (1)
10	C013	H2	0.9160 (1)
10	H2	C013	0.9160 (1)
11	H5	C015	0.8921 (1)
11	C015	H5	0.8921 (1)
12	C23	H6	1.0179 (1)
12	H6	C23	1.0179 (1)
13	C012	H22	0.8510 (1)
13	H22	C012	0.8510 (1)
14	H21	C24	1.0353 (1)
14	C24	H21	1.0353 (1)
15	C011	H26	0.9614 (1)
15	H26	C011	0.9614 (1)
16	C008	H23	0.8999 (1)
16	H23	C008	0.8999 (1)
17	C014	H35	1.2272 (1)
17	H35	C014	1.2272 (1)
18	H35	C018	1.0420 (1)
18	C018	H35	1.0420 (1)
19	C016	H32	0.8813 (1)
19	H32	C016	0.8813 (1)
20	C009	H34	0.9265 (1)
20	H34	C009	0.9265 (1)
21	H36	C018	0.8640 (1)
21	C018	H36	0.8640 (1)
22	C22	H28	0.8664 (1)
22	H28	C22	0.8664 (1)
23	C016	H31	1.0269 (1)
23	H31	C016	1.0269 (1)
24	C017	H31	1.2242 (1)
24	H31	C017	1.2242 (1)
25	H33	C009	0.9894 (1)
25	C009	H33	0.9894 (1)
26	C002	H29	0.9243 (1)
26	H29	C002	0.9243 (1)
27	C23	H38	1.0135 (1)
27	H38	C23	1.0135 (1)
28	H41	C017	1.0306 (1)
28	C017	H41	1.0306 (1)
29	C006	H67	0.8294 (1)
29	H67	C006	0.8294 (1)
30	C007	CL1	1.7382 (2)
30			
31	CL1	C007	1.7382 (2)
31	C005	CL3	1.7522 (2)
32	CL3	C005	1.4636 (1)
32	N4	C23	1.4636 (1)
33	C23	N4	1.4140 (1)
33	C003	N4	1.4140 (1)
34	N4	C003	1.4400 (1)
34	C015	N4	1.4400 (1)
35	N4	C015	1.4589 (1)
35	N5	C23	1.4589 (1)
36	C23	N5	1.4106 (1)
36	C004	N5	1.4106 (1)
37	N5	C004	1.4429 (1)
37	C013	N5	1.4429 (1)
38	N5	C013	1.3871 (1)
38	C007	C24	1.3871 (1)
39	C24	C007	1.3752 (1)
39	C24	C012	1.3752 (1)
40	C012	C24	1.3568 (1)
40	C005	C22	1.3568 (1)
41	C22	C005	1.3766 (1)
41	C011	C22	1.3766 (1)
42	C22	C011	1.4584 (1)
42	N6	C013	1.4584 (1)
43	C013	N6	1.4518 (1)
43	C014	N6	1.4518 (1)
44	N6	C014	1.4549 (1)
44	C015	N6	1.4549 (1)
45	N6	C015	1.3851 (1)
45	C004	C002	1.3851 (1)
46	C002	C004	1.3788 (1)
46	C002	C008	1.3788 (1)
47	C008	C002	1.3939 (1)
47	C006	C003	1.3939 (1)
48	C003	C006	1.3782 (2)
48	C012	C003	1.3782 (2)
49	C003	C012	1.3788 (1)
49	C004	C011	1.3788 (1)
50	C011	C004	1.3642 (1)
50	C008	C005	1.3642 (1)
51	C005	C008	1.5035 (1)
51	C014	C009	1.5035 (1)
52	C009	C014	1.4955 (1)
52	C009	C016	1.4955 (1)
53	C016	C009	1.2356 (1)
53	C018	C014	1.2356 (1)
54	C014	C018	1.2634 (1)
54	C017	C016	1.2634 (1)
55	C016	C017	0.9591 (1)
55	H9	C7	0.9591 (1)
56	C7	H9	0.9122 (1)
56	C4	H11	0.9122 (1)
57	H11	C4	0.9808 (1)
57	C9	H7	0.9808 (1)
58	H7	C9	0.9187 (1)
58	C8	H8	0.9187 (1)
59	H8	C8	0.9363 (1)
59	H1	C16	0.9363 (1)
60	C16	H1	1.0366 (1)
60	C7	H10	

60	H10	C7	1.0366 (1)	1	89	C13	C14	1.3784 (1)
61	C20	H24	0.8642 (1)	1	90	C21	C16	1.3464 (1)
61	H24	C20	0.8642 (1)	1	90	C16	C21	1.3464 (1)
62	H16	C12	0.9086 (1)	1	91	C17	C16	1.3901 (1)
62	C12	H16	0.9086 (1)	1	91	C16	C17	1.3901 (1)
63	C13	H14	0.9912 (1)	1	92	C18	C19	1.3749 (1)
63	H14	C13	0.9912 (1)	1	92	C19	C18	1.3749 (1)
64	C14	H15	0.8066 (1)	1	93	C19	C20	1.3852 (1)
64	H15	C14	0.8066 (1)	1	93	C20	C19	1.3852 (1)
65	C17	H19	0.8939 (1)	1	94	C10	C11	1.3919 (1)
65	H19	C17	0.8939 (1)	1	94	C11	C10	1.3919 (1)
66	H25	C9	0.9970 (1)	1	95	C12	C11	1.3780 (1)
66	C9	H25	0.9970 (1)	1	95	C11	C12	1.3780 (1)
67	C2	H18	0.8755 (1)	1	96	N1	C8	1.4640 (1)
67	H18	C2	0.8755 (1)	1	96	C8	N1	1.4640 (1)
68	C2	H17	0.8776 (1)	1	97	C7	N1	1.4549 (1)
68	H17	C2	0.8776 (1)	1	97	N1	C7	1.4549 (1)
69	H30	C8	1.0456 (1)	1	98	C1	N1	1.4660 (1)
69	C8	H30	1.0456 (1)	1	98	N1	C1	1.4660 (1)
70	C11	H27	0.9335 (1)	1	99	C17	C18	1.3798 (1)
70	H27	C11	0.9335 (1)	1	99	C18	C17	1.3798 (1)
71	C19	H37	0.9210 (1)	1	100	C10	C13	1.3764 (1)
71	H37	C19	0.9210 (1)	1	100	C13	C10	1.3764 (1)
72	C1	H88	1.3047 (1)	1	101	C20	C21	1.3623 (1)
72	H88	C1	1.3047 (1)	1	101	C21	C20	1.3623 (1)
73	H88	C3	0.9765 (1)	1	102	C12	C15	1.3621 (1)
73	C3	H88	0.9765 (1)	1	102	C15	C12	1.3621 (1)
74	C5	H92	0.9889 (1)	1	103	C4	C5	1.5008 (1)
74	H92	C5	0.9889 (1)	1	103	C5	C4	1.5008 (1)
75	C5	H130	1.2738 (1)	1	104	C3	C4	1.5487 (1)
75	H130	C5	1.2738 (1)	1	104	C4	C3	1.5487 (1)
76	H130	C6	0.9837 (1)	1	105	C1	C2	1.4858 (1)
76	C6	H130	0.9837 (1)	1	105	C2	C1	1.4858 (1)
77	C4	H93	1.0355 (1)	1	106	C2	C6	1.4869 (1)
77	H93	C4	1.0355 (1)	1	106	C6	C2	1.4869 (1)
78	C6	H100	0.9713 (1)	1	107	C6	C5	1.3184 (1)
78	H100	C6	0.9713 (1)	1	107	C5	C6	1.3184 (1)
79	H09	C3	0.9688 (1)	1	108	C3	C1	1.2700 (1)
79	C3	H09	0.9688 (1)	1	108	C1	C3	1.2700 (1)
80	C15	CL2	1.7360 (1)	1				
80	CL2	C15	1.7360 (1)	1				
81	C21	CL4	1.7411 (1)	1				
81	CL4	C21	1.7411 (1)	1				
82	N3	C9	1.4596 (1)	1				
82	C9	N3	1.4596 (1)	1				
83	C18	N3	1.4071 (1)	1				
83	N3	C18	1.4071 (1)	1				
84	C7	N3	1.4496 (1)	1				
84	N3	C7	1.4496 (1)	1				
85	C9	N2	1.4519 (1)	1				
85	N2	C9	1.4519 (1)	1				
86	N2	C10	1.4070 (1)	1				
86	C10	N2	1.4070 (1)	1				
87	C8	N2	1.4385 (1)	1				
87	N2	C8	1.4385 (1)	1				
88	C15	C14	1.3598 (1)	1				
88	C14	C15	1.3598 (1)	1				
89	C14	C13	1.3784 (1)	un				

Tableau 16 : mesurer des angles (°)

N	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
63	H22	C012	C24	116.58
64	H22	C012	C003	120.37

1	H02	C99	H01	133.16	65	C24	C012	C003	123.05
2	H02	C99	C017	106.45	66	H3	C013	H2	108.69
3	H02	C99	C018	101.34	67	H3	C013	N5	106.86
4	H01	C99	C017	97.45	68	H3	C013	N6	112.79
5	H01	C99	C018	104.71	69	H2	C013	N5	108.61
6	C017	C99	C018	114.10	70	H2	C013	N6	107.10
7	H89	C66	C006	113.91	57	H33	C009	C014	108.08
8	H89	C66	C007	126.77	58	H33	C009	C016	118.87
9	C006	C66	C007	118.87	59	C014	C009	C016	114.44
10	C014	H35	C018	65.39	60	H26	C011	C22	118.25
11	C016	H31	C017	67.63	61	H26	C011	C004	121.48
12	C23	N4	C003	118.72	62	C22	C011	C004	120.13
13	C23	N4	C015	109.78	63	H22	C012	C24	116.58
14	C003	N4	C015	118.28	64	H22	C012	C003	120.37
15	C23	N5	C004	118.72	65	C24	C012	C003	123.05
16	C23	N5	C013	109.52	66	H3	C013	H2	108.69
17	C004	N5	C013	118.97	67	H3	C013	N5	106.86
18	H6	C23	H38	113.18	68	H3	C013	N6	112.79
19	H6	C23	N4	106.86	69	H2	C013	N5	108.61
20	H6	C23	N5	108.45	70	H2	C013	N6	107.10
21	H38	C23	N4	108.94	71	N5	C013	N6	112.67
22	H38	C23	N5	107.23	72	H35	C014	N6	116.20
23	N4	C23	N5	112.27	73	H35	C014	C009	106.56
24	H21	C24	C007	118.43	74	H35	C014	C018	50.06
25	H21	C24	C012	123.22	75	N6	C014	C009	119.04
26	C007	C24	C012	118.33	76	N6	C014	C018	120.27
27	H28	C22	C005	119.22	77	C009	C014	C018	120.34
28	H28	C22	C011	119.95	78	H4	C015	H5	108.11
29	C005	C22	C011	120.82	79	H4	C015	N4	106.35
30	C013	N6	C014	112.60	80	H4	C015	N6	111.01
31	C013	N6	C015	106.57	81	H5	C015	N4	109.60
32	C014	N6	C015	113.99	82	H5	C015	N6	108.80
33	H29	C002	C004	115.94	83	N4	C015	N6	112.85
34	H29	C002	C008	123.28	84	H32	C016	H31	86.71
35	C004	C002	C008	120.76	85	H32	C016	C009	111.84
36	N4	C003	C006	118.95	86	H32	C016	C017	116.66
37	N4	C003	C012	125.70	87	H31	C016	C009	95.69
38	C006	C003	C012	115.15	88	H31	C016	C017	63.64
39	N5	C004	C002	117.78	89	C009	C016	C017	124.92
40	N5	C004	C011	123.66	90	C99	C017	H31	110.12
41	C002	C004	C011	118.41	91	C99	C017	H41	110.51
42	CL3	C005	C22	119.63	92	C99	C017	C016	119.01
43	CL3	C005	C008	120.25	93	H31	C017	H41	118.53
44	C22	C005	C008	120.10	94	H31	C017	C016	48.73
45	C66	C006	H67	124.97	95	H41	C017	C016	130.14
46	C66	C006	C003	123.76	96	C99	C018	H35	90.97
47	H67	C006	C003	111.24	97	C99	C018	H36	110.55
48	C66	C007	CL1	121.74	98	C99	C018	C014	124.38
49	C66	C007	C24	120.82	99	H35	C018	H36	116.10
50	CL1	C007	C24	117.43	100	H35	C018	C014	64.55
51	H23	C008	C002	112.80	101	H36	C018	C014	125.03
52	H23	C008	C005	127.21	102	C1	H88	C3	65.84
53	C002	C008	C005	119.74	103	C5	H130	C6	70.12
54	H34	C009	H33	99.18	104	C9	N3	C18	118.17
55	H34	C009	C014	110.70	105	C9	N3	C7	110.39
56	H34	C009	C016	104.26	106	C18	N3	C7	118.86
57	H33	C009	C014	108.08	107	C9	N2	C10	118.73
58	H33	C009	C016	118.87	108	C9	N2	C8	109.57
59	C014	C009	C016	114.44	109	C10	N2	C8	119.21
60	H26	C011	C22	118.25	110	H7	C9	H25	114.76
61	H26	C011	C004	121.48	111	H7	C9	N3	104.77
62	C22	C011	C004	120.13	112	H7	C9	N2	108.88
113	H25	C9	N3	109.71	173	H9	C7	H10	108.99
114	H25	C9	N2	106.58	174	H9	C7	N3	107.95

115	N3	C9	N2	112.27	175	H9	C7	N1	110.22
116	H15	C14	C15	117.79	176	H10	C7	N3	108.61
117	H15	C14	C13	119.59	177	H10	C7	N1	108.99
118	C15	C14	C13	122.53	178	N3	C7	N1	112.02
119	H1	C16	C21	123.61	179	H92	C5	H130	126.04
120	H1	C16	C17	116.90	180	H92	C5	C4	111.37
121	C21	C16	C17	119.37	181	H92	C5	C6	126.82
122	H37	C19	C18	112.78	182	H130	C5	C4	114.07
123	H37	C19	C20	125.46	183	H130	C5	C6	44.56
124	C18	C19	C20	121.71	184	C4	C5	C6	118.23
125	H27	C11	C10	119.23	185	H88	C1	N1	118.42
126	H27	C11	C12	119.31	186	H88	C1	C2	113.20
127	C10	C11	C12	121.45	187	H88	C1	C3	44.55
128	C8	N1	C7	107.00	188	N1	C1	C2	118.58
129	C8	N1	C1	113.26	189	N1	C1	C3	118.58
130	C7	N1	C1	113.15	190	C2	C1	C3	121.14
131	N3	C18	C19	120.00	191	H130	C6	H100	96.38
132	N3	C18	C17	123.54	192	H130	C6	C2	87.72
133	C19	C18	C17	116.31	193	H130	C6	C5	65.32
134	N2	C10	C11	118.98	194	H100	C6	C2	110.79
135	N2	C10	C13	123.09	195	H100	C6	C5	122.81
136	C11	C10	C13	117.73	196	C2	C6	C5	121.19
137	CL4	C21	C16	120.64	197	H88	C3	H09	96.01
138	CL4	C21	C20	119.08	198	H88	C3	C4	79.10
139	C16	C21	C20	120.27	199	H88	C3	C1	69.61
140	CL2	C15	C14	121.07	200	H09	C3	C4	110.64
141	CL2	C15	C12	120.40	201	H09	C3	C1	123.51
142	C14	C15	C12	118.51	202	C4	C3	C1	118.79
143	H24	C20	C19	112.36					
144	H24	C20	C21	127.65					
145	C19	C20	C21	119.98					
146	H16	C12	C11	114.63					
147	H16	C12	C15	124.96					
148	C11	C12	C15	120.18					
149	H11	C4	H93	90.69					
150	H11	C4	C5	107.94					
151	H11	C4	C3	120.27					
152	H93	C4	C5	115.71					
153	H93	C4	C3	104.30					
154	C5	C4	C3	115.57					
155	H18	C2	H17	90.83					
156	H18	C2	C1	110.10					
157	H18	C2	C6	115.21					
158	H17	C2	C1	112.29					
159	H17	C2	C6	110.06					
160	C1	C2	C6	115.75					
161	H14	C13	C14	118.57					
162	H14	C13	C10	121.77					
163	C14	C13	C10	119.56					
164	H19	C17	C16	116.80					
165	H19	C17	C18	120.84					
166	C16	C17	C18	122.34					
167	H8	C8	H30	110.96					
168	H8	C8	N2	108.23					
169	H8	C8	N1	109.29					
170	H30	C8	N2	106.91					
171	H30	C8	N1	108.77					
172	N2	C8	N1	112.68					

III.4.3 L'analyse conformationnelle 1,3-di(4-chlorophényl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane

L'analyse conformationnelle de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane par diffraction des RX montre une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale des deux groupements 4-chloromophényl et équatoriale du groupe isopropyle (Figure 19, 20, tableau 17,18,19,20,21)

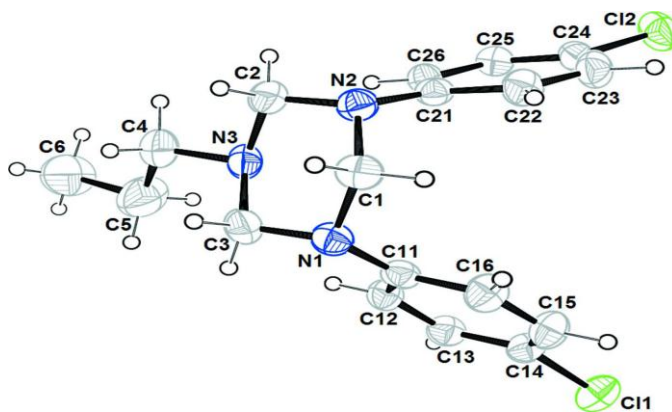
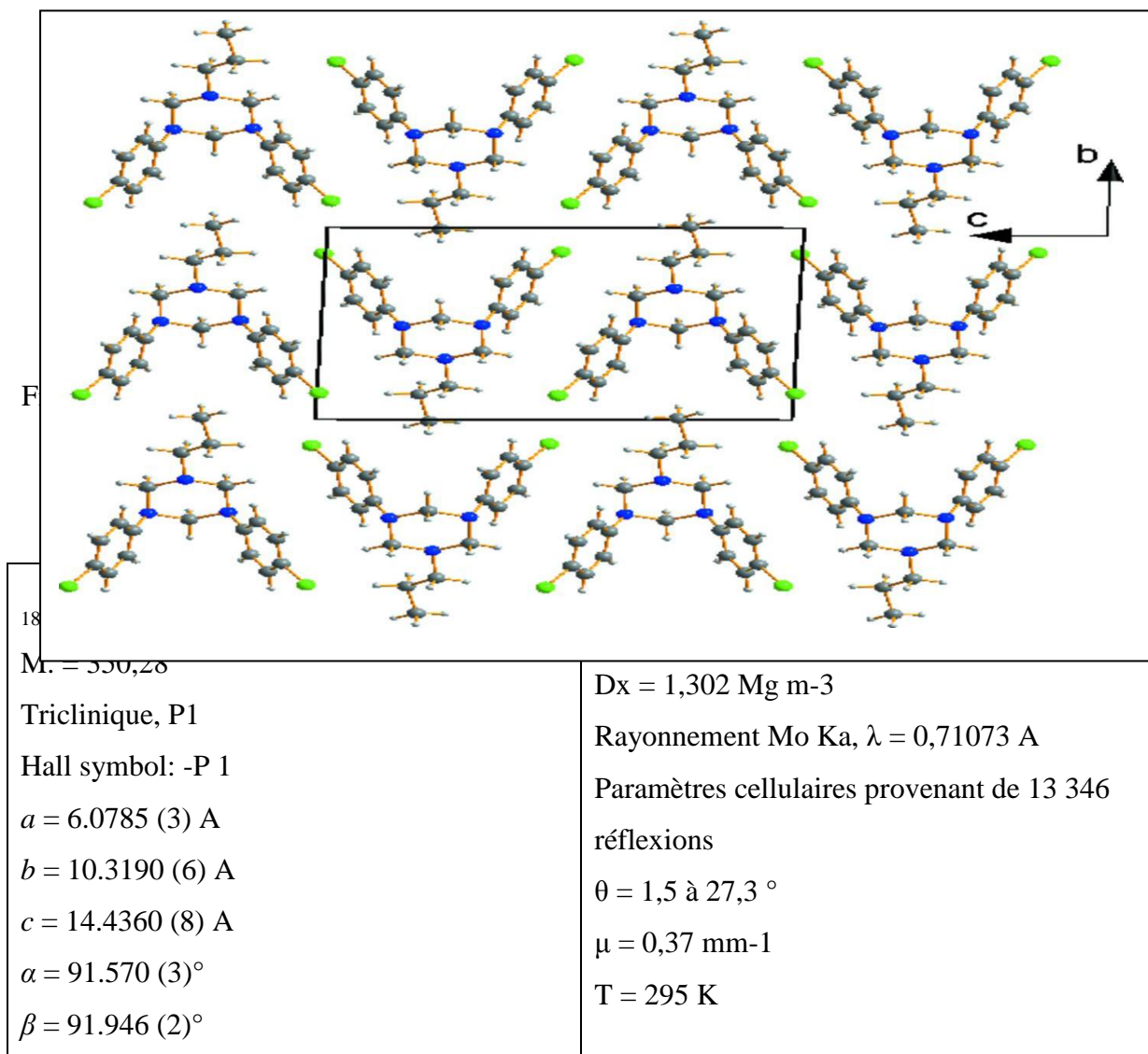


Figure 19 : Conformation des 1,3-di(4-chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane



$\gamma = 99.055 (3)^\circ$ $V = 893.19 (8) \text{ \AA}^3$	Prism, incolore $0,22 \times 0,13 \times 0,07 \text{ mm}$
---	--

Tableau 18 : Les Coordonnées cristallographiques

	<i>X</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>Uiso*/Ueq</i>
C1	-0.3001	(4) 0.4766 (3)	0.25020 (16)	0.0613 (6)
H1A	-0.3547	0.383	0.2459	0.074*
H1B	-0.4281	0.5221	0.2505	0.074*
C2	-0.0783 (4)	0.6456 (2)	0.34207 (17)	0.0633 (6)
H2A	0.0103	0.6653	0.3993	0.076*
H2B	-0.1997	0.6964	0.3432	0.076*
C3	-0.0772 (5)	0.6525 (2)	0.17830 (18)	0.0652 (6)
H3A	-0.1979	0.7039	0.1778	0.078*
H3B	0.013	0.6767	0.1254	0.078*
C4	0.1485 (6)	0.8253 (3)	0.2756 (2)	0.0847 (8)
H4A	0.0283	0.8751	0.2638	0.102*
H4B	0.2019	0.8438	0.3394	0.102*
C5	0.3281 (8)	0.8689 (4)	0.2147 (3)	0.1185 (14)
H5A	0.2688	0.865	0.1513	0.142*
H5B	0.4368	0.8096	0.2185	0.142*
C6	0.4450 (8)	1.0093 (4)	0.2390 (3)	0.1321 (17)
H6A	0.3366	1.0677	0.2395	0.198*
H6B	0.5531	1.0364	0.1935	0.198*
H6C	0.5184	1.0117	0.2991	0.198*
C11	-0.0360 (4)	0.4255 (2)	0.13332 (14)	0.0505 (5)
C12	0.1801 (4)	0.4642 (2)	0.10651 (16)	0.0556 (5)
H12	0.2467	0.5511	0.1166	0.067*
C13	0.2992 (4)	0.3762 (2)	0.06492 (16)	0.0590 (6)
H13	0.4436	0.4041	0.0465	0.071*
C14	0.2027 (4)	0.2473 (2)	0.05101 (16)	0.0585 (6)

C15	-0.0100 (4)	0.2056 (2)	0.07759 (19)	0.0691 (7)
H15	-0.0742	0.1181	0.0685	0.083*
C16	-0.1281 (4)	0.2940 (2)	0.11776 (19)	0.0666 (6)
H16	-0.2732	0.2653	0.135	0.08*
C21	-0.0324 (4)	0.4175 (2)	0.36755 (14)	0.0491 (5)
C22	-0.1257 (4)	0.2865 (2)	0.37598 (18)	0.0622 (6)
H22	-0.2735	0.2589	0.3566	0.075*
C23	-0.0036 (4)	0.1967 (2)	0.41250 (19)	0.0660 (6)
H23	-0.0682	0.1094	0.4173	0.079*
C24	0.2138 (4)	0.2375 (2)	0.44168 (16)	0.0583 (6)
C25	0.3124 (4)	0.3650 (2)	0.43325 (16)	0.0565 (5)
H25	0.4605	0.3913	0.4526	0.068*
C26	0.1900 (4)	0.4544 (2)	0.39570 (15)	0.0536 (5)
H26	0.2579	0.5408	0.3892	0.064*
N1	-0.1697 (3)	0.51418 (19)	0.16948 (13)	0.0578 (5)
N2	-0.1687 (3)	0.50789 (19)	0.33683 (13)	0.0561 (5)
N3	0.0600 (4)	0.68403 (18)	0.26379 (14)	0.0615 (5)
C11	0.34990 (13)	0.13680 (7)	-0.00400 (5)	0.0841 (3)
C12	0.36408 (14)	0.12627 (7)	0.49405 (6)	0.0865 (3)

Tableau 19 : les facteur d'agitation thermique anisotrope

	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U12</i>	<i>U13</i>	<i>U23</i>
C1	0.0497 (13)	0.0749 (16)	0.0606 (14)	0.0138 (11)	0.0016 (10)	0.0033 (11)
C2	0.0733 (16)	0.0592 (14)	0.0614 (14)	0.0235 (12)	0.0035 (12)	-0.0017 (11)
C3	0.0750 (16)	0.0586 (14)	0.0659 (15)	0.0211 (12)	0.0029 (12)	0.0117 (11)

C4	0.108 (2)	0.0557 (15)	0.090 (2)	0.0095 (15)	0.0082 (18)	0.0044 (14)
C5	0.146 (4)	0.088 (2)	0.115 (3)	-0.010 (2)	0.040 (3)	-0.009 (2)
C6	0.173 (4)	0.088 (3)	0.115 (3)	-0.044 (3)	0.017 (3)	0.006 (2)
C11	0.0516 (12)	0.0559 (12)	0.0421 (10)	0.0039 (10)	-0.0054 (9)	0.0039 (9)
C12	0.0574 (13)	0.0499 (12)	0.0562 (12)	-0.0013 (10)	-0.0019 (10)	0.0039 (10)
C13	0.0545 (13)	0.0635 (14)	0.0572 (13)	0.0030 (11)	0.0037 (10)	0.0052 (11)
C14	0.0639 (14)	0.0586 (13)	0.0519 (12)	0.0084 (11)	-0.0040 (10)	-0.0039 (10)
C15	0.0691 (16)	0.0530 (14)	0.0799 (17)	-0.0045 (12)	-0.0021 (13)	-0.0076 (12)
C16	0.0536 (13)	0.0641 (15)	0.0778 (16)	-0.0036 (11)	0.0046 (12)	-0.0022 (12)
C21	0.0510 (12)	0.0533 (12)	0.0431 (11)	0.0077 (9)	0.0077 (9)	-0.0002 (9)
C22	0.0524 (13)	0.0587 (14)	0.0725 (15)	-0.0012 (11)	0.0051 (11)	0.0020 (11)
C23	0.0690 (16)	0.0492 (13)	0.0782 (16)	0.0015 (11)	0.0125 (13)	0.0071 (11)
C24	0.0664 (15)	0.0554 (13)	0.0564 (13)	0.0164 (11)	0.0126 (11)	0.0087 (10)
C25	0.0528 (12)	0.0610 (13)	0.0561 (13)	0.0102 (10)	0.0020 (10)	0.0024 (10)
C26	0.0562 (13)	0.0486 (12)	0.0541 (12)	0.0018 (10)	0.0059 (10)	0.0023 (9)
N1	0.0583 (11)	0.0619 (11)	0.0538 (11)	0.0113 (9)	-0.0016 (8)	0.0046 (9)
N2	0.0567 (11)	0.0603 (11)	0.0525 (10)	0.0130 (9)	0.0024 (8)	0.0000 (8)
N3	0.0734 (13)	0.0446 (10)	0.0665 (12)	0.0104 (9)	-0.0022 (10)	0.0023 (9)
C11	0.0883 (5)	0.0780 (5)	0.0872 (5)	0.0207 (4)	0.0049 (4)	-0.0199 (4)
C12	0.0940 (5)	0.0765 (5)	0.0981 (6)	0.0357 (4)	0.0131 (4)	0.0278 (4)

Tableau 20 : Mesure la longueur des liaisons (A)

C1-N1	1.458 (3)	C11-C16	1.393 (3)
C1-N2	1.461 (3)	C11-N1	1.417 (3)
C1-H1A	0.97	C12-C13	1.384 (3)
C1-H1B	0.97	C12-H12	0.93
C2-N2	1.439 (3)	C13-C14	1.372 (3)
C2-N3	1.458 (3)	C13-H13	0.93
C2-H2A	0.97	C14-C15	1.368 (4)
C2-H2B	0.97	C14-C11	1.747 (2)
C3-N1	1.450 (3)	C15-C16	1.374 (4)
C3-N3	1.465 (3)	C15-H15	0.93
C3-H3A	0.97	C16-H16	0.93
C3-H3B	0.97	C21-C26	1.389 (3)

C4-C5	1.448 (5)	C21-C22	1.392 (3)
C4-N3	1.475 (3)	C21-N2	1.412 (3)
C4-H4A	0.97	C22-C23	1.380 (4)
C4-H4B	0.97	C22-H22	0.93
C5-C6	1.536 (4)	C23-C24	1.371 (4)
C5-H5A	0.97	C23-H23	0.93
C5-H5B	0.97	C24-C25	1.367 (3)
C6-H6A	0.96	C24-C12	1.747 (2)
C6-H6B	0.96	C25-C26	1.384 (3)
C6-H6C	0.96	C25-H25	0.93
C11-C12	1.383 (3)	C26-H26	0.93

Tableau 21 : mesurer des angles (°)

N1-C1-N2	111.86 (19)	C13-C12-H12	119.3
N1-C1-H1A	109.2	C14-C13-C12	119.6 (2)
N2-C1-H1A	109.2	C14-C13-H13	120.2
N1-C1-H1B	109.2	C12-C13-H13	120.2
N2-C1-H1B	109.2	C15-C14-C13	120.5 (2)
H1A-C1-H1B	107.9	C15-C14-C11	119.76
(19)			
N2-C2-N3	111.81 (18)	C13-C14-C11	119.70
(19)			
N2-C2-H2A	109.3	C14-C15-C16	119.6 (2)
N3-C2-H2A	109.3	C14-C15-H15	120.2
N2-C2-H2B	109.3	C16-C15-H15	120.2
N3-C2-H2B	109.3	C15-C16-C11	121.7 (2)
H2A-C2-H2B	107.9	C15-C16-H16	119.1
N1-C3-N3	112.04 (19)	C11-C16-H16	119.1
N1-C3-H3A	109.2	C26-C21-C22	117.6 (2)
N3-C3-H3A	109.2	C26-C21-N2	123.0 (2)

N3-C3-H3B	109.2	C23-C22-C21	121.4 (2)
H3A-C3-H3B	107.9	C23-C22-H22	119.3
C5-C4-N3	113.4 (3)	C21-C22-H22	119.3
C5-C4-H4A	108.9	C24-C23-C22	119.4 (2)
N3-C4-H4A	108.9	C24-C23-H23	120.3
C5-C4-H4B	108.9	C22-C23-H23	120.3
N3-C4-H4B	108.9	C25-C24-C23	120.9 (2)
H4A-C4-H4B	107.7	C25-C24-C12	119.54
(19)			
C4-C5-C6	112.8 (3)	C23-C24-C12	119.48
(19)			
C4-C5-H5A	109	C24-C25-C26	119.5 (2)
C6-C5-H5A	109	C24-C25-H25	120.2
C4-C5-H5B	109	C26-C25-H25	120.2
C6-C5-H5B	109	C25-C26-C21	121.2 (2)
H5A-C5-H5B	107.8	C25-C26-H26	119.4
C5-C6-H6A	109.5	C21-C26-H26	119.4
C5-C6-H6B	109.5	C11-N1-C3	118.73
(19)			
H6A-C6-H6B	109.5	C11-N1-C1	118.44
(19)			
C5-C6-H6C	109.5	C3-N1-C1	109.38
(19)			
H6A-C6-H6C	109.5	C21-N2-C2	118.41
(19)			
H6B-C6-H6C	109.5	C21-N2-C1	118.07
(18)			
C12-C11-C16	117.3 (2)	C2-N2-C1	109.76
(19)			
C12-C11-N1	123.2 (2)	C2-N3-C3	108.2 (2)
C16-C11-N1	119.4 (2)	C2-N3-C4	108.2 (2)

C11-C12-C13

121.3 (2)

C3-N3-C4

112.7 (2)

15mg (Ph)TAC in 1025mg CDCl3

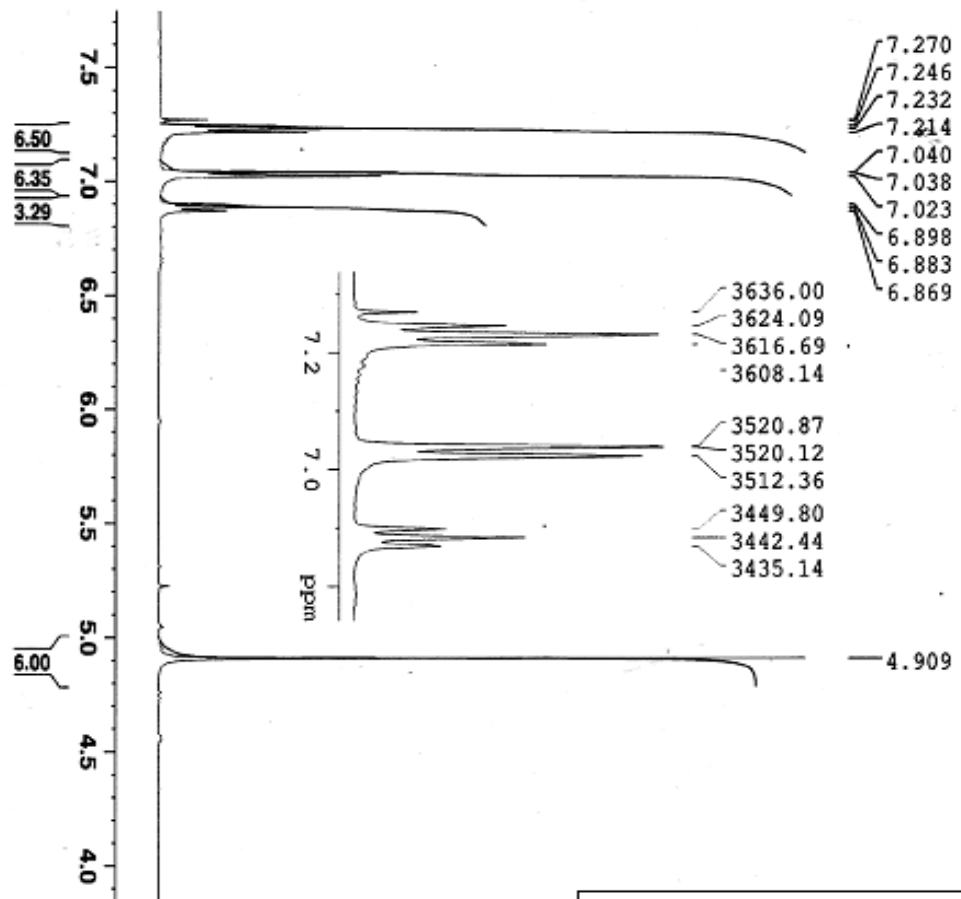


Figure 20 : Spectre RMN ^1H du Ph_3TAC

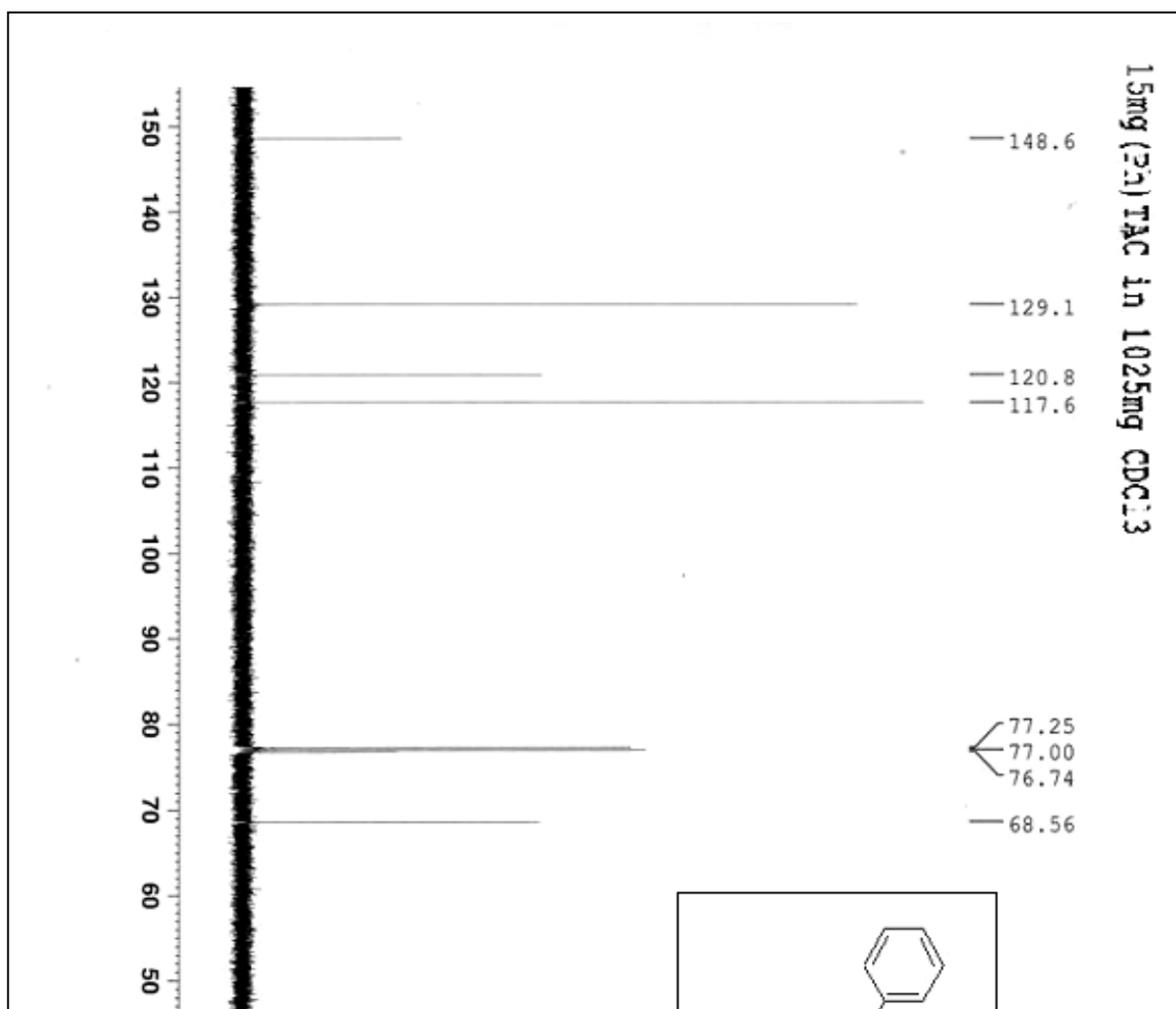


Figure 21 : Spectre RMN ^{13}C du Ph₃TAC

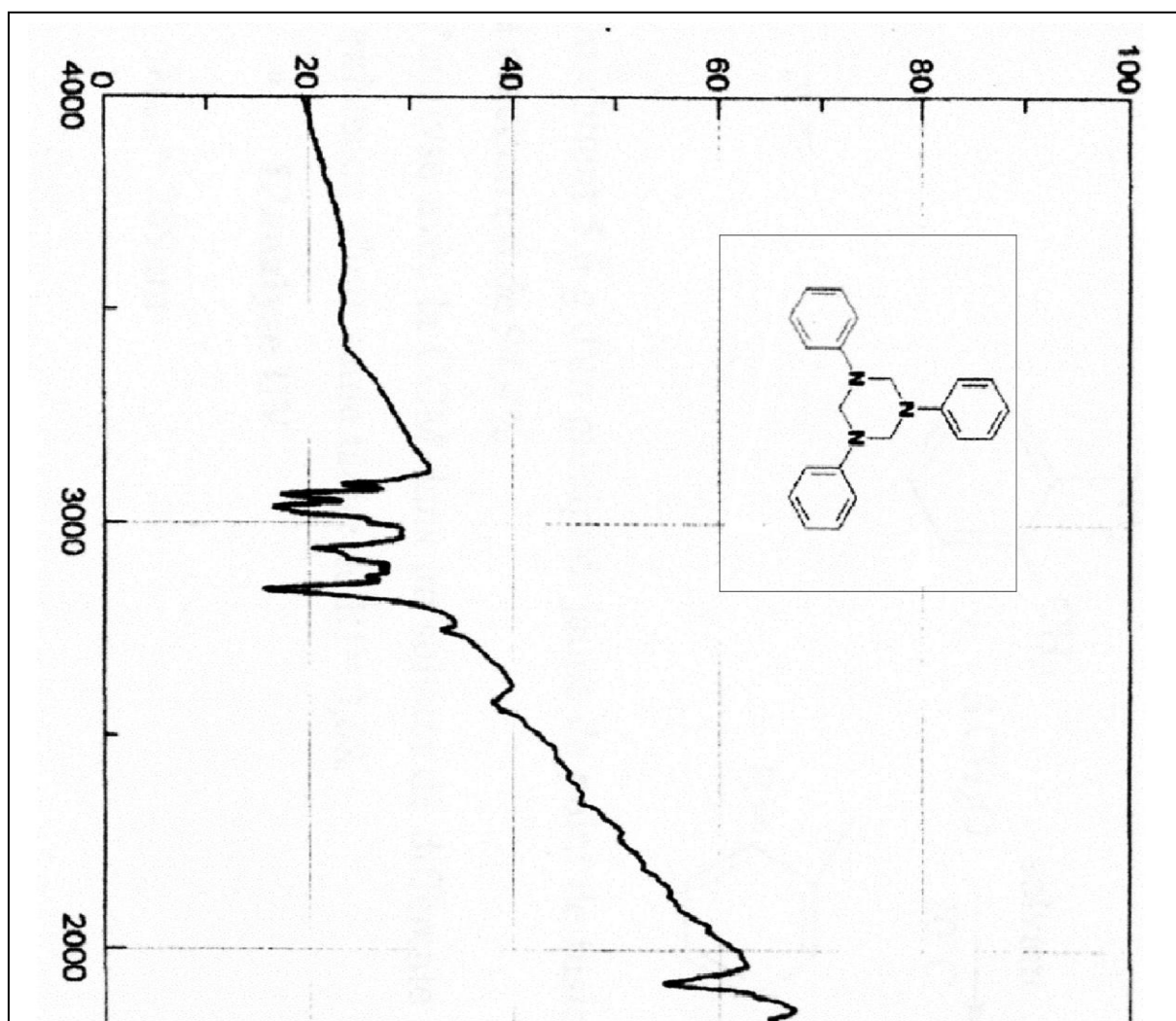


Figure 22: Spectre IR du Ph₃TAC

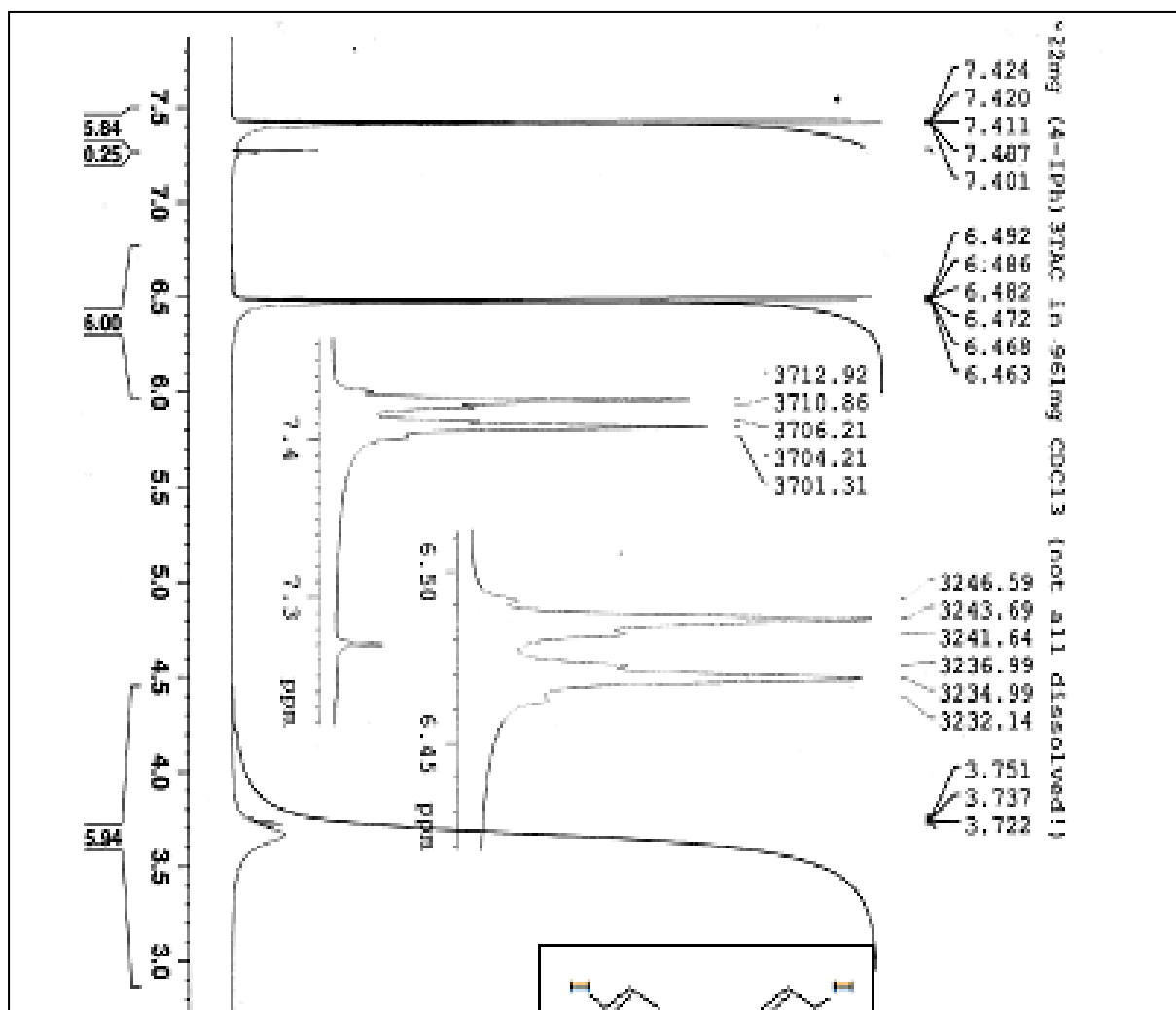


Figure 23 : Spectre RMN ^1H du (*p*-IPh) $_3$ TAC

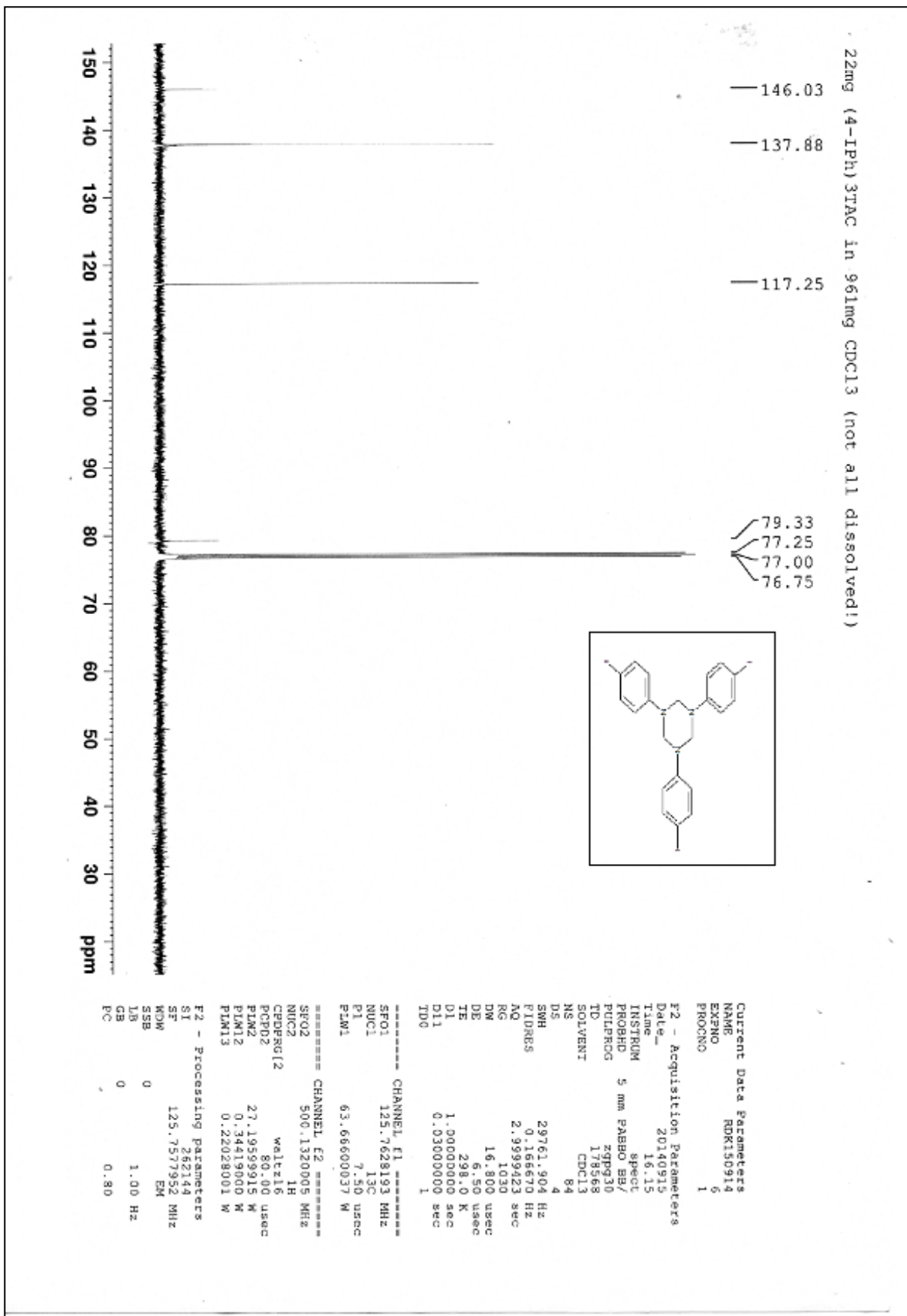


Figure 24 : Spectre RMN ¹³C du (p-IPh)₃TAC

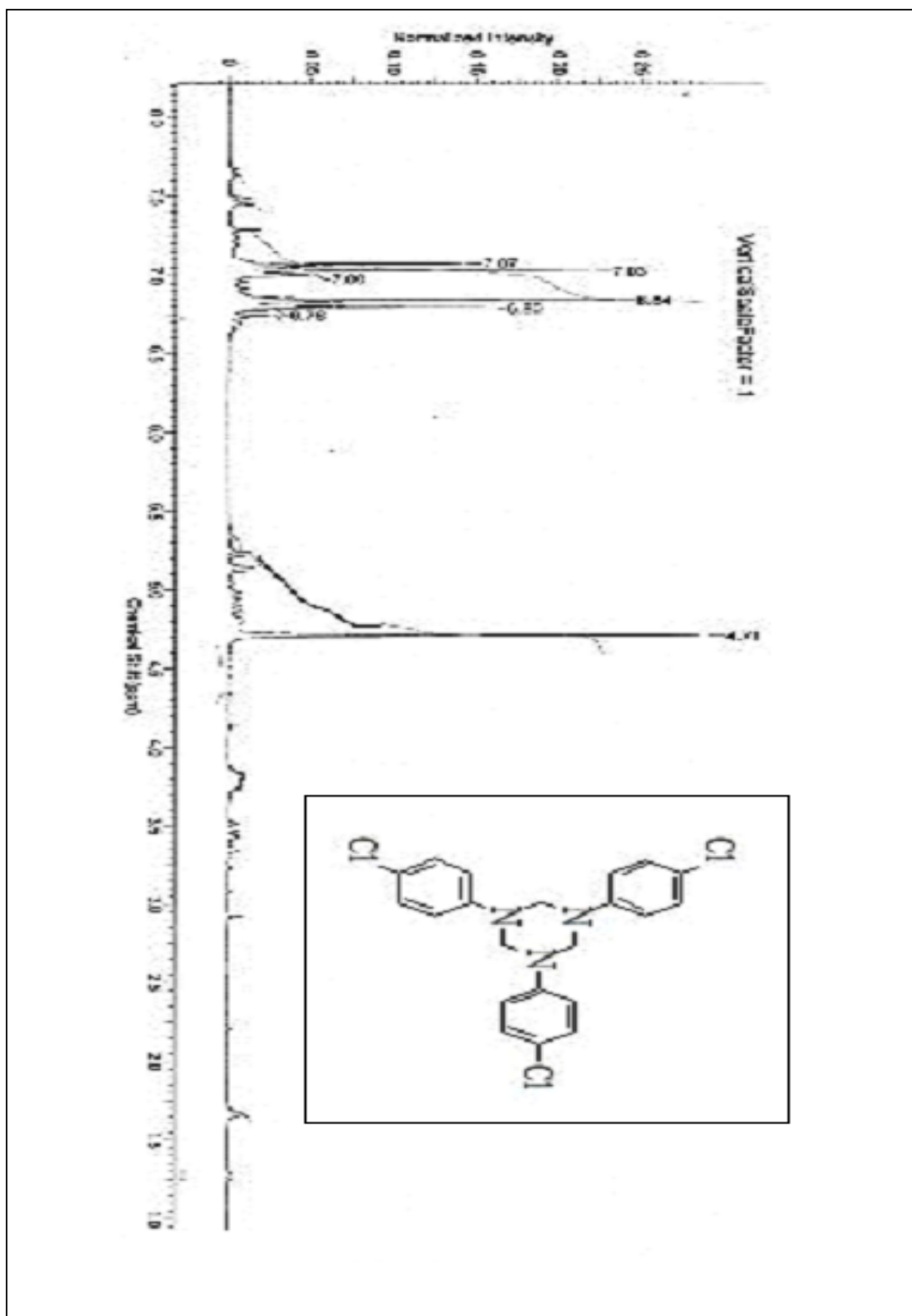


Figure 25 : Spectre RMN ^1H du $(p\text{-ClPh})_3\text{TAC}$

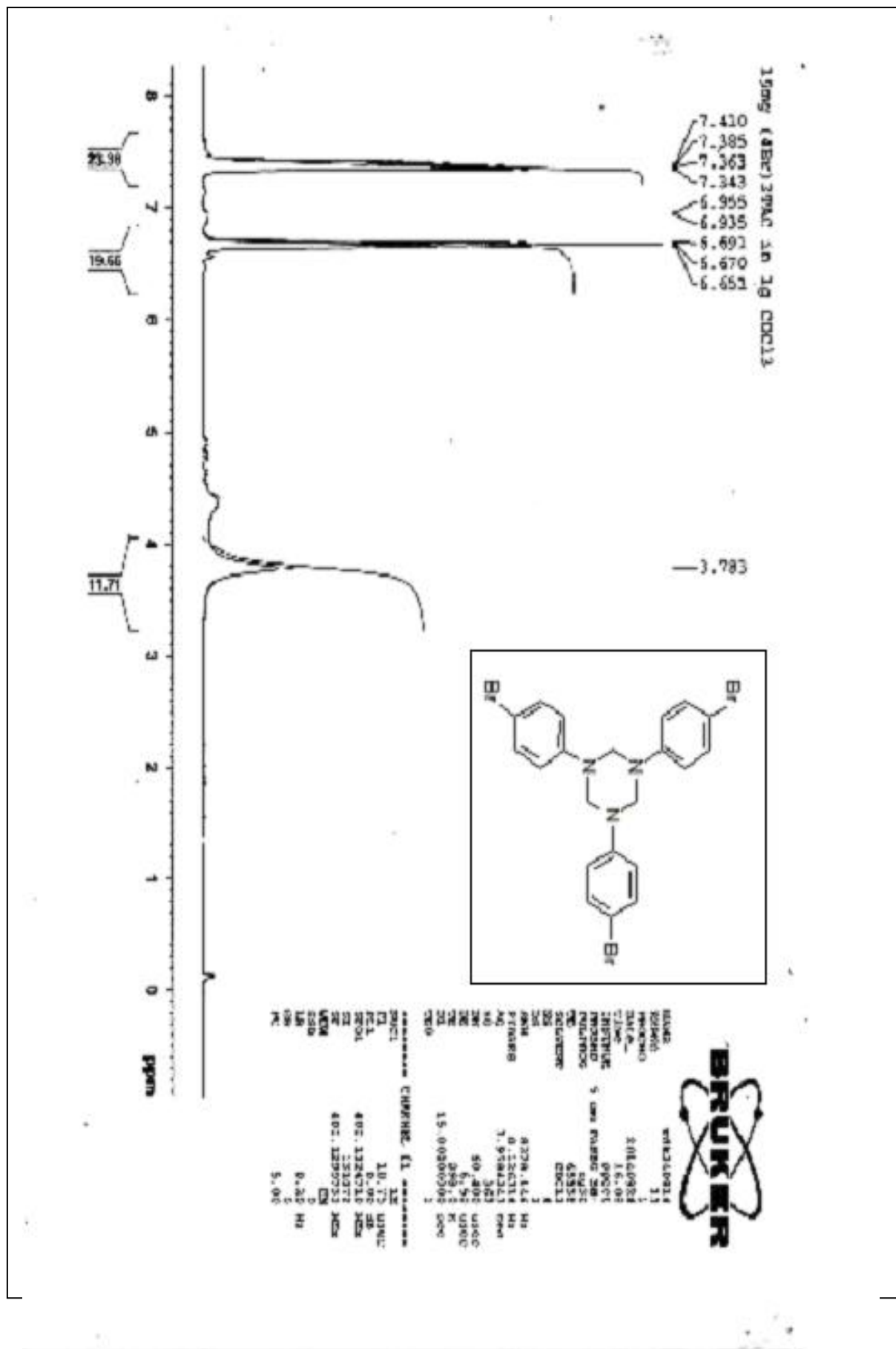


Figure 26 : Spectre RMN ¹H du (p-BrPh)₃TAC

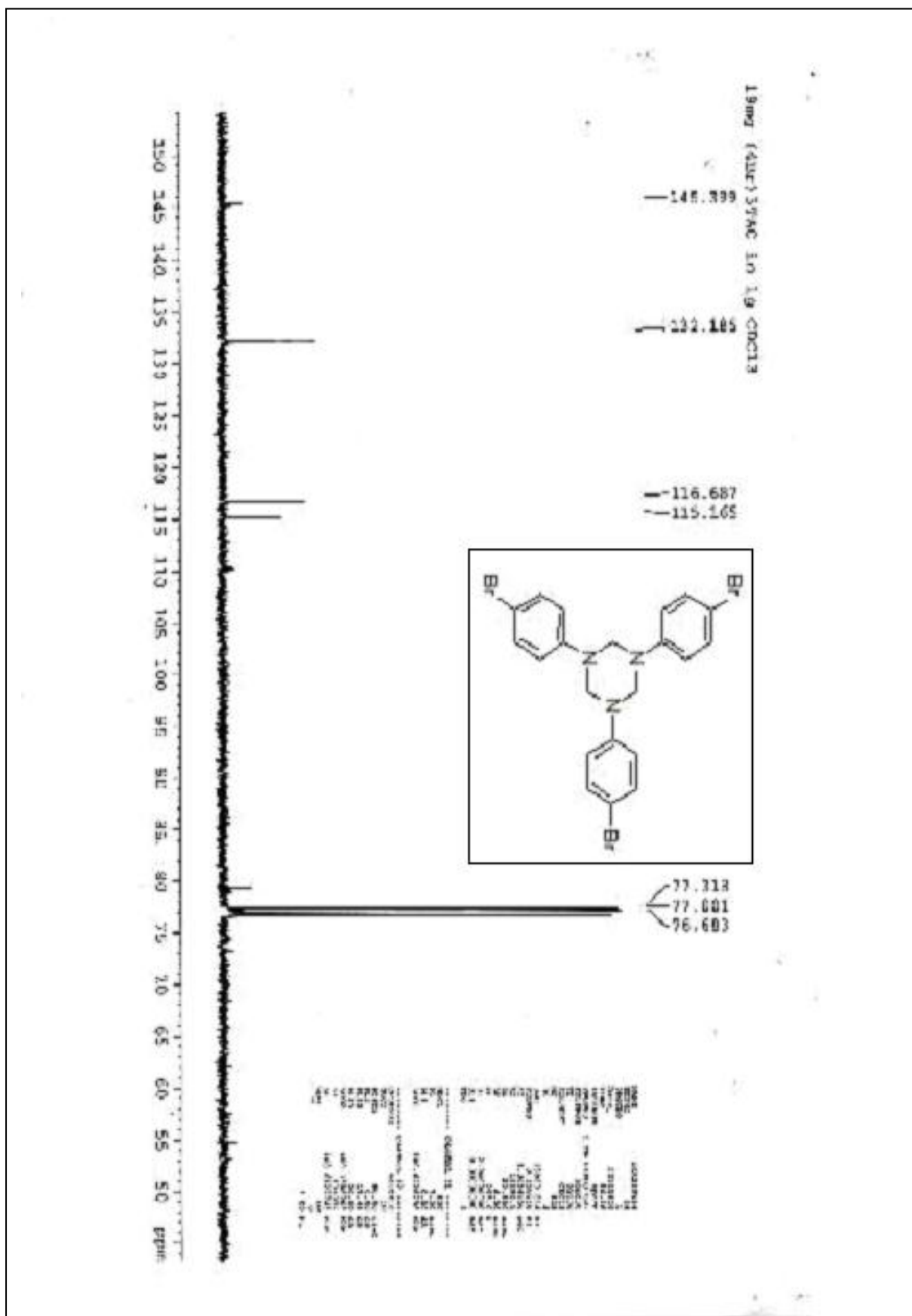


Figure 27 : Spectre RMN ¹³C du (p-BrPh)₃TAC

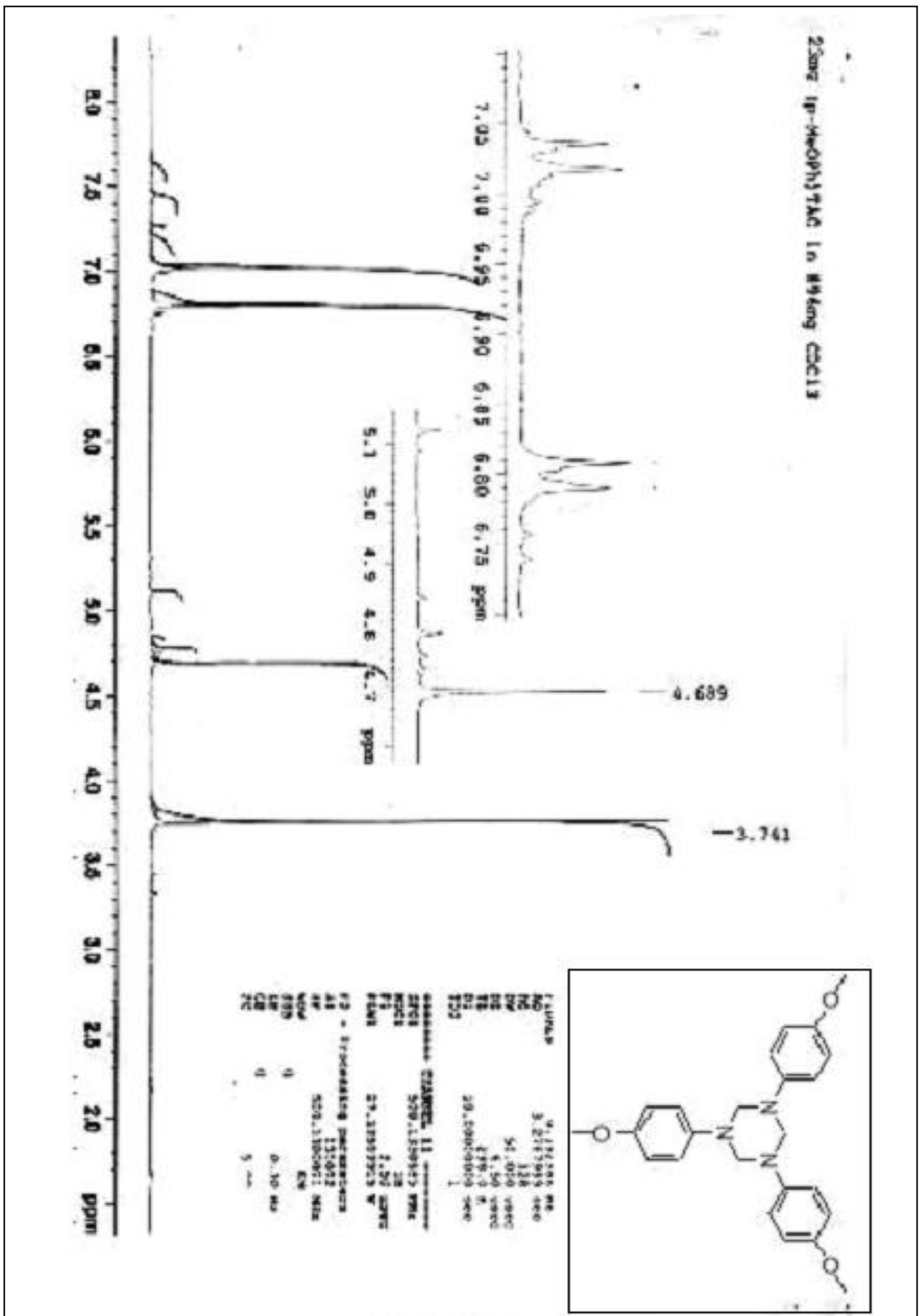


Figure 30: Spectre RMN ¹H du (p-MeOPh)₃TAC

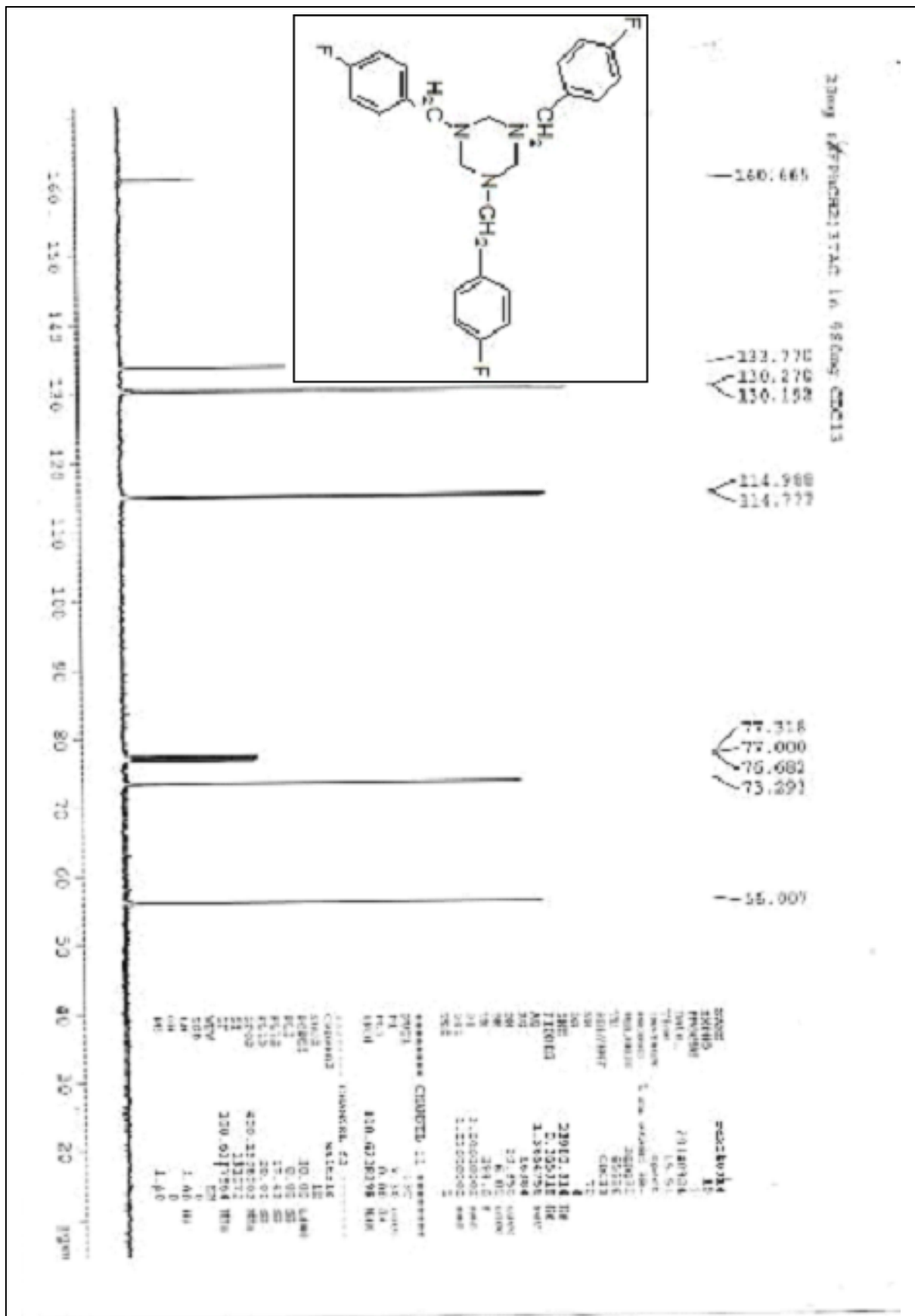


Figure 35 : Spectre RMN ¹³C du (p-FBn)₃TAC

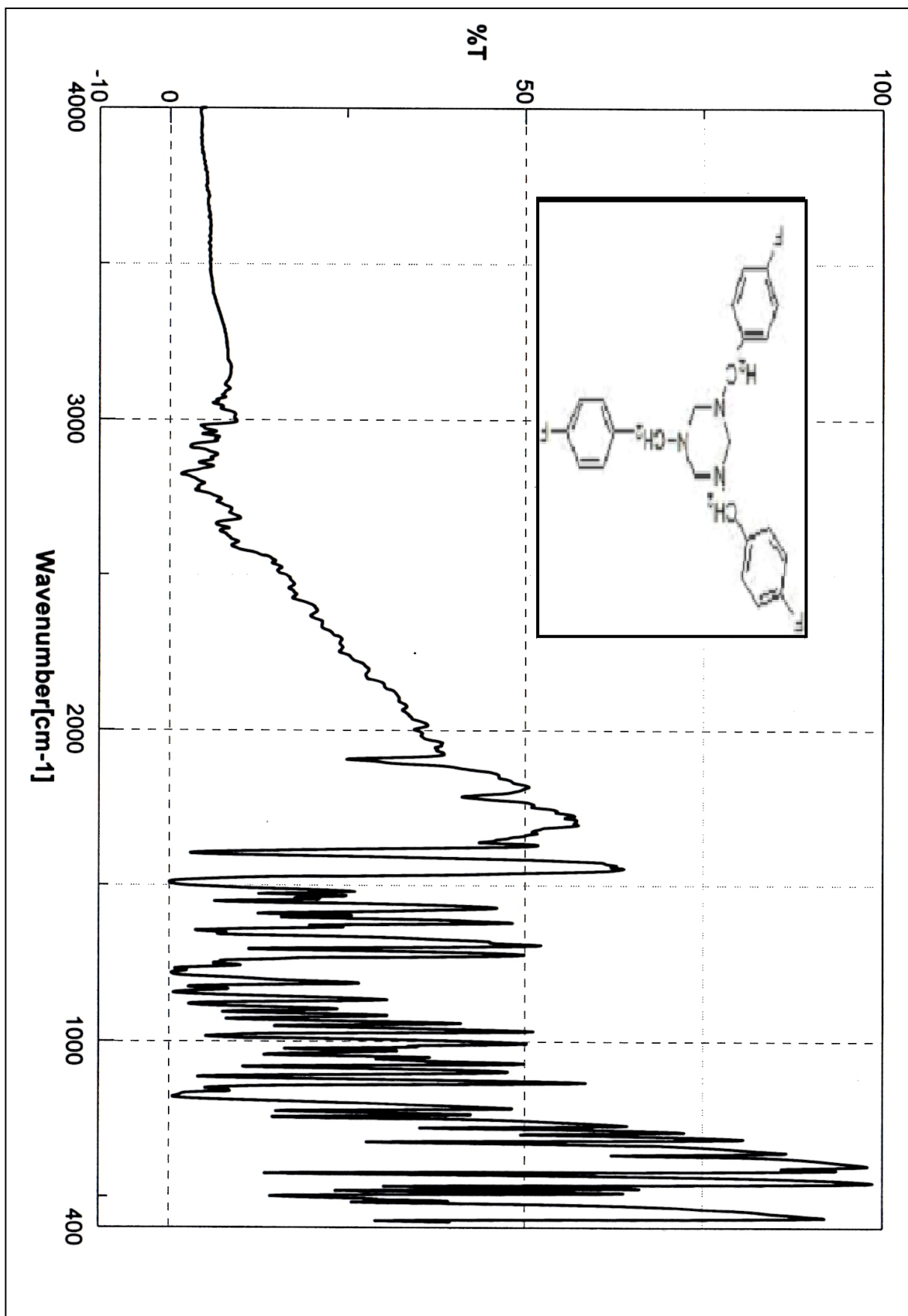


Figure 36 : Spectre IR du (p-FBn)₃TAC

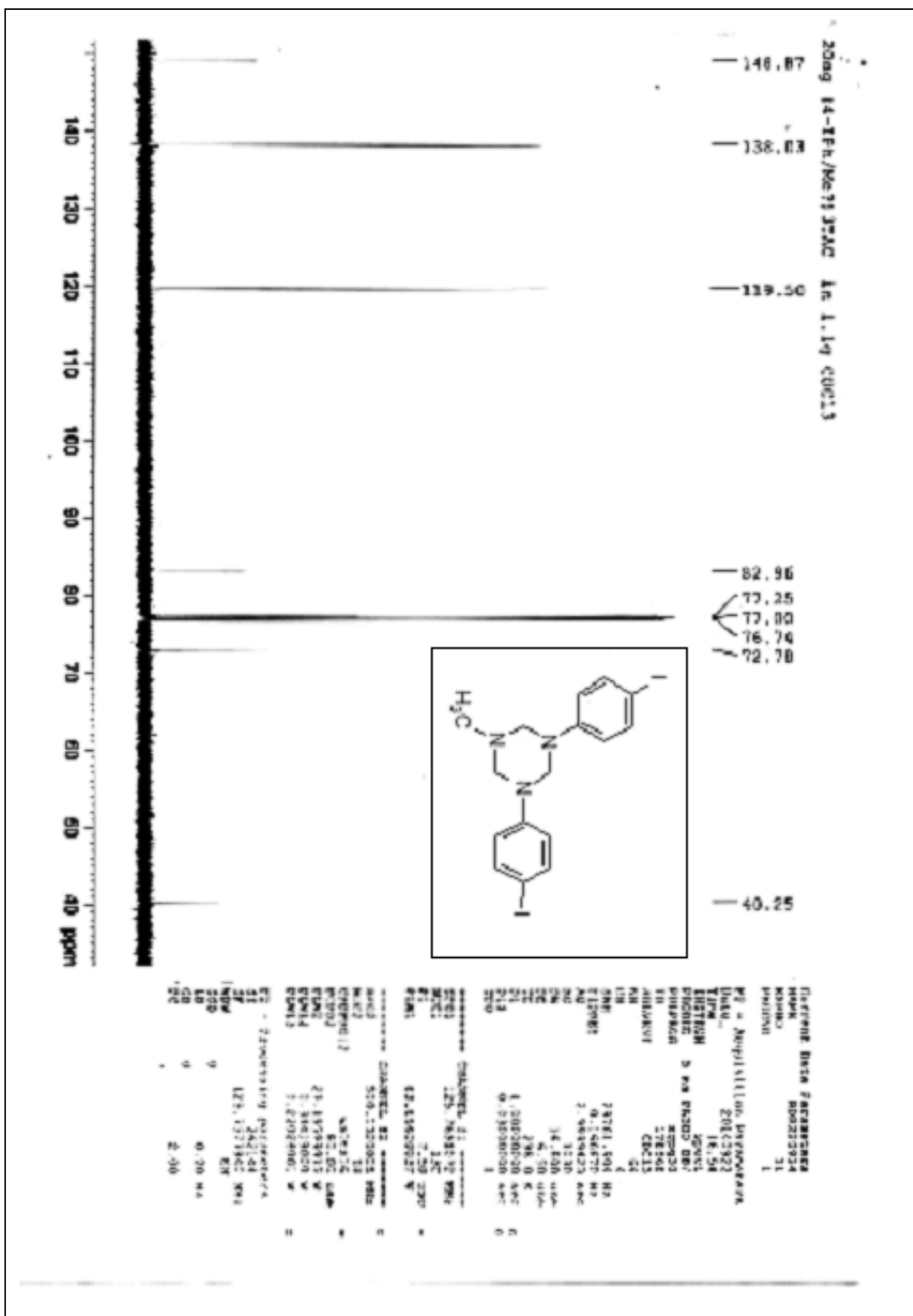


Figure 38 : Spectre RMN ¹³C du (p-IPh)₂MeTAC

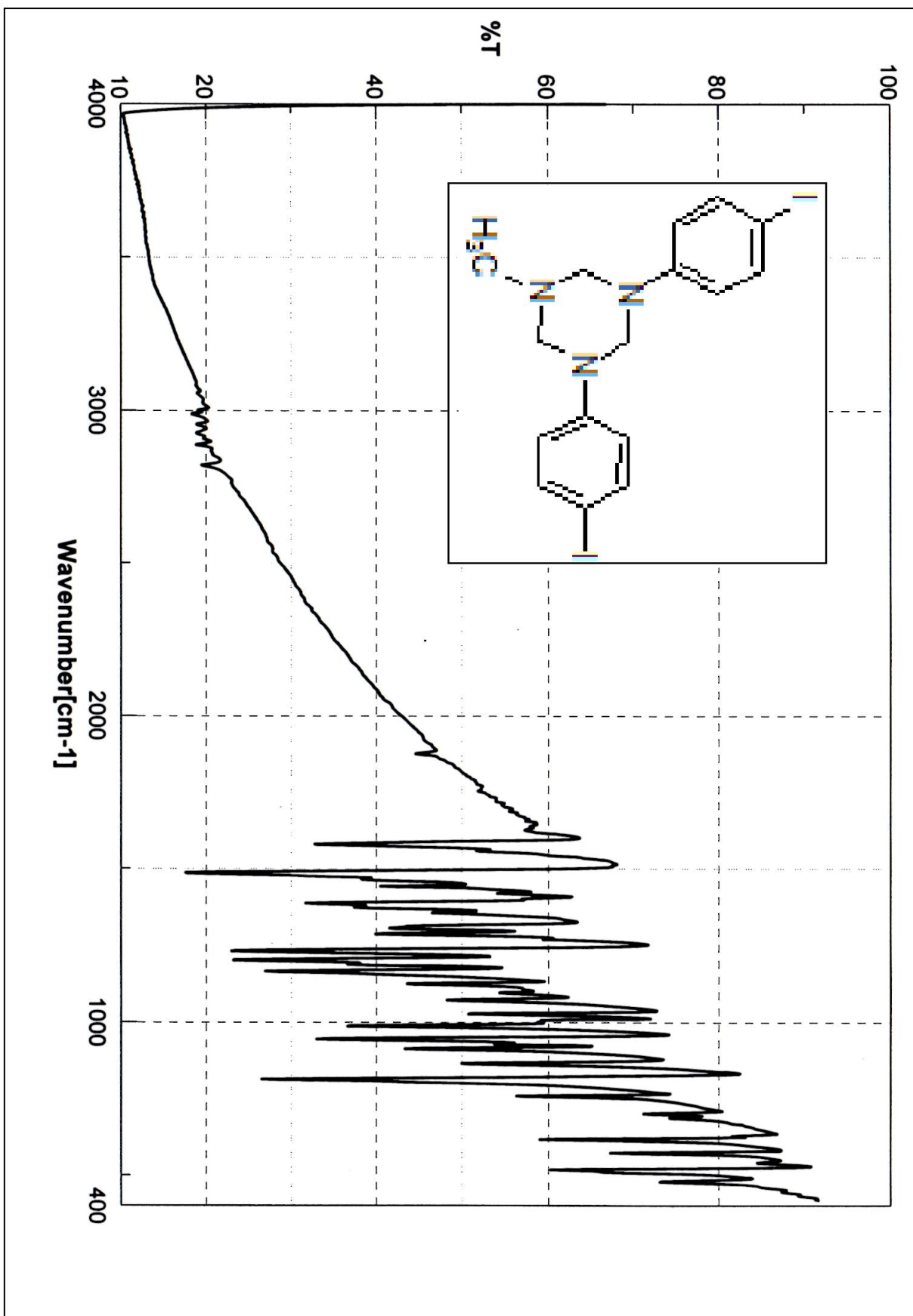


Figure 39 : Spectre IR du (p-IPh)₂MeTAC

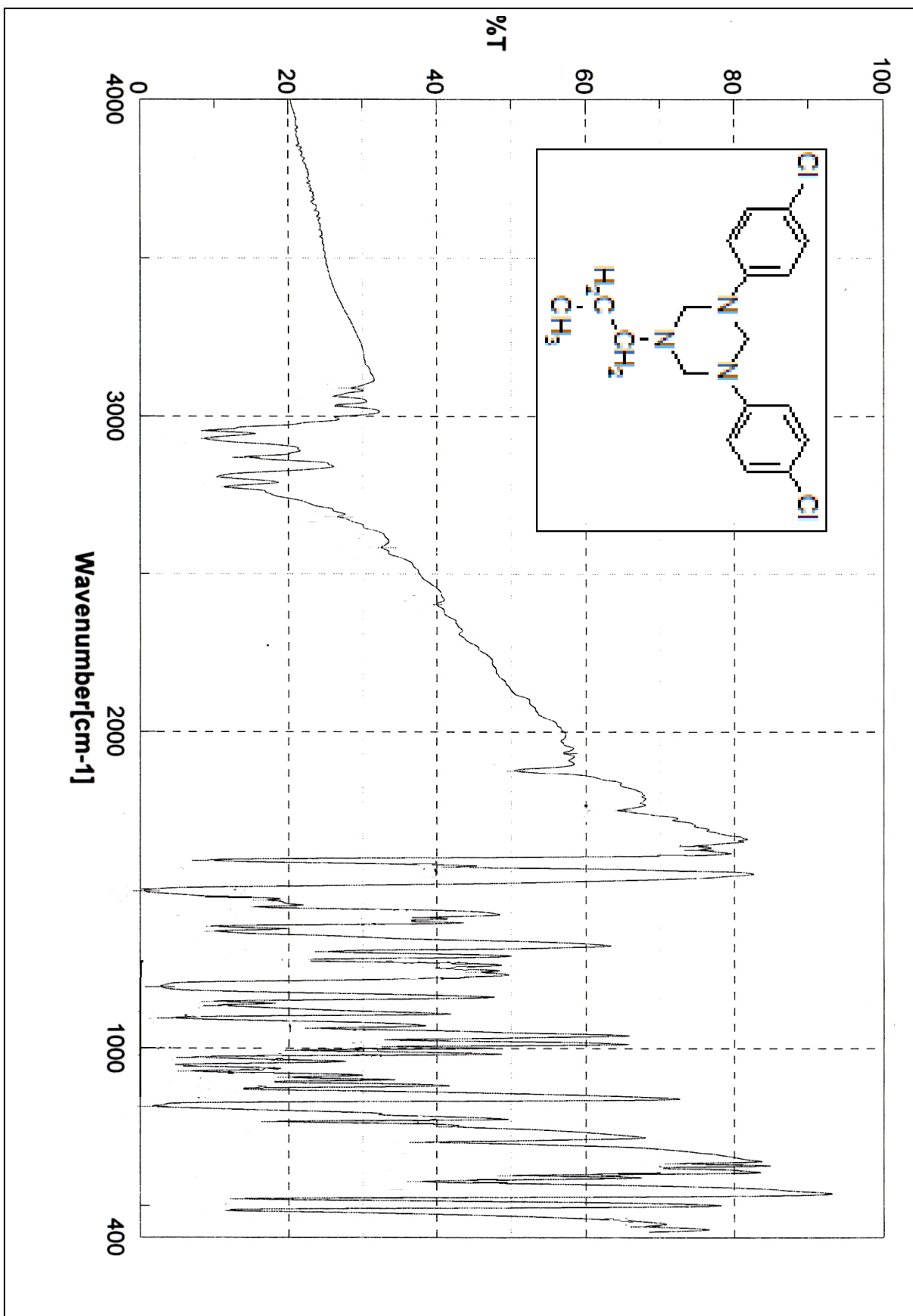


Figure 42 : Spectre IR du (p-ClPh)₂PrTAC

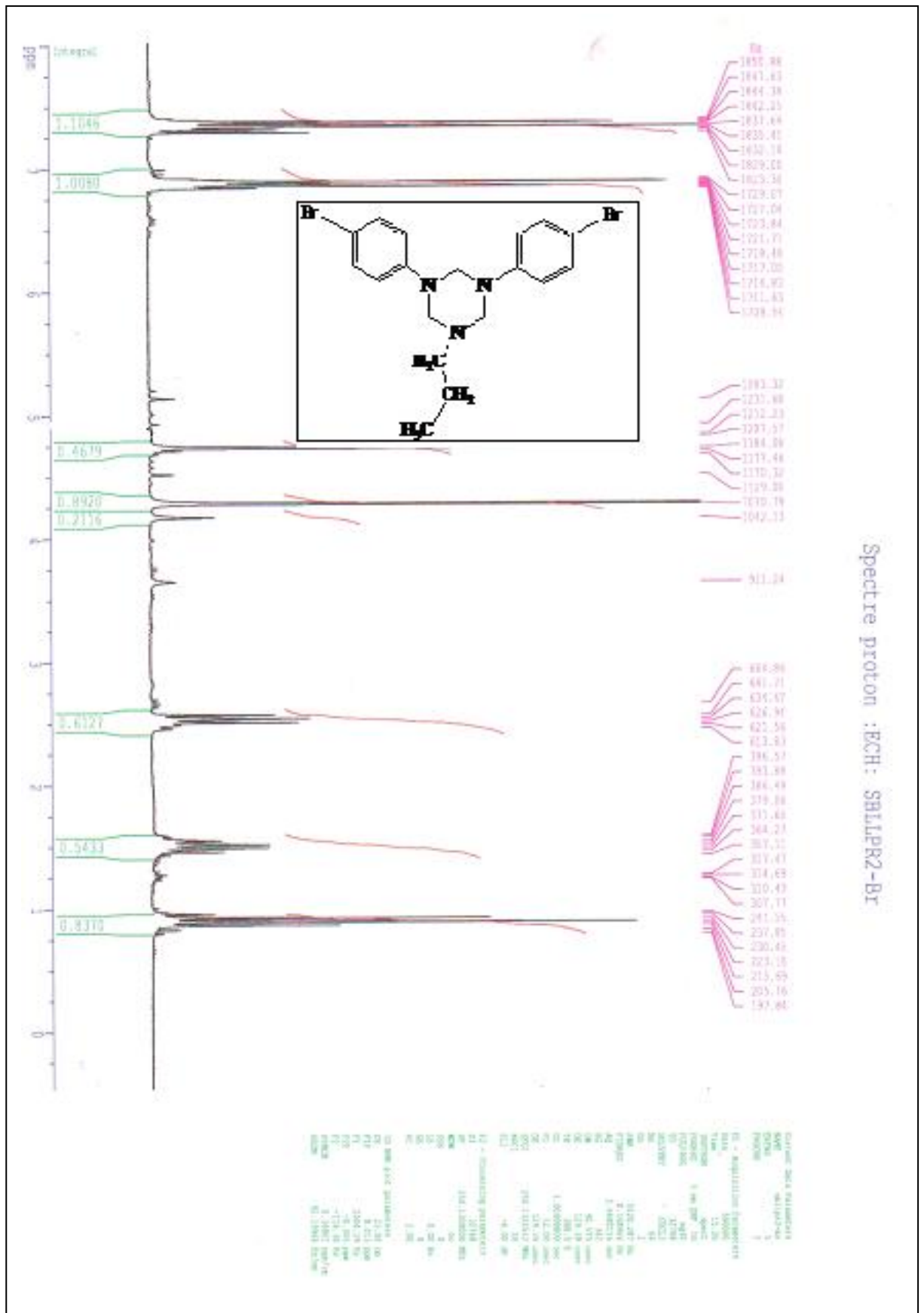


Figure 43 : Spectre RMN ¹H du (p-BrPh)₂PrTAC

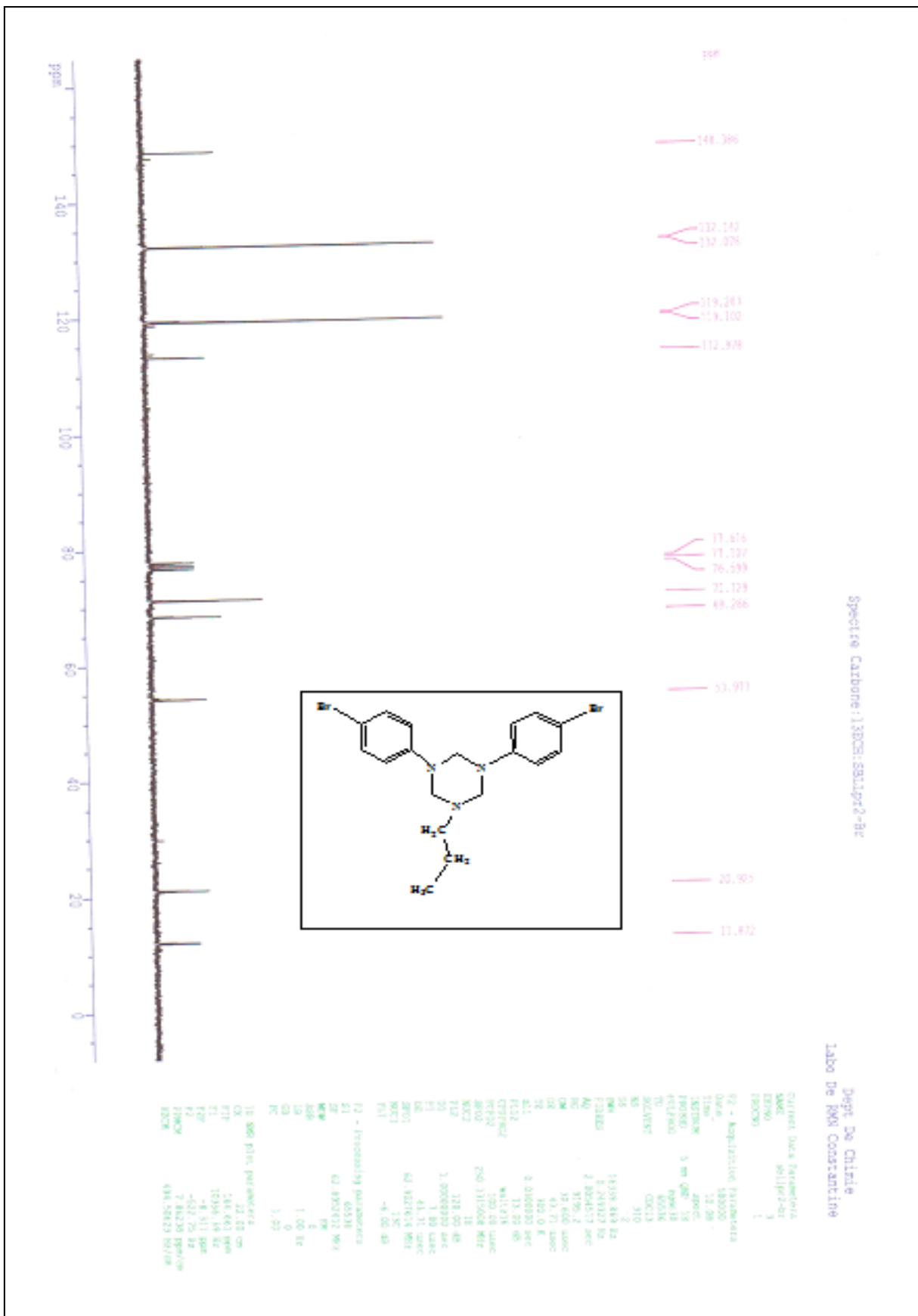


Figure 44: Spectre RMN ¹³C du (p-BrPh)₂PrTAC

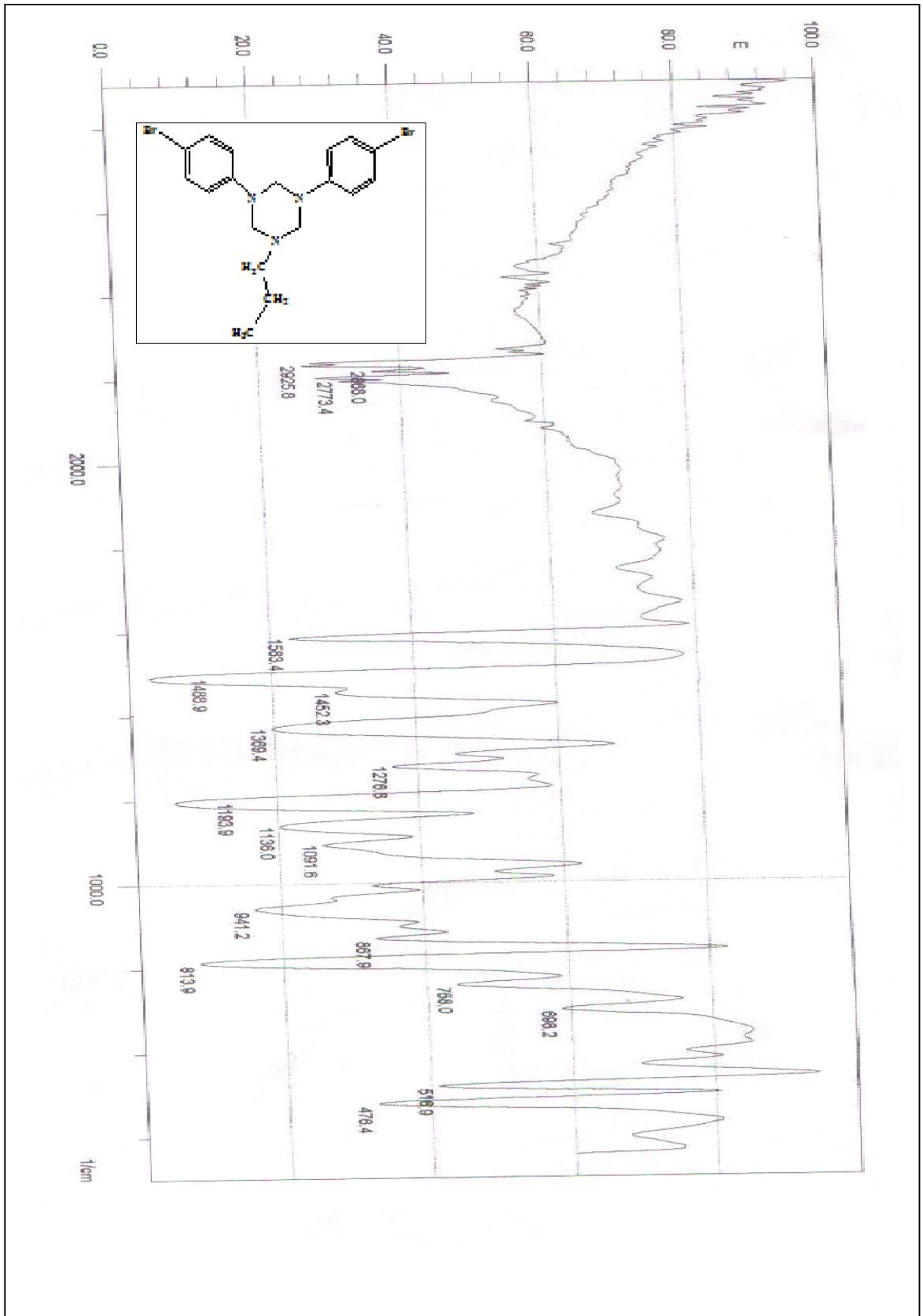


Figure 45 : Spectre IR du (p-BrPh)₂PrTAC

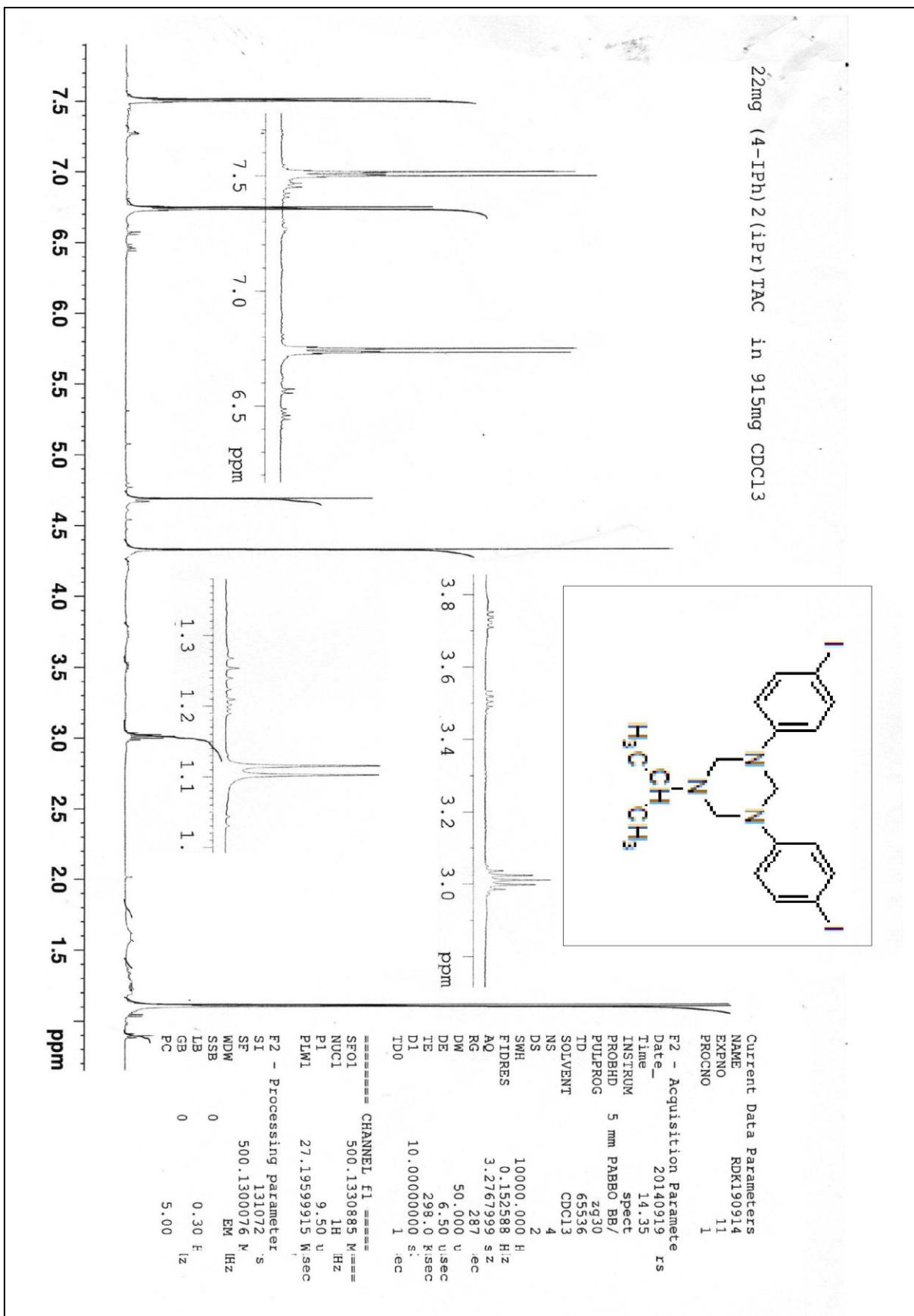


Figure 46 : Spectre RMN ¹H du (p-I Ph)₂iPrTAC

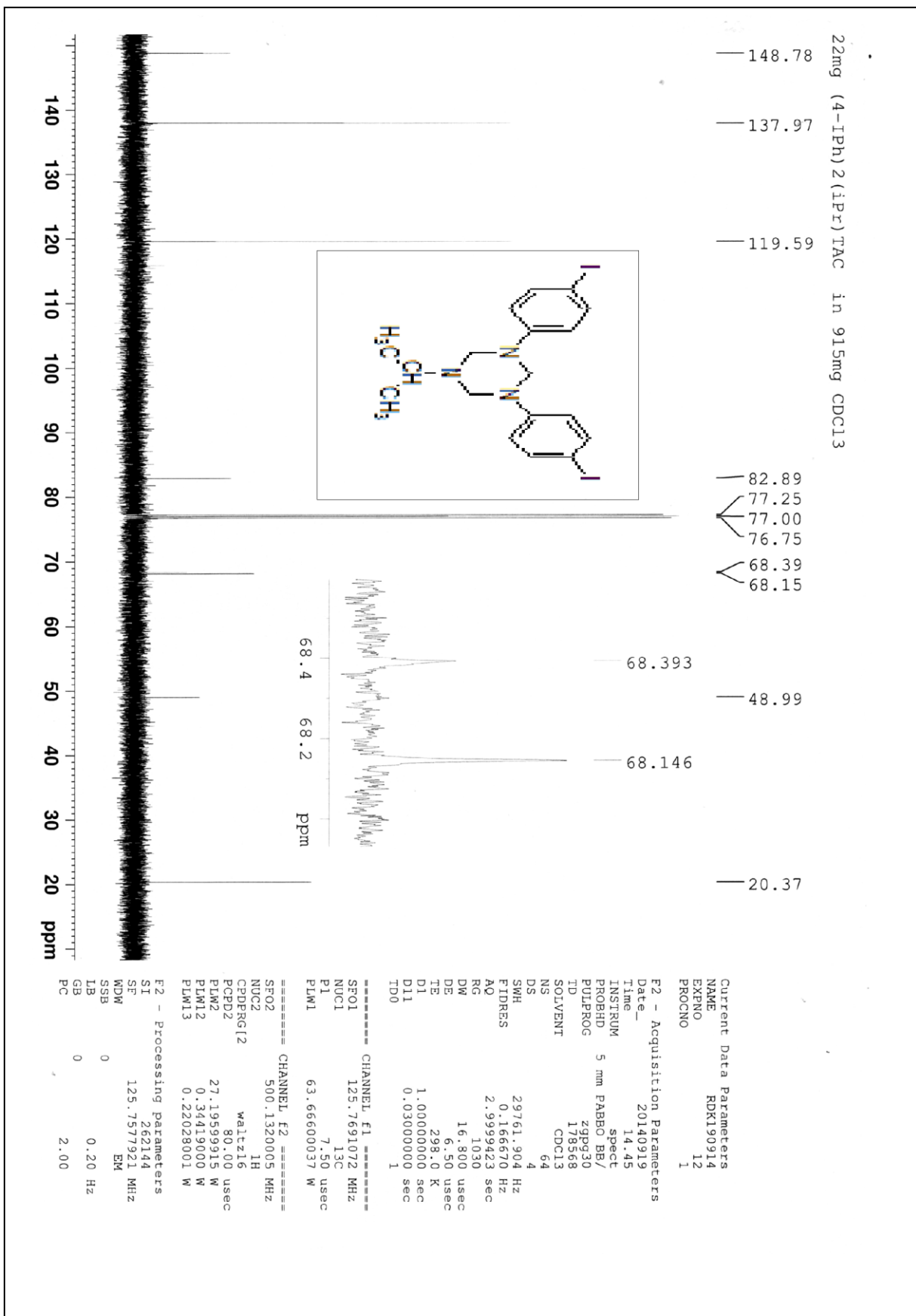


Figure 47 : Spectre RMN ¹³C du (p-I Ph)₂iPrTAC

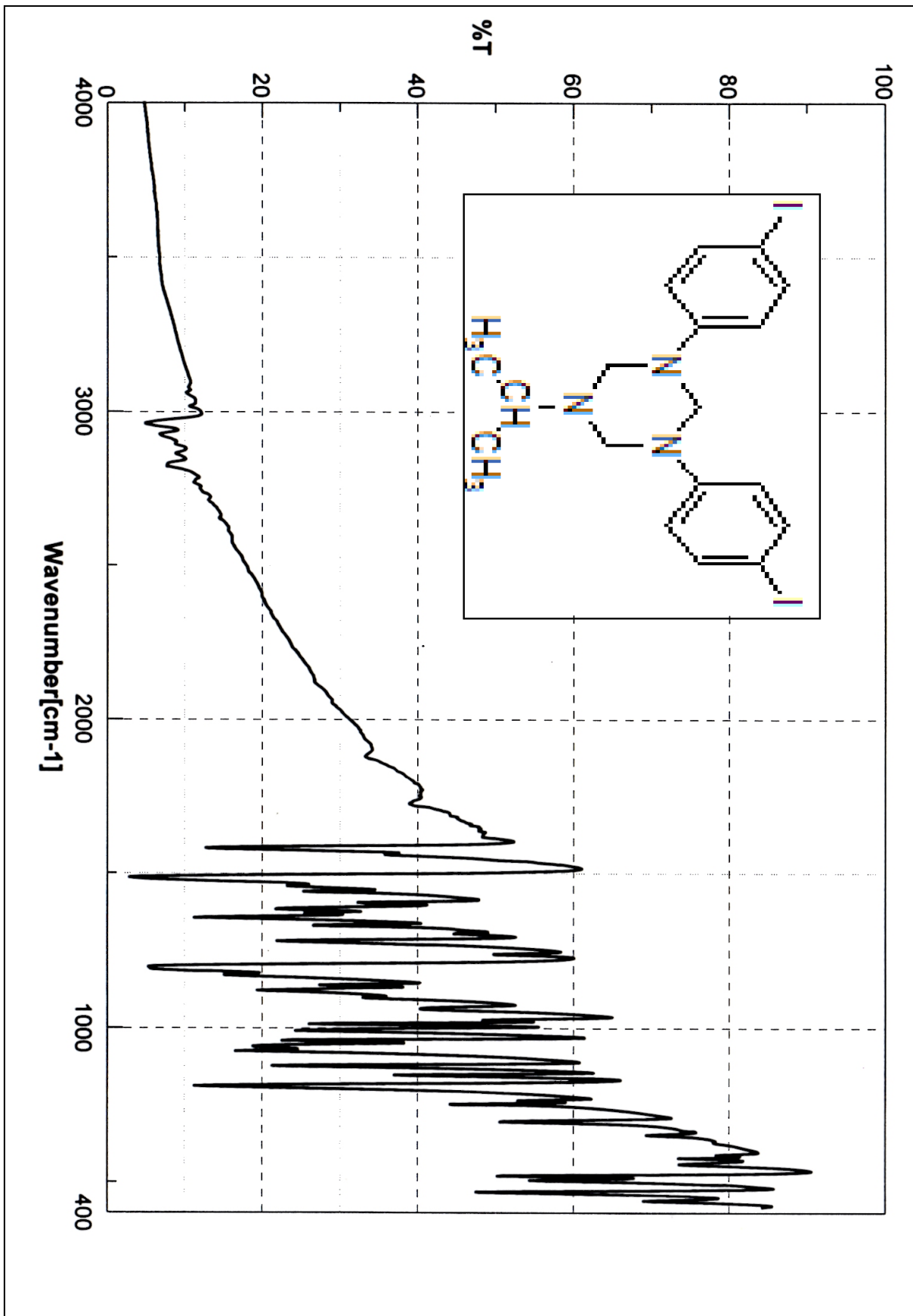


Figure 48 : Spectre IR du (p-Cl Ph)₂iPrTAC

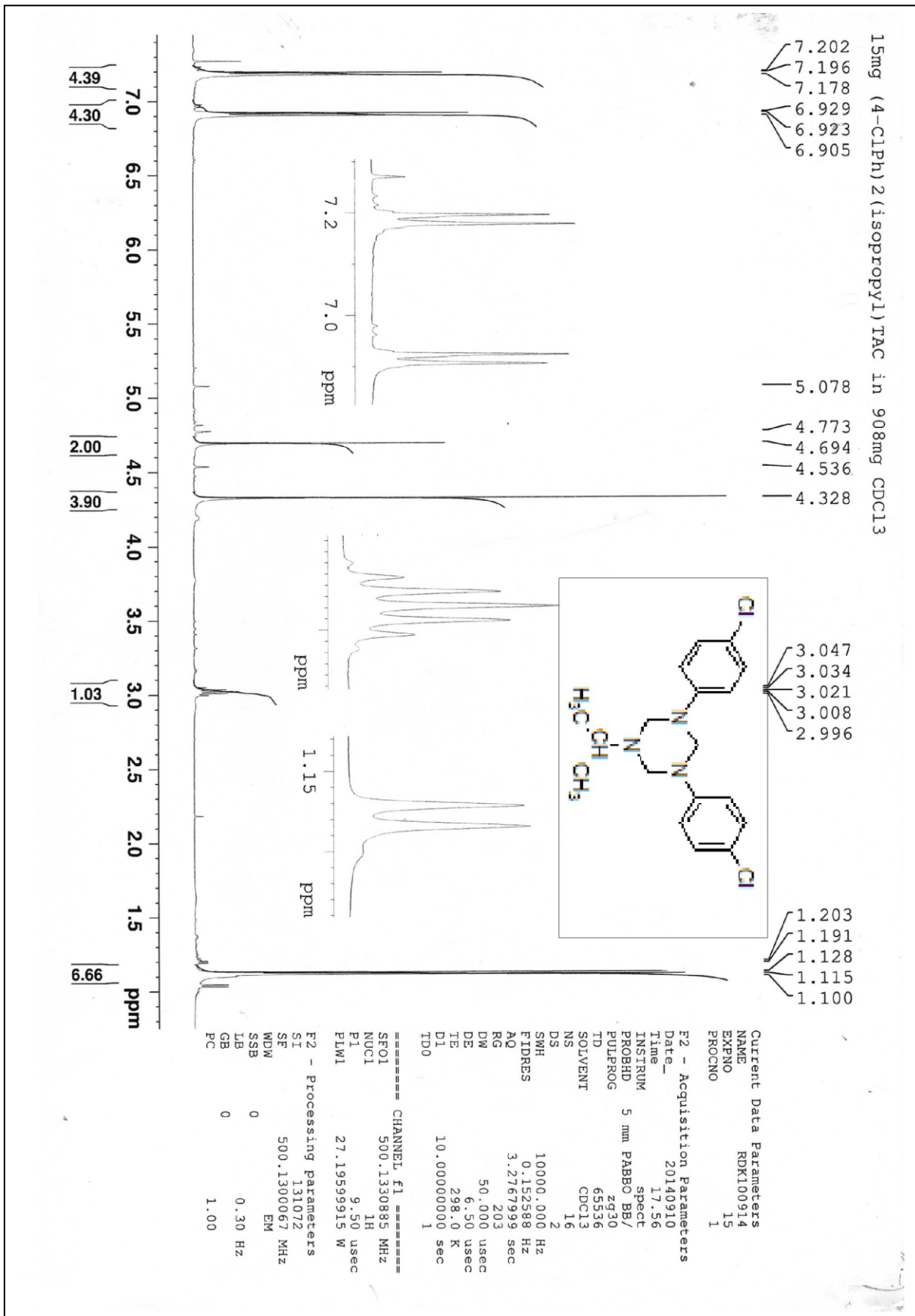


Figure 49 : Spectre RMN ¹H du (p-Cl Ph)₂iPrTAC

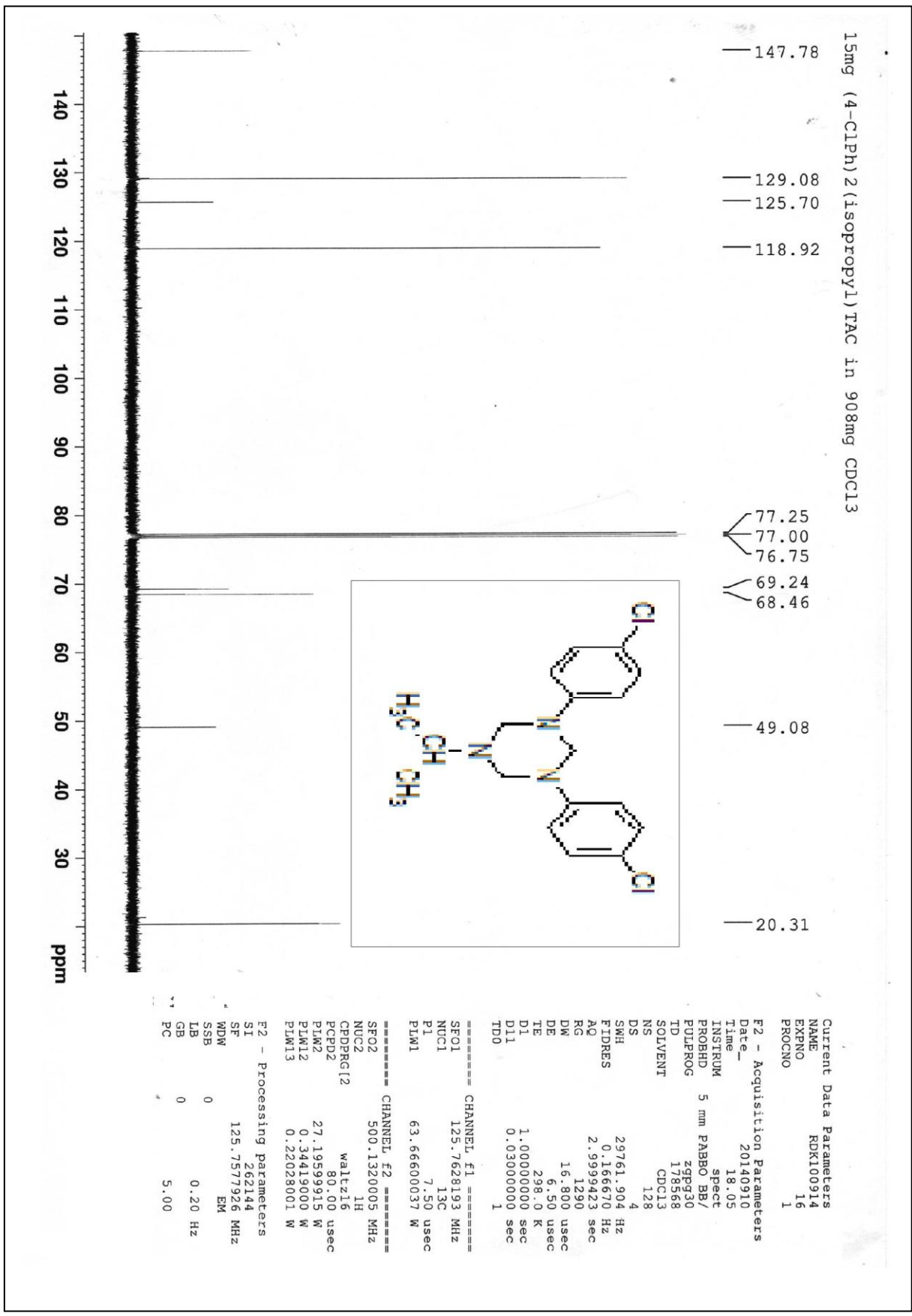


Figure 50 : Spectre RMN ¹³C du (p-Cl Ph)₂iPrTAC

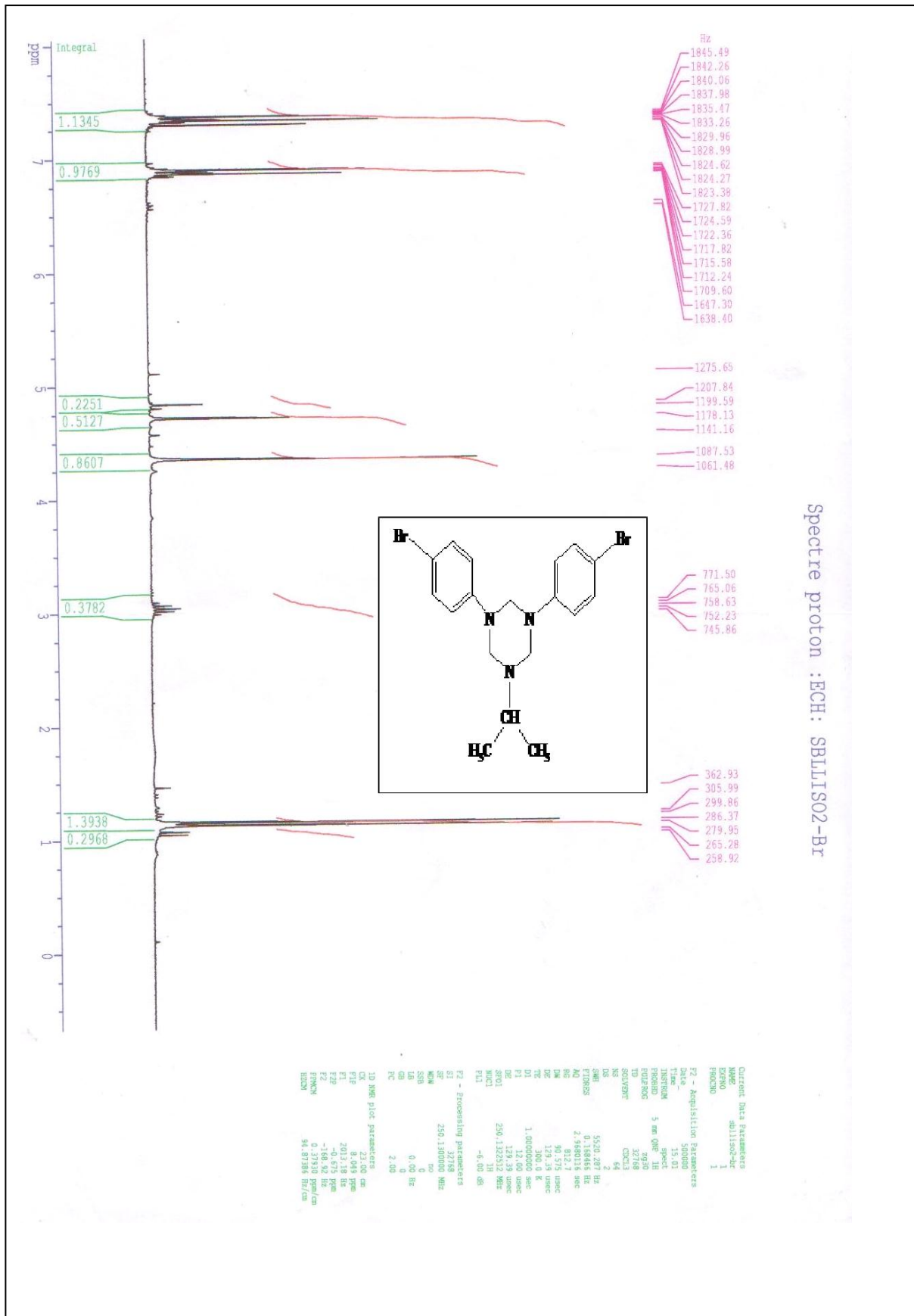
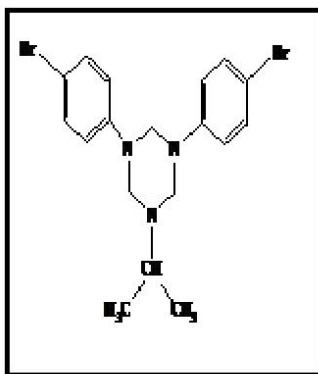
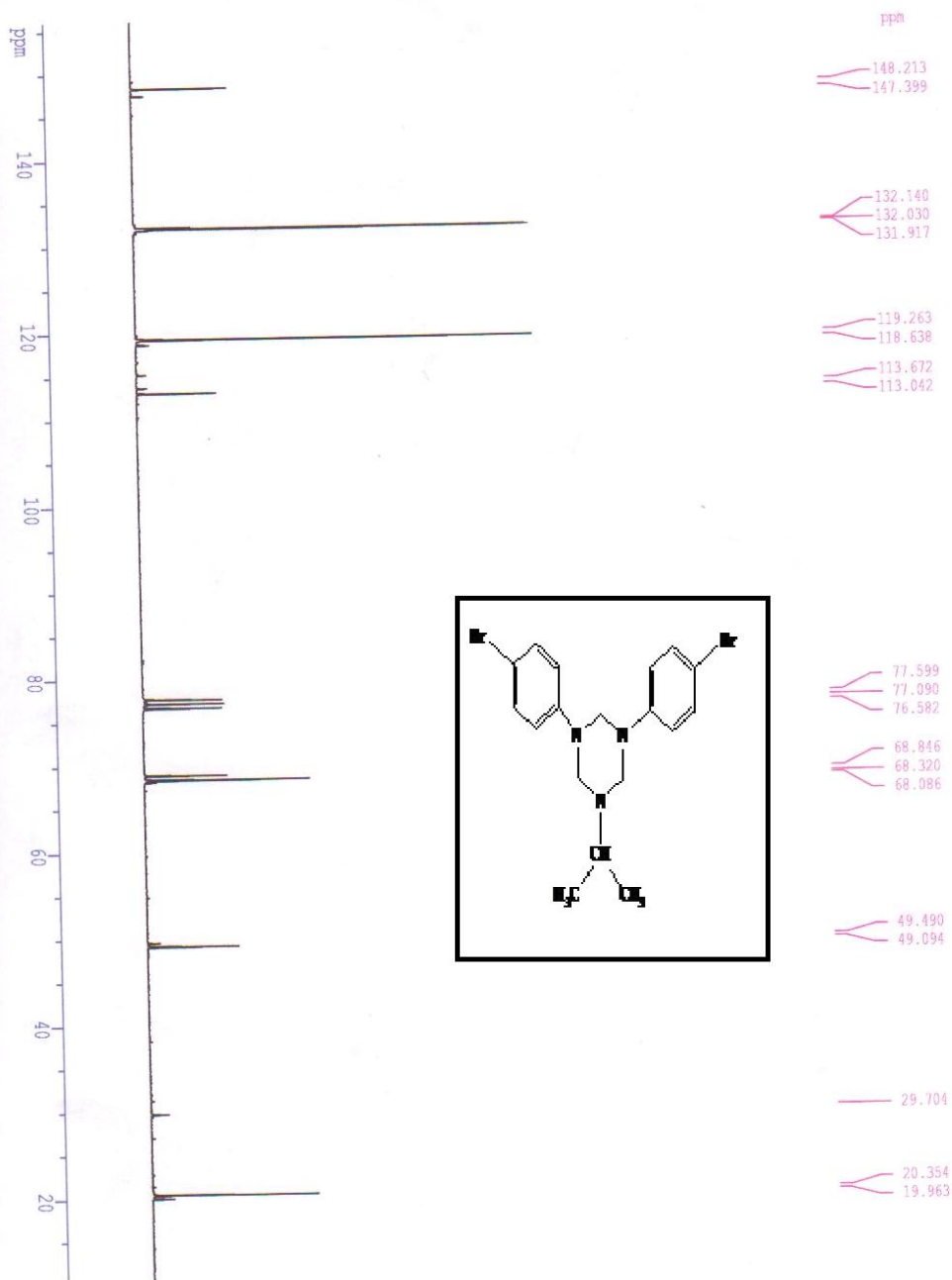


Figure 51 : Spectre RMN ¹H du (p-BrPh)₂iPrTAC

Spectre Carbone:13ECH:SBLLISQ2-Br

Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine



Current Data Parameters
NAME sbllisq2-br
EXENO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 5000000
Time 6.15
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 20000
DS 2
SFO1 16339.869 Hz
FIDRES 0.24927 Hz
AQ 2.0054517 sec
RG 11585.2
TM 30.600 usec
TE 43.71 usec
TR 100.0 K
D1 0.0300000 sec
d11 13.00 dB
d12 waitz16
CDDPRG2 100.00 usec
PCP2 250.1315008 MHz
SFO2 1H
NUC2 120.00 dB
E2 1.0000000 sec
D1 1.00 usec
P1 43.71 usec
SFO1 62.902614 MHz
NUC1 13C
P11 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 63536
SF 62.895412 MHz
WDM 0
EM 0
SSB 1.00 Hz
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 155.911 ppm
F1 9806.08 Hz
F2P 10.534 ppm
F2 662.53 Hz
FREQW 6.60807 ppm/cm
HZCM 415.61609 Hz/cm

Figure 52 : Spectre RMN ¹³C du (p-BrPh)₂iPrTAC

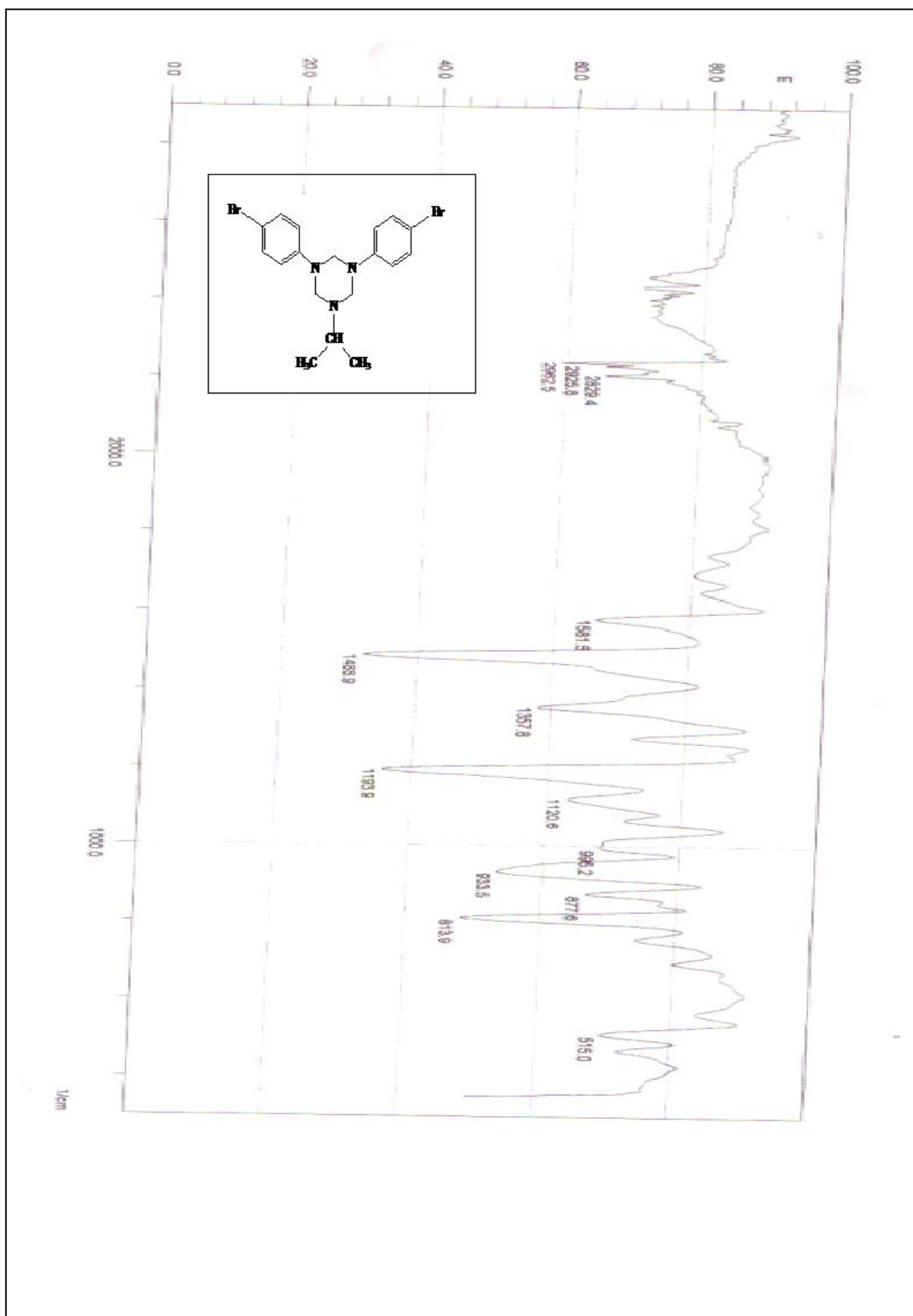


Figure 53 : Spectre IR du (p-BrPh)₂iPrTAC

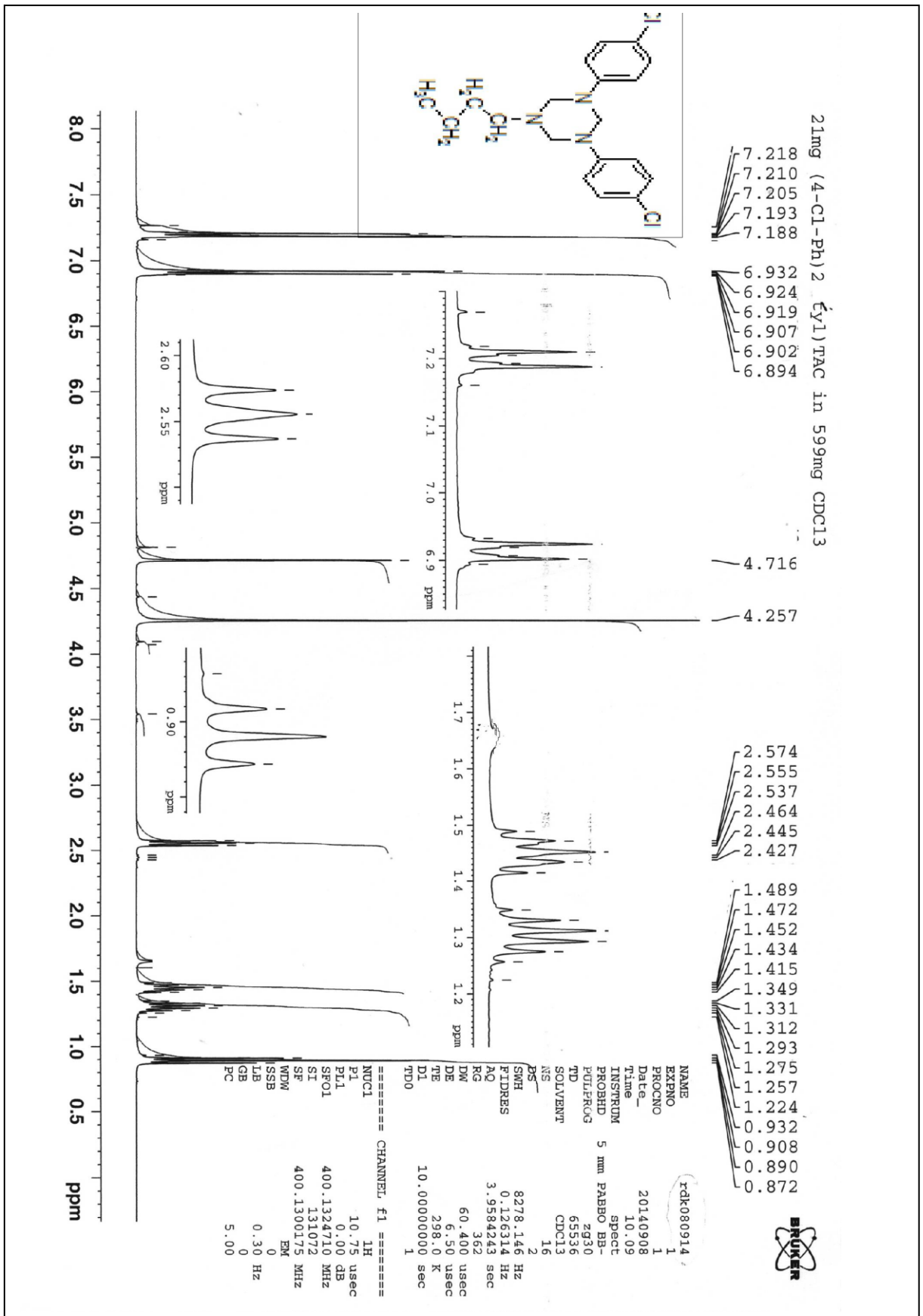


Figure 54 : Spectre RMN ¹H du (p-ClPh)₂BuTAC

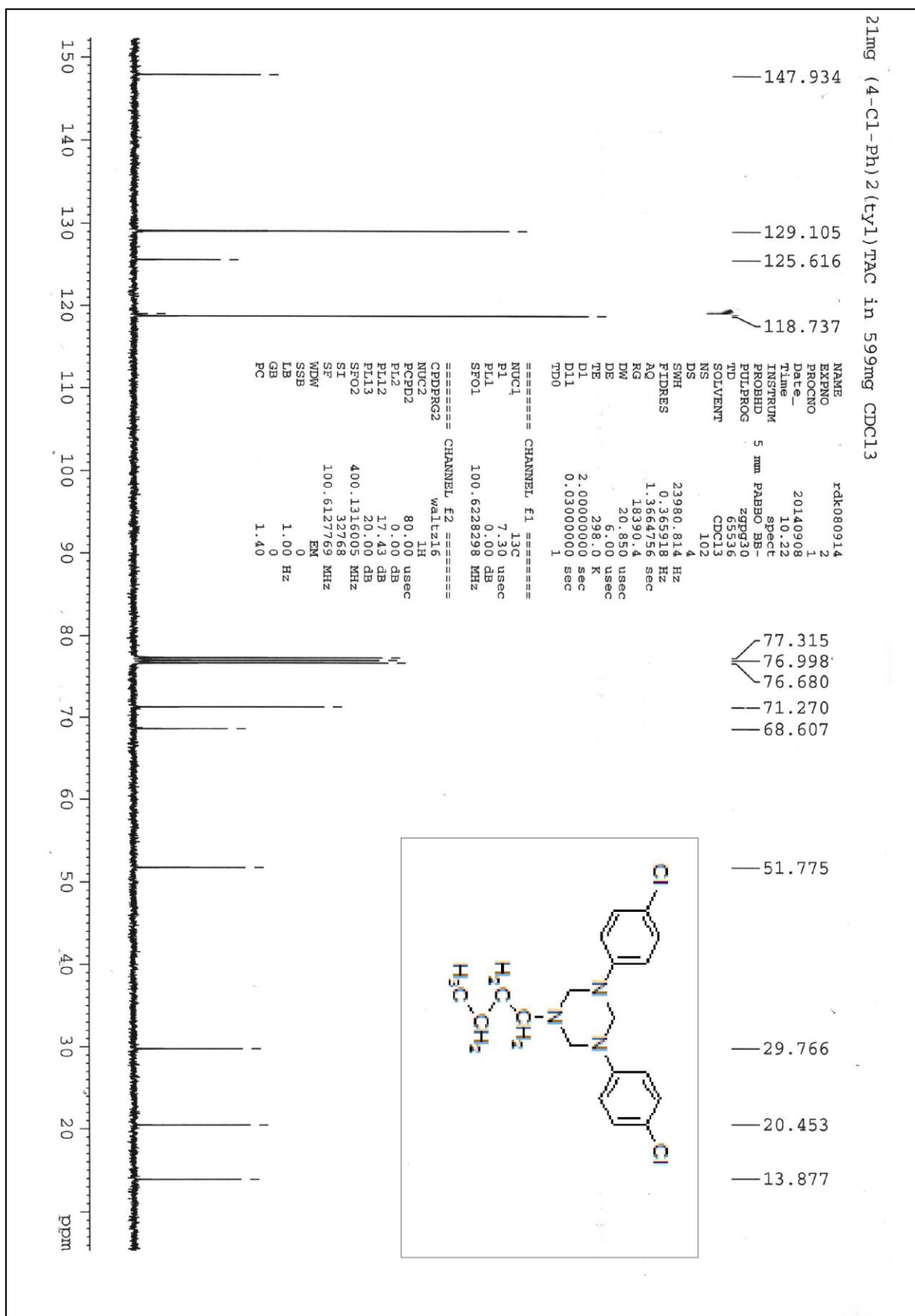


Figure 55 : Spectre RMN ¹³C du (p-ClPh)₂BuTAC

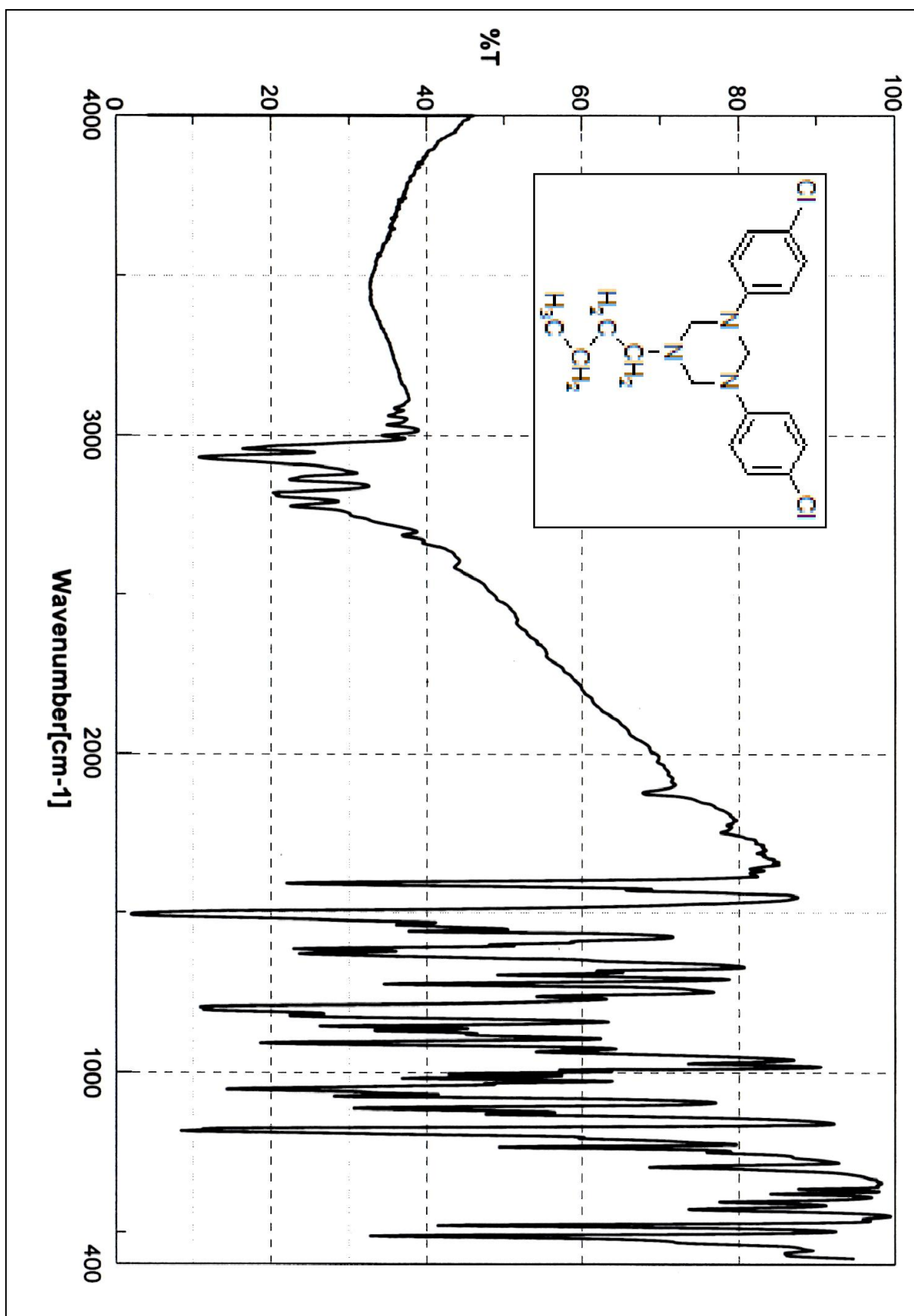


Figure 56: Spectre IR du (p-ClPh)₂BuTAC

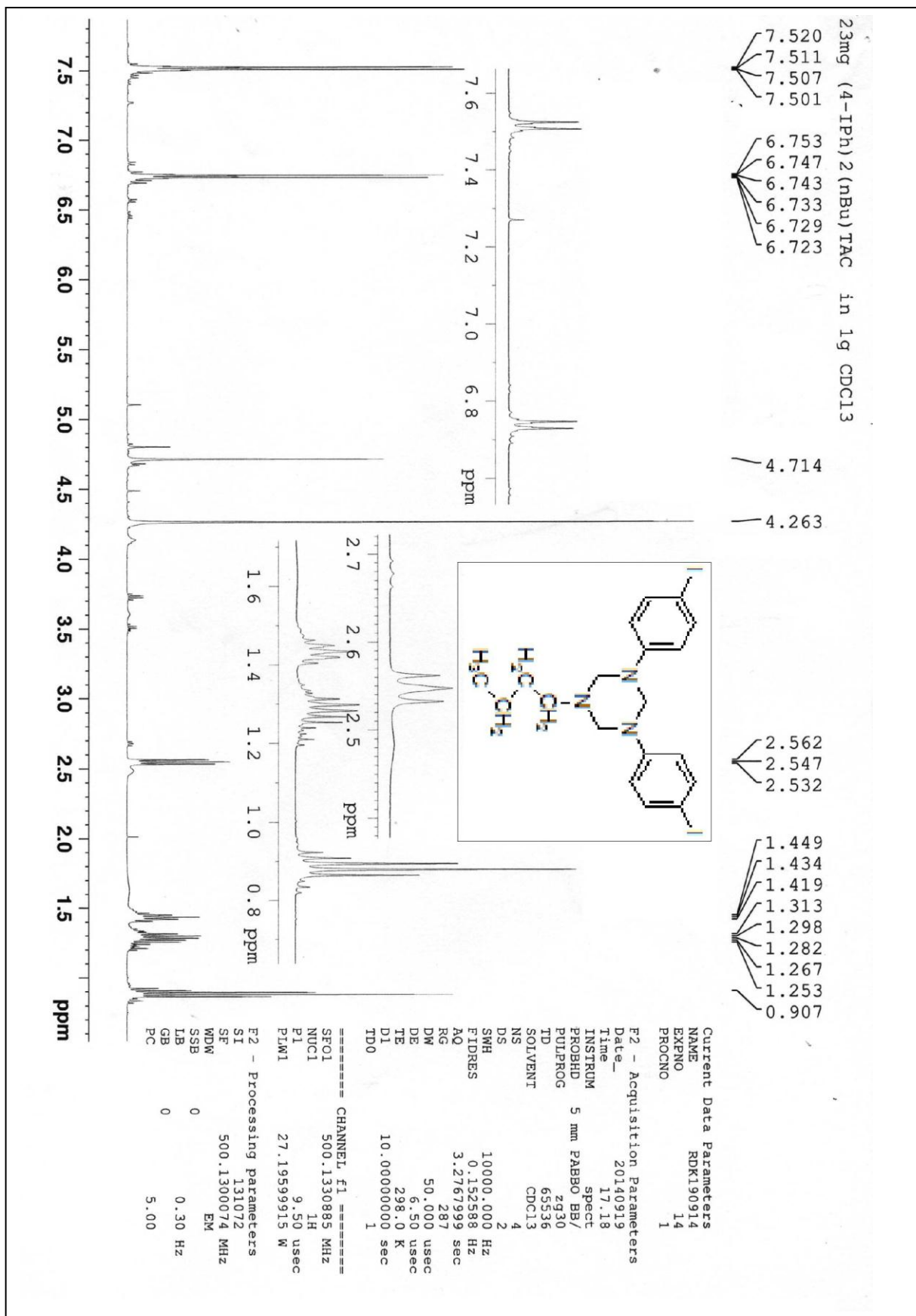


Figure 57: Spectre RMN ¹H du (p-IPh)₂BuTAC

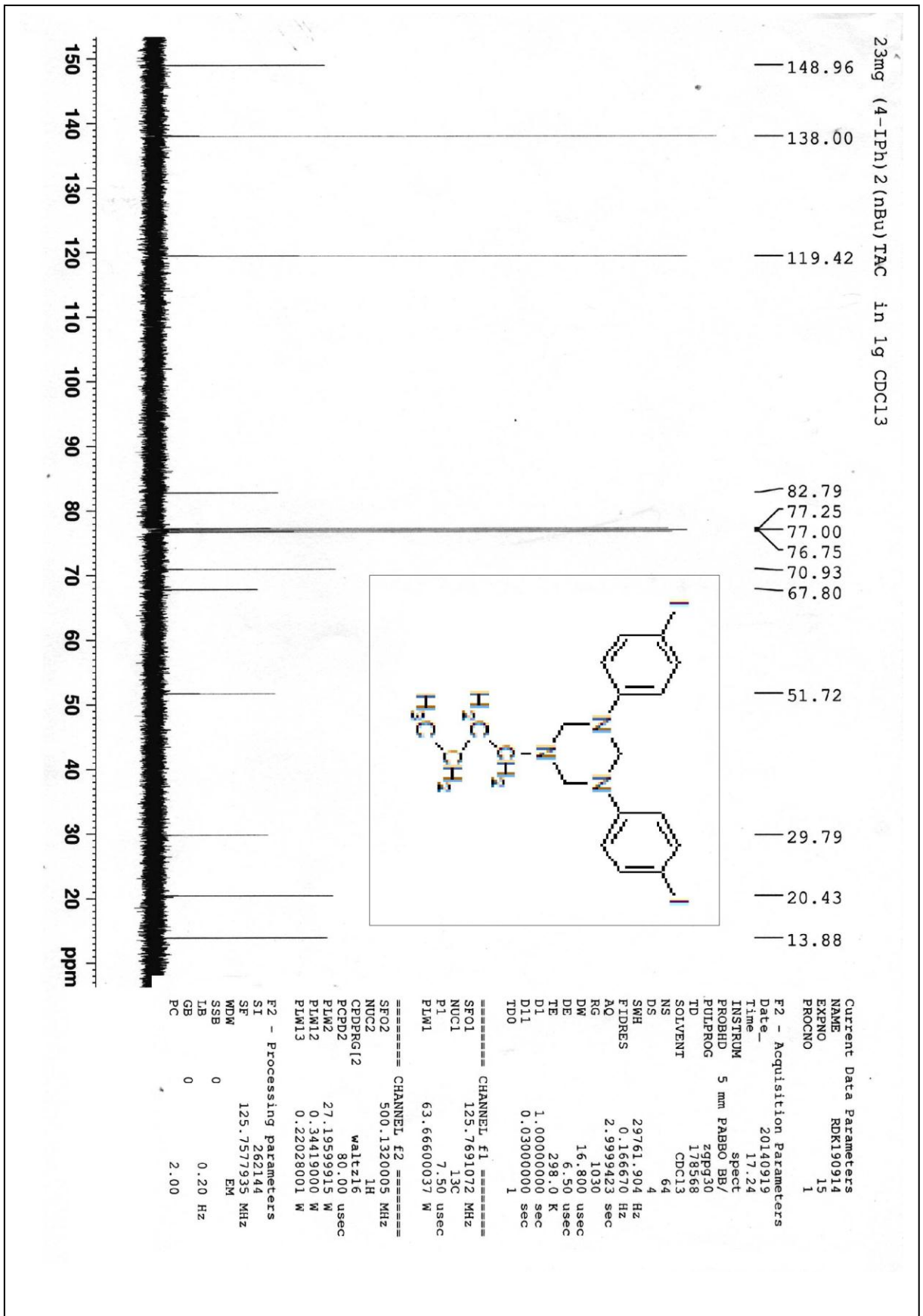


Figure 58 : Spectre RMN ¹³ C du (p-IPh)₂BuTAC

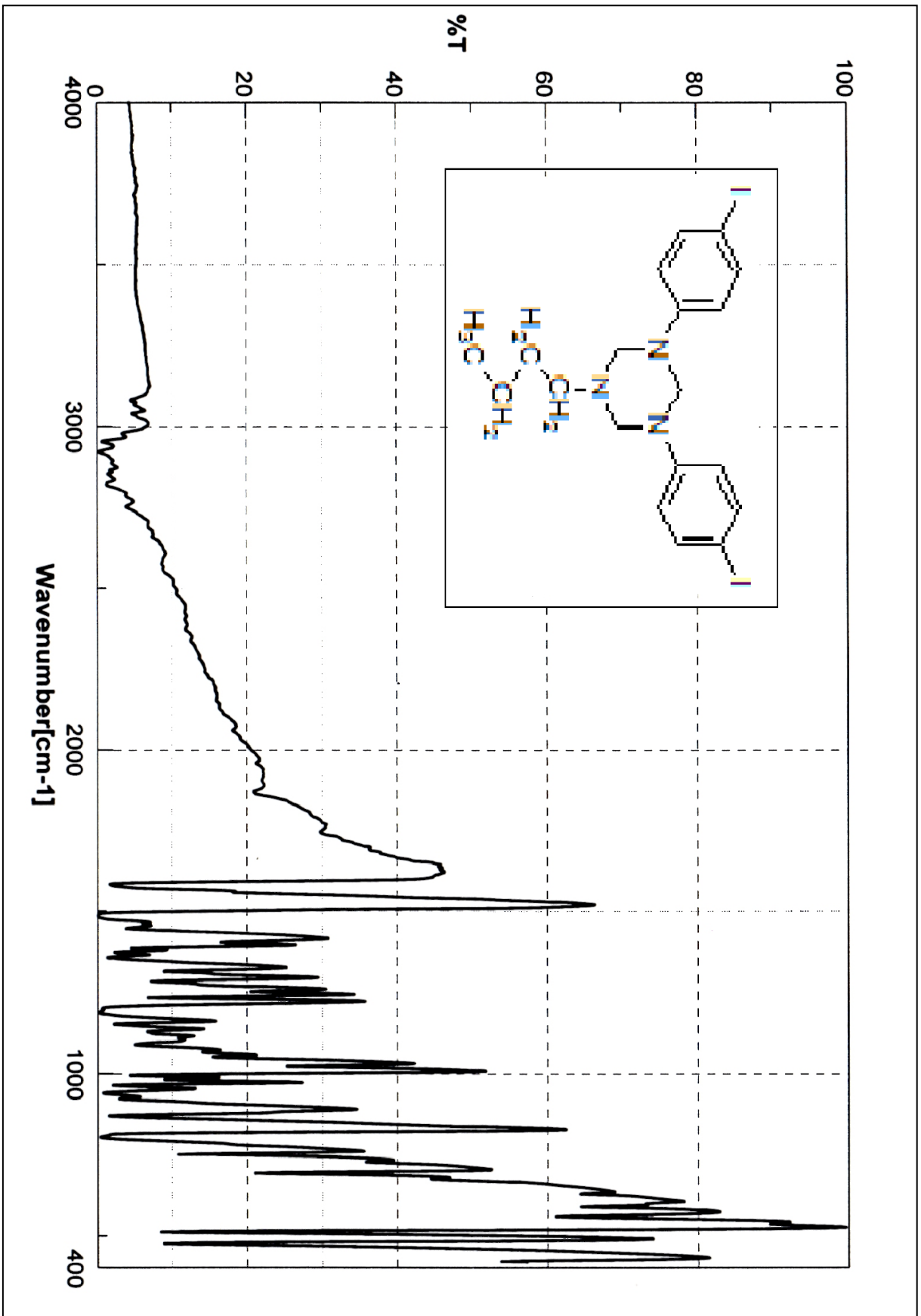


Figure 59 : Spectre IR du (p-IPh)₂BuTAC

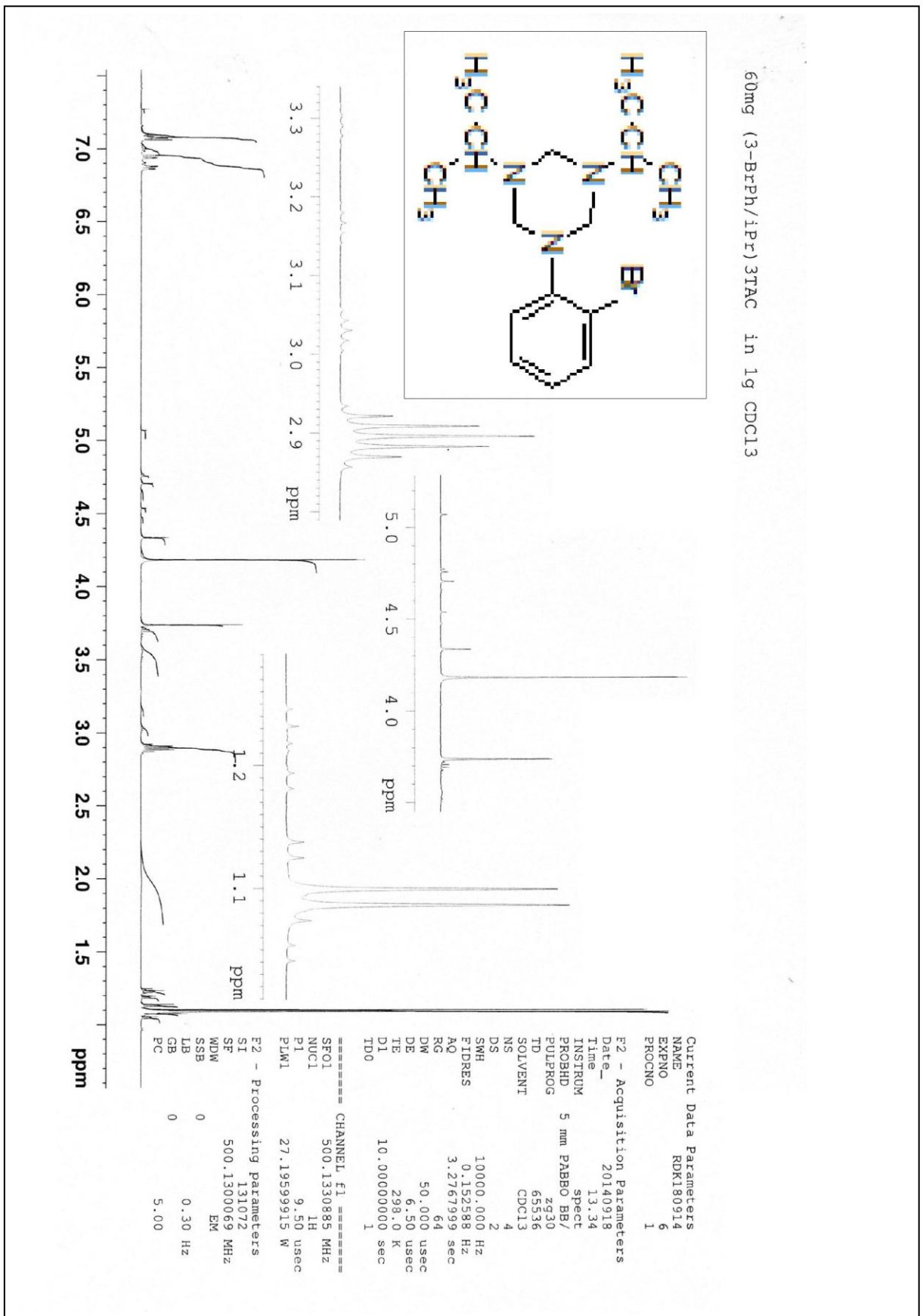


Figure 60 : Spectre RMN ¹H du (0-BrPh)(iPr)₂TAC

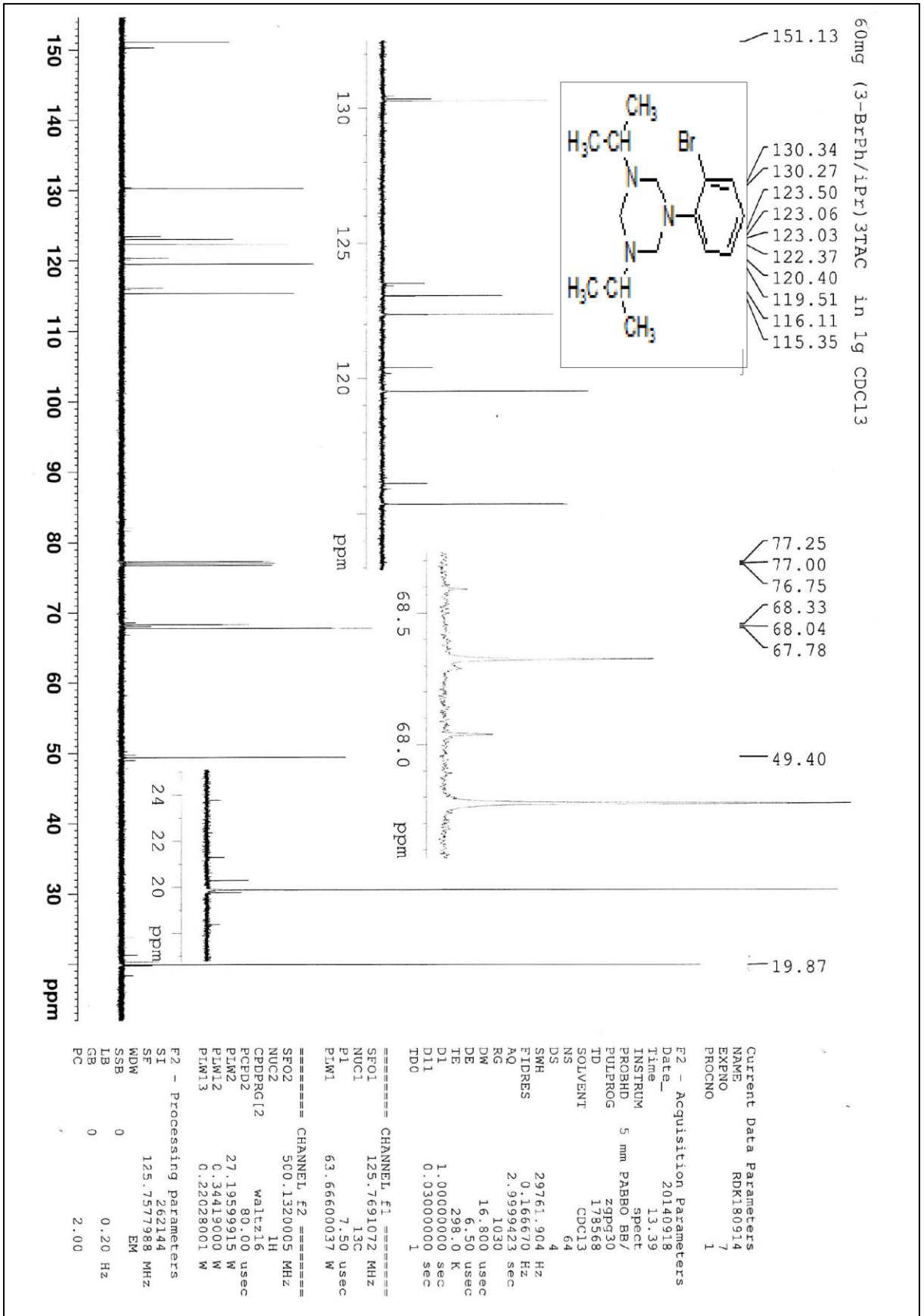
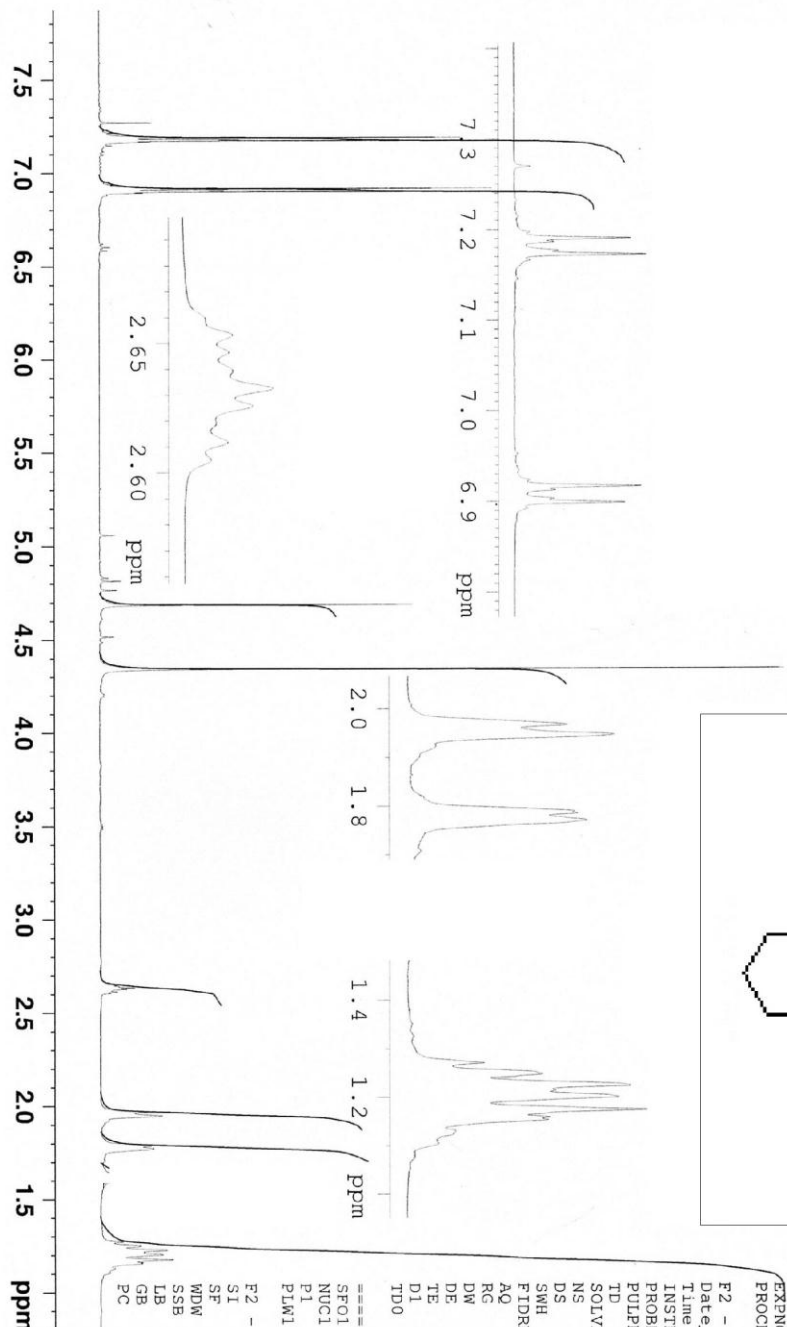
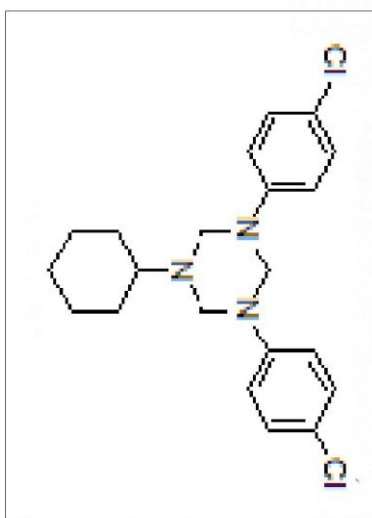


Figure 61 : Spectre RMN ¹³C du (3-BrPh)(iPr)₂TAC

27mg (4ClPh)2(cyclohexyl)TAC in 920mg CDCl3



```

Current Data Parameters
NAME          RDK080914
EXPNO        6
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20140908
Time         16.07
INSTRUM     spect
PROBHD      5 mm PABBO BB/
PULPROG     zg30
TD          65536
SOLVENT     CDCl3
NS          16
DS          2
SMH         10000.000 Hz
FIDRES      0.152588 Hz
AQ          3.2767999 sec
RG          181
DW          50.000 usec
DE          6.50 usec
TE          298.0 K
D1          10.000000000 sec
TD0         1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1        500.1330885 MHz
NUC1        1H
P1          9.50 usec
PLM1       27.19599915 W

F2 - Processing parameters
SI          131072
SF          500.1300065 MHz
WDW         EM
SSB         0
LB          0.30 Hz
GB          0
PC          1.00
  
```

Figure 62 : Spectre RMN ¹H du (p-ClPh)₂CyTAC

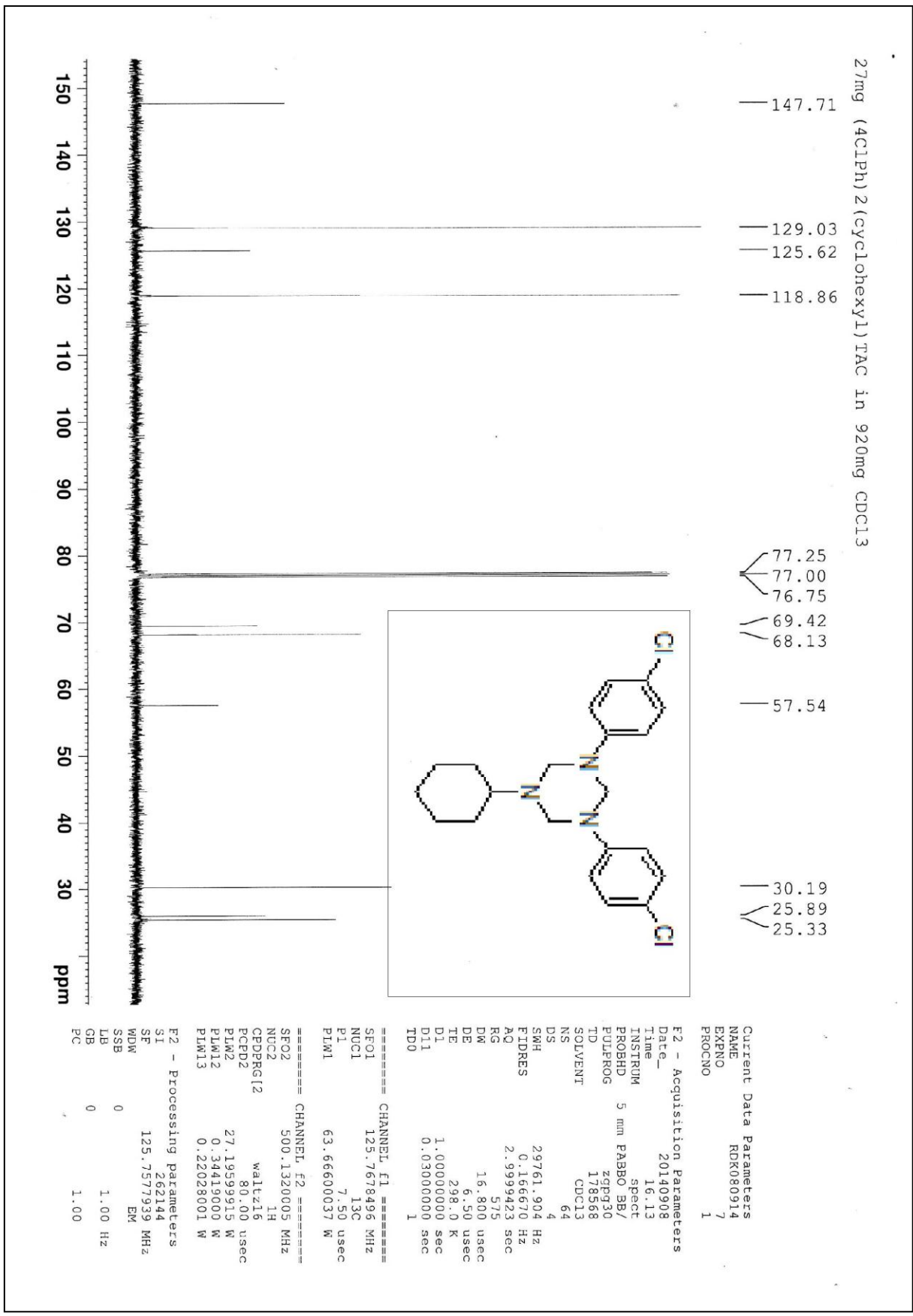


Figure 63 : Spectre RMN ¹³C du (p-ClPh)₂CyTAC

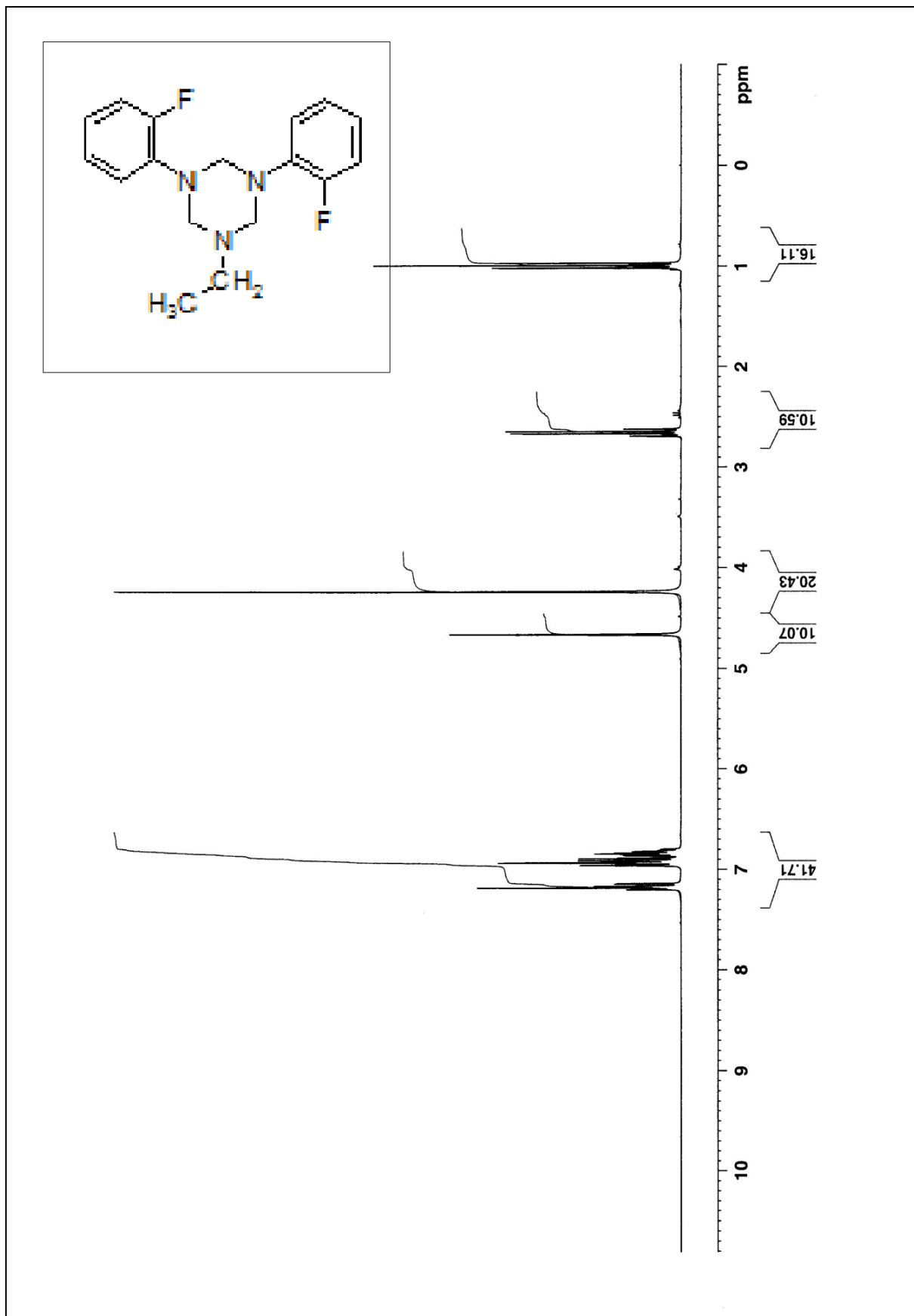


Figure 64 : Spectre RMN ¹H du (*o*-FPh)₂EtTAC

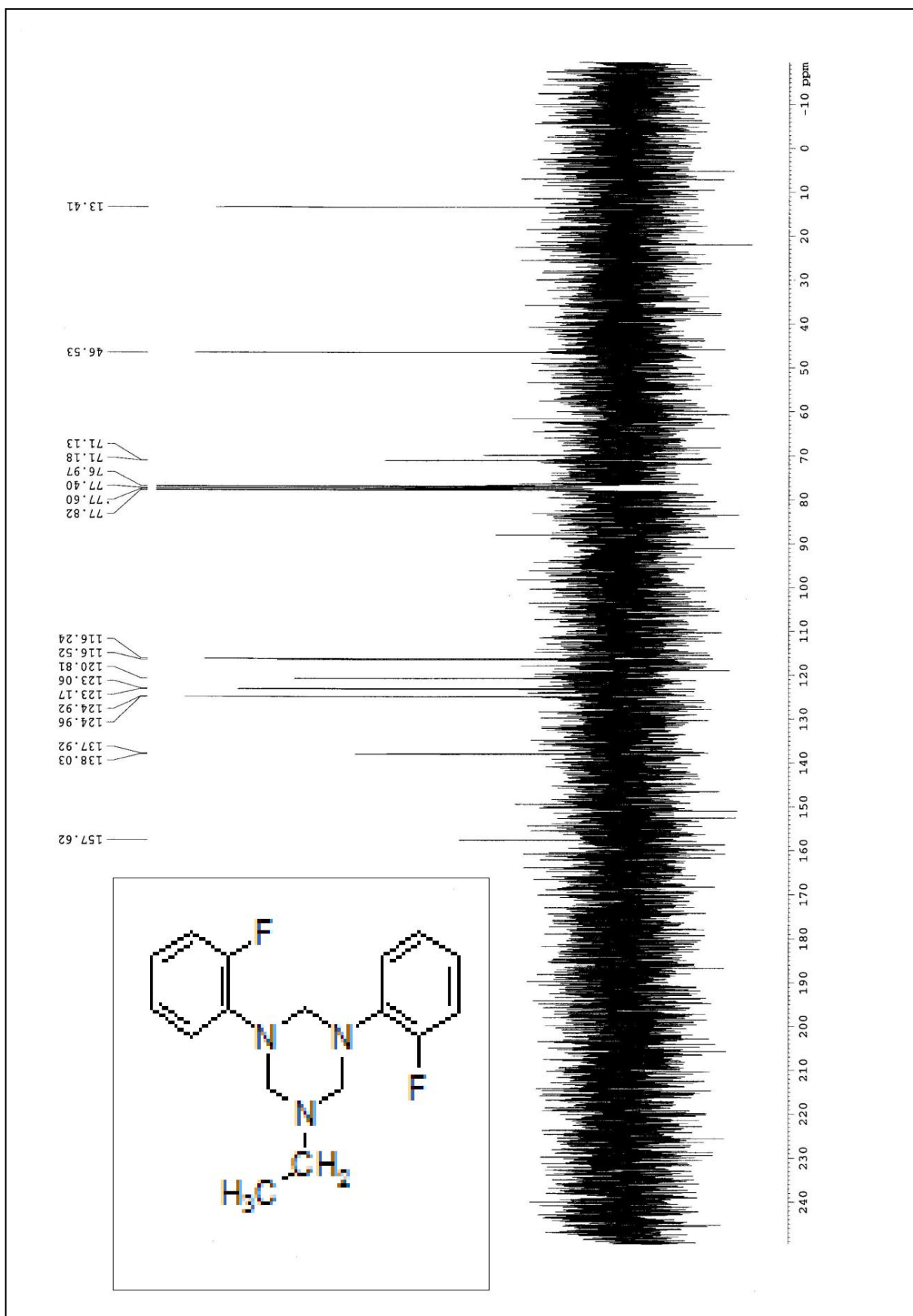


Figure 65 : Spectre RMN ^{13}C du $(o\text{-FPh})_2\text{EtTAC}$

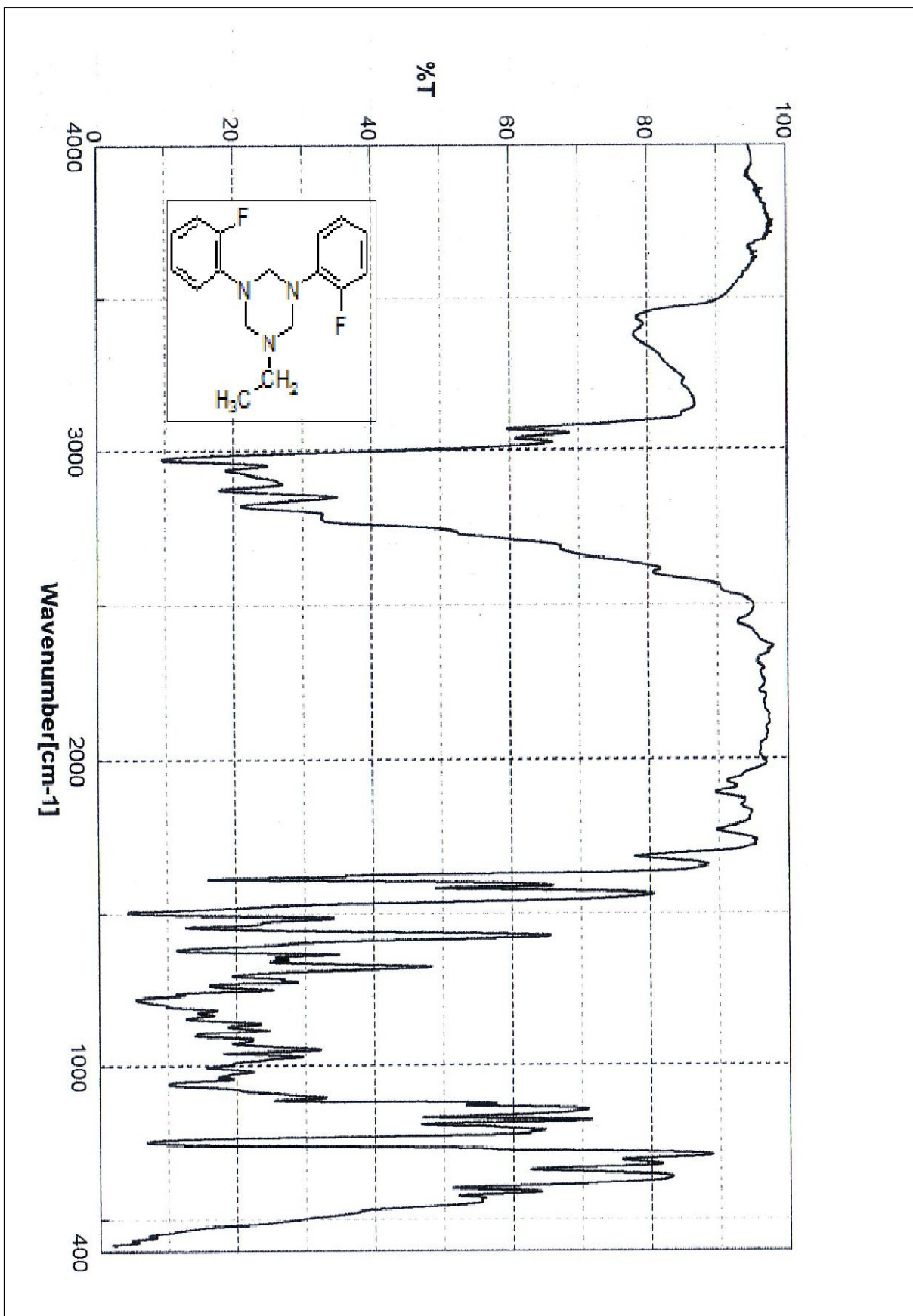


Figure 66 : Spectre IR du $(o\text{-FPh})_2\text{EtTAC}$

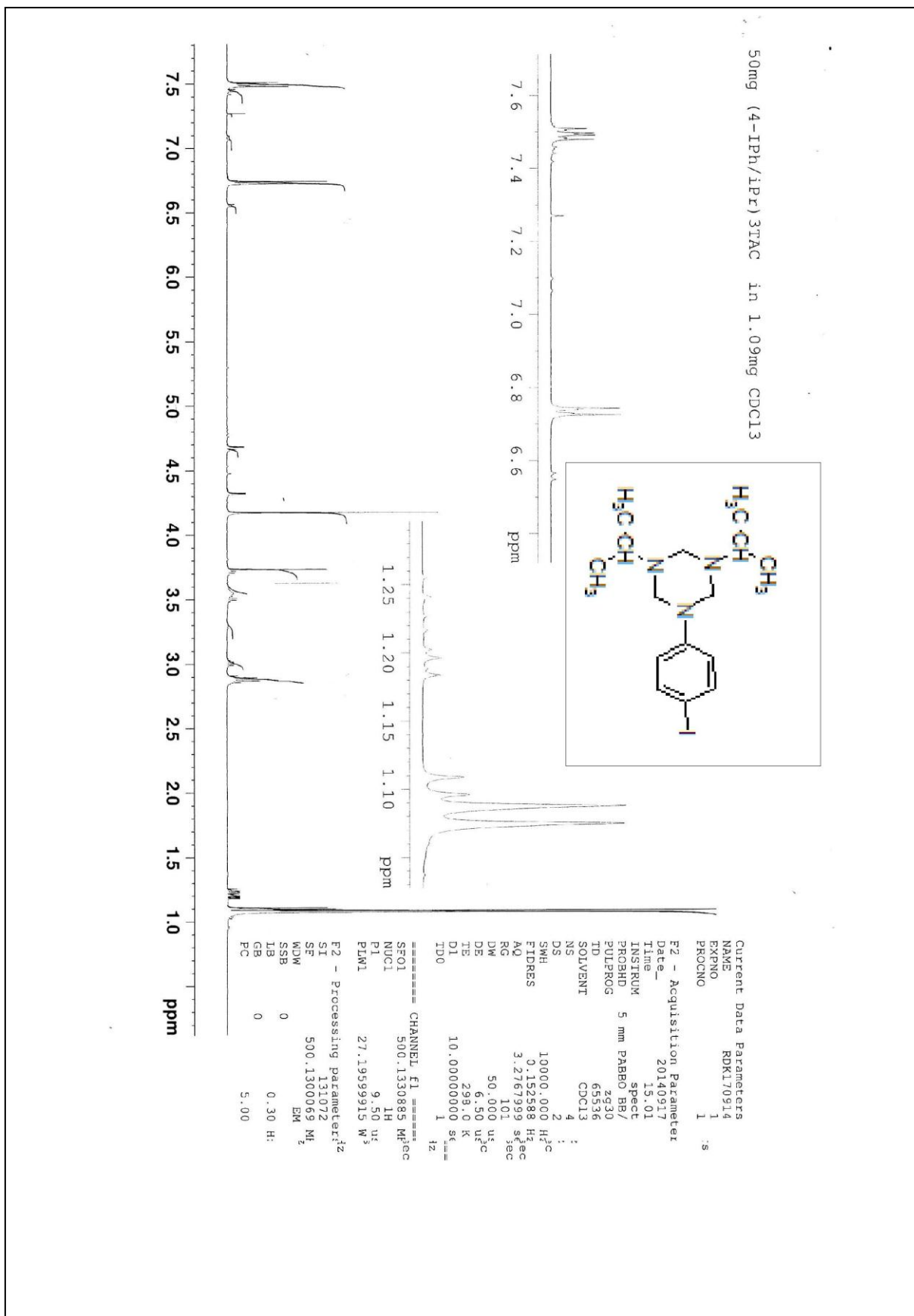
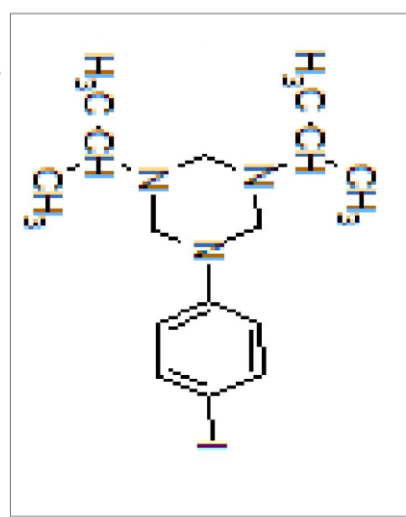
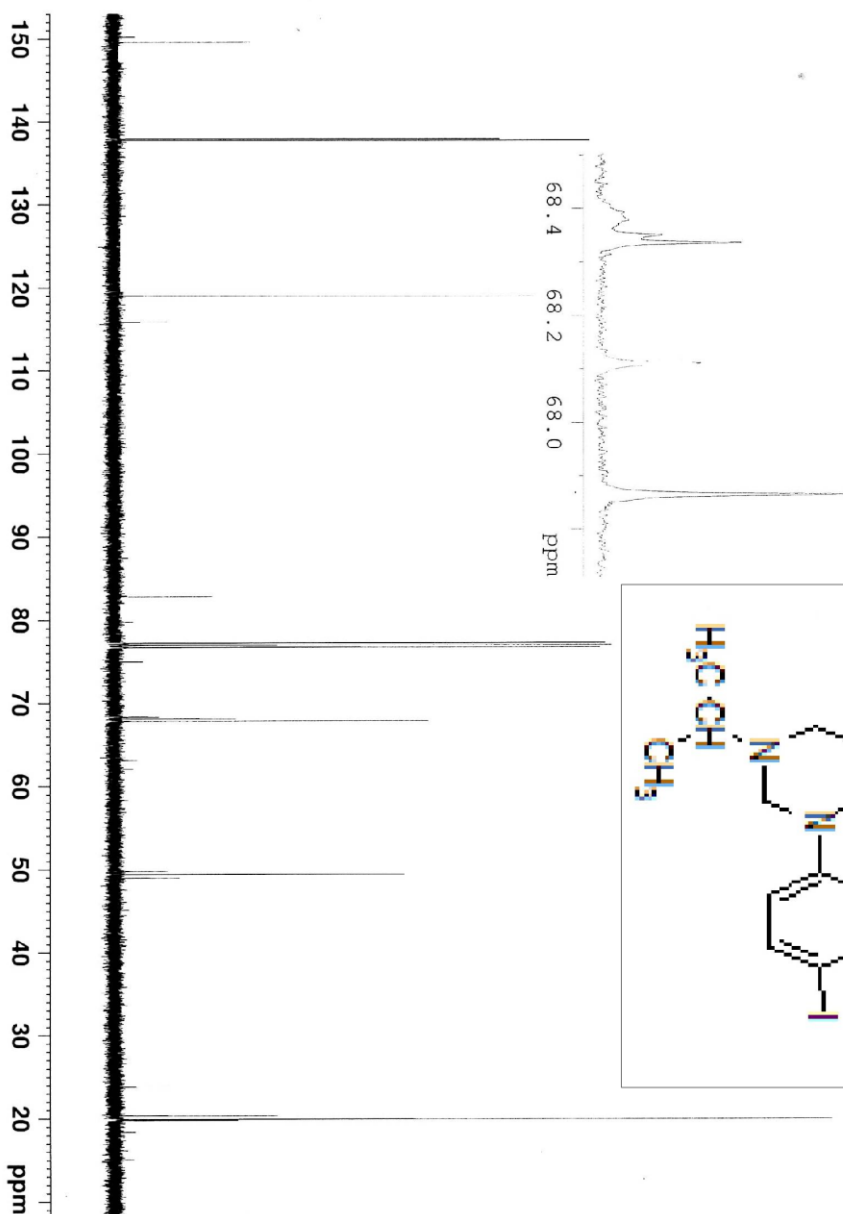


Figure 67 : Spectre RMN ¹H du (p-IPh)(iPr)₂TAC

50mg (4-IPh)(iPr)₂TAC in 1.09mg CDCl₃



```

Current Data Parameters
NAME          RDK170914
EXPNO        2
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20140917
Time         15.08
INSTRUM     spect
PROBHD      5 mm PABBO BB/
PULPROG     zgpg30
TD          178568
SOLVENT     CDCl3
NS          96
DS          4
SWH         29761.904 Hz
FIDRES     0.166670 Hz
AQ         2.9999423 sec
RG         573
DW         16.800 usec
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D1         1.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL F1 =====
SFO1       125.7628193 MHz
NUC1       13C
P1         7.50 usec
PLW1      63.66660037 W

===== CHANNEL F2 =====
SFO2       500.1320005 MHz
NUC2       1H
P2         80.00 usec
PLW2      27.19599215 W
PLW12     0.34419000 W
PLW13     0.22028001 W

F2 - Processing parameters
SI         262144
SF         125.7577958 MHz
WDW        EM
SSB        0
GB         0
PC         3.00
  
```

Figure 68 : Spectre RMN ¹³C du (p-IPh)(iPr)₂TAC

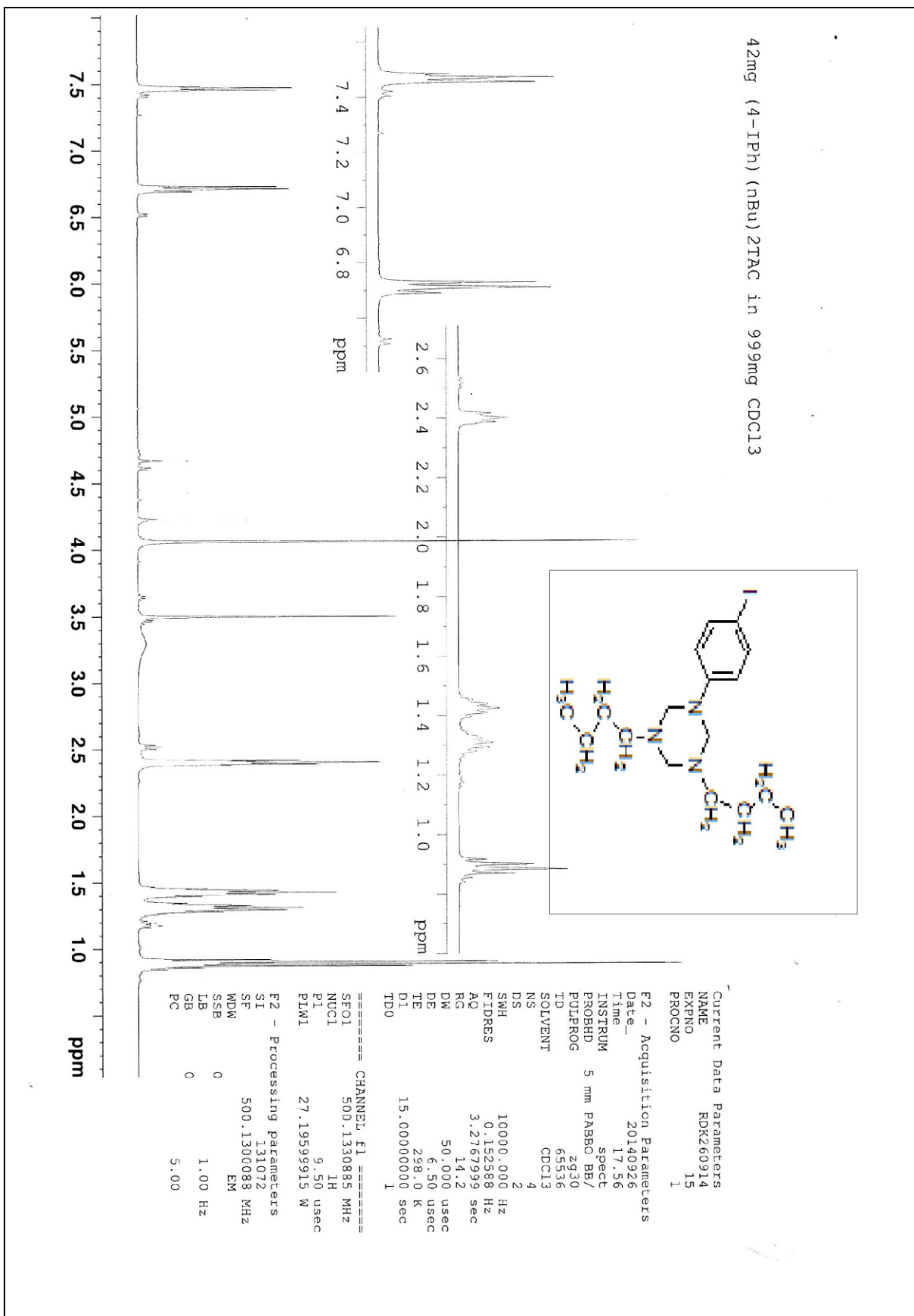


Figure 69 : Spectre RMN ¹H du (p-IPh)(Bu)₂TAC

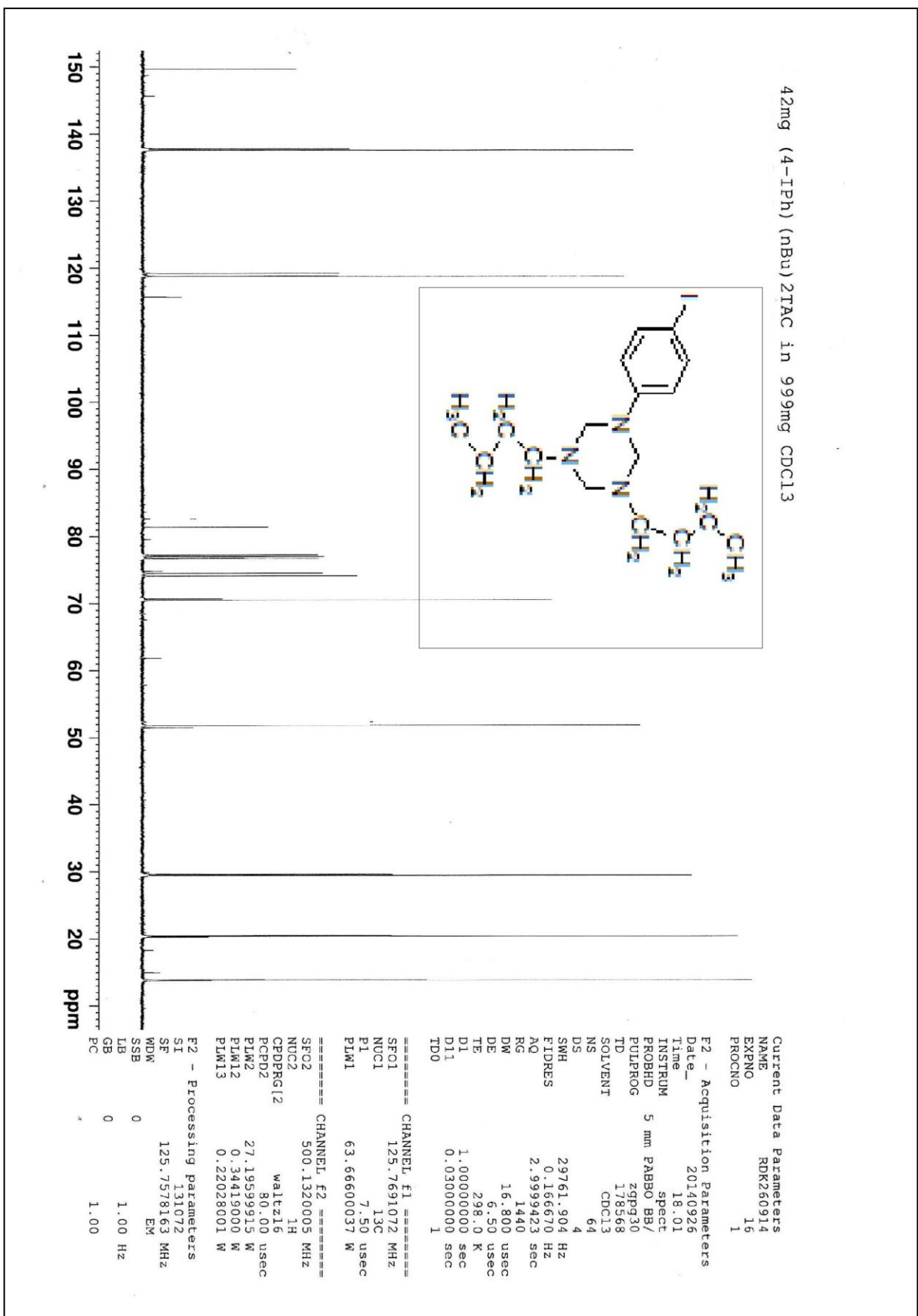
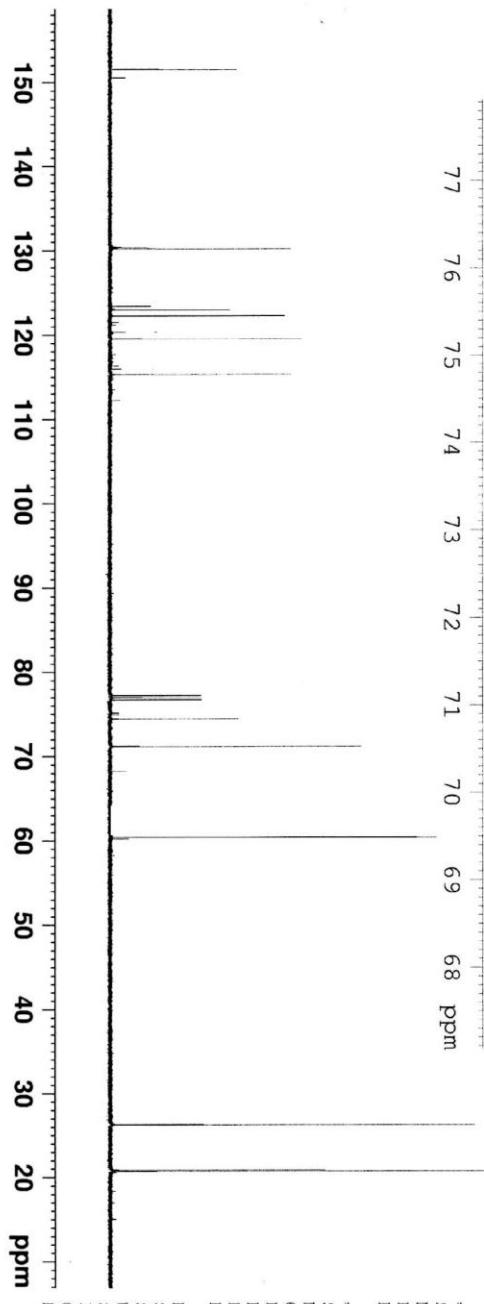
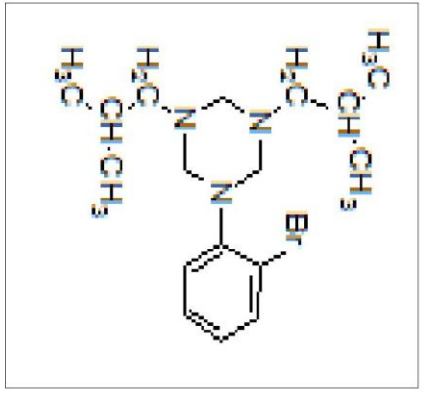


Figure 70 : Spectre RMN ¹³C du (p-IPh)(Bu)₂TAC

45mg (3-BrPh/iBu?) 3TAC in 982mg CDCl3



Current Data Parameters
 NAME RDK180914
 EXPNO 10
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140918
 Time 14.00
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 178568
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 4
 SMH 29761.904 Hz
 FIDRES 0.166670 Hz
 AQ 2.9999423 sec
 RG 1030
 DW 16.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 ID0 1

==== CHANNEL F1 =====
 SFO1 125.7691072 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 63.66600037 W

==== CHANNEL F2 =====
 SFO2 500.1320005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG12 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 27.19599915 W
 PLW12 0.34419000 W
 PLW13 0.22028001 W

F2 - Processing parameters
 SI 262144
 SF 125.7577996 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.20 Hz
 GB 0
 PC 2.00

Figure 72 : Spectre RMN ¹³C du (0-BrPh)(iBu)₂TAC

37mg (4-IPh/iBu)3TAC in 985mg CDCl3

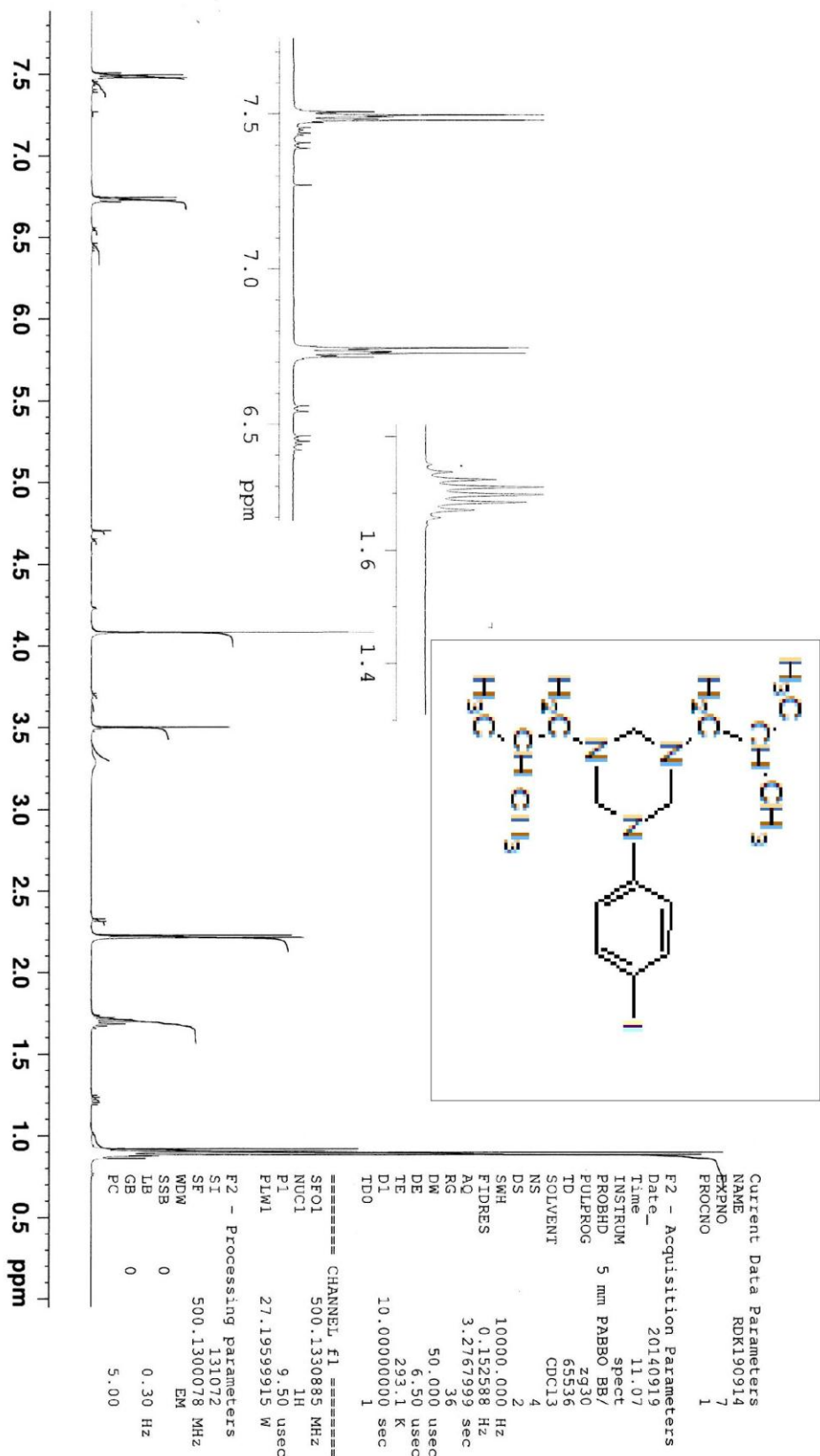
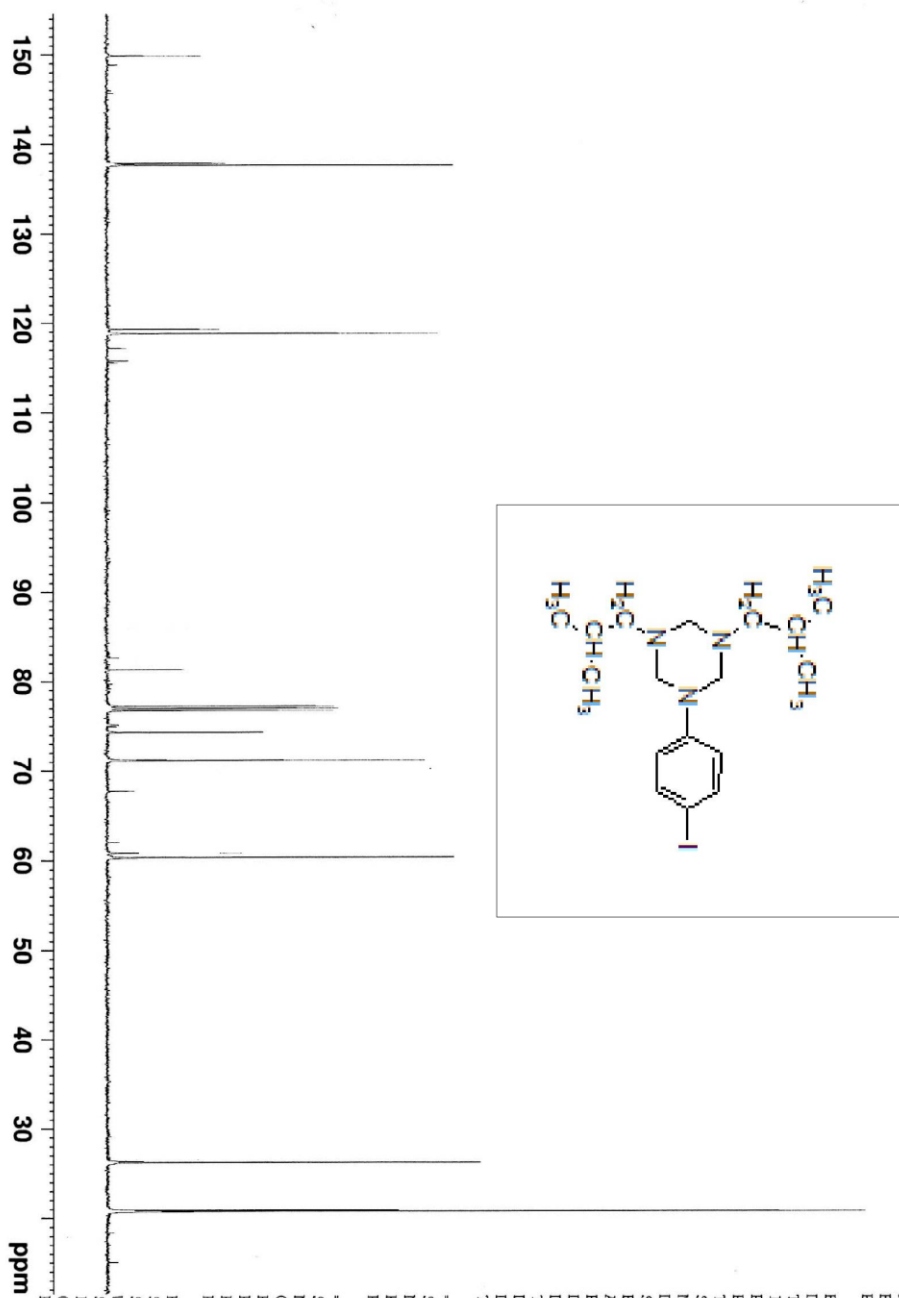


Figure 73 : Spectre RMN ¹H du (0-IPh)(iBu)₂TAC

37mg (4-IPh/iBu) 3TAC in 985mg CDCl3



Current Data Parameters
 NAME RDK190914
 EXPNO 8
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140919
 Time 12.07
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 178568
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 4
 SWH 29761.904 Hz
 FIDRES 0.166670 Hz
 AQ 2.9999423 sec
 RG 812
 DW 16.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.0 K
 D1 1.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 125.7691072 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 63.66600037 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 500.1320005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG12 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 27.19599915 W
 PLW12 0.34419000 W
 PLW13 0.22028001 W

F2 - Processing parameters
 S1 262144
 SF 125.7578061 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 2.00 Hz
 GB 0
 PC 2.00

Figure 74 : Spectre RMN ¹³C du (0-IPh)(iBu)₂TAC

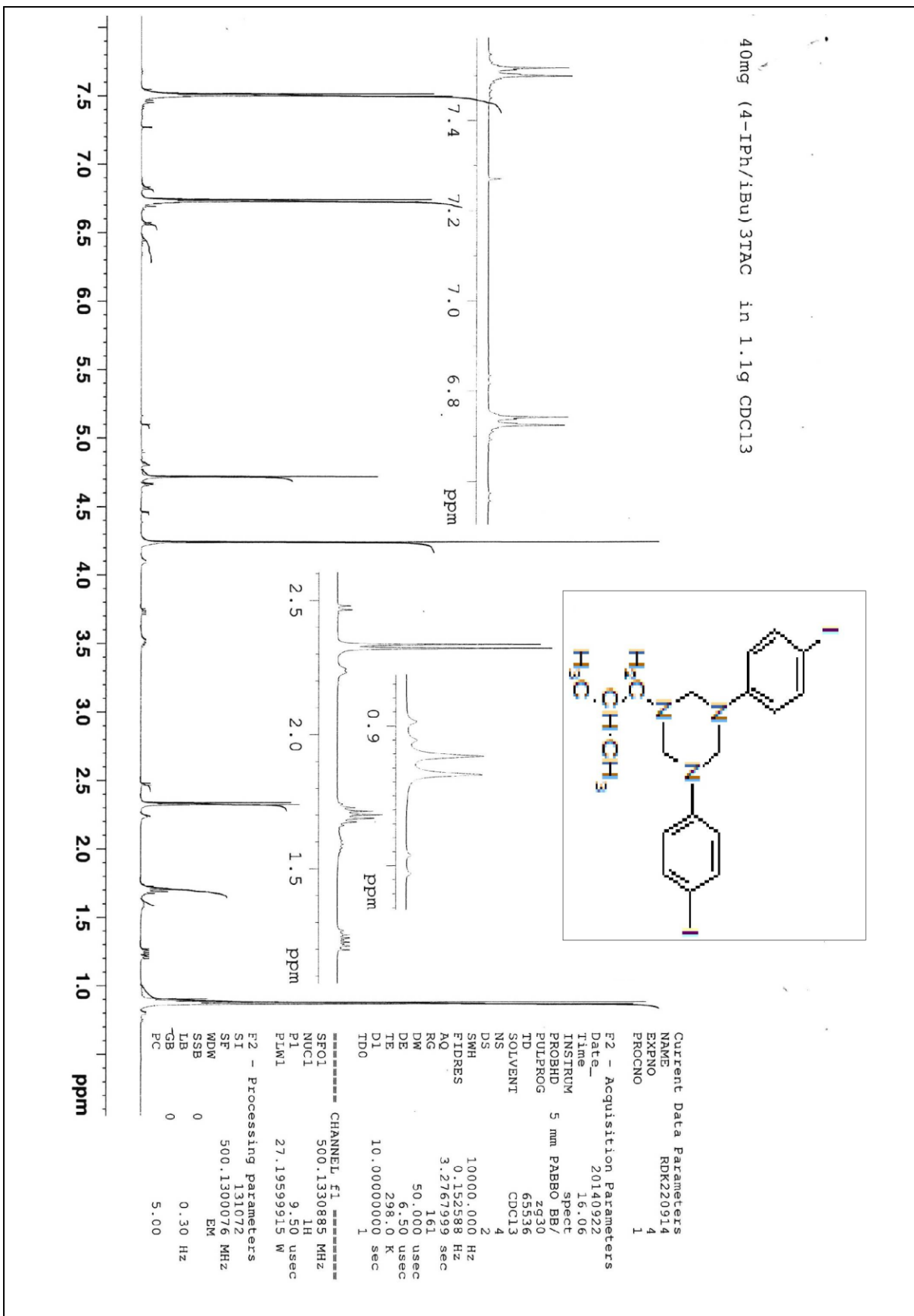


Figure 75 : Spectre RMN ¹H du (p-I Ph)₂iBuTAC

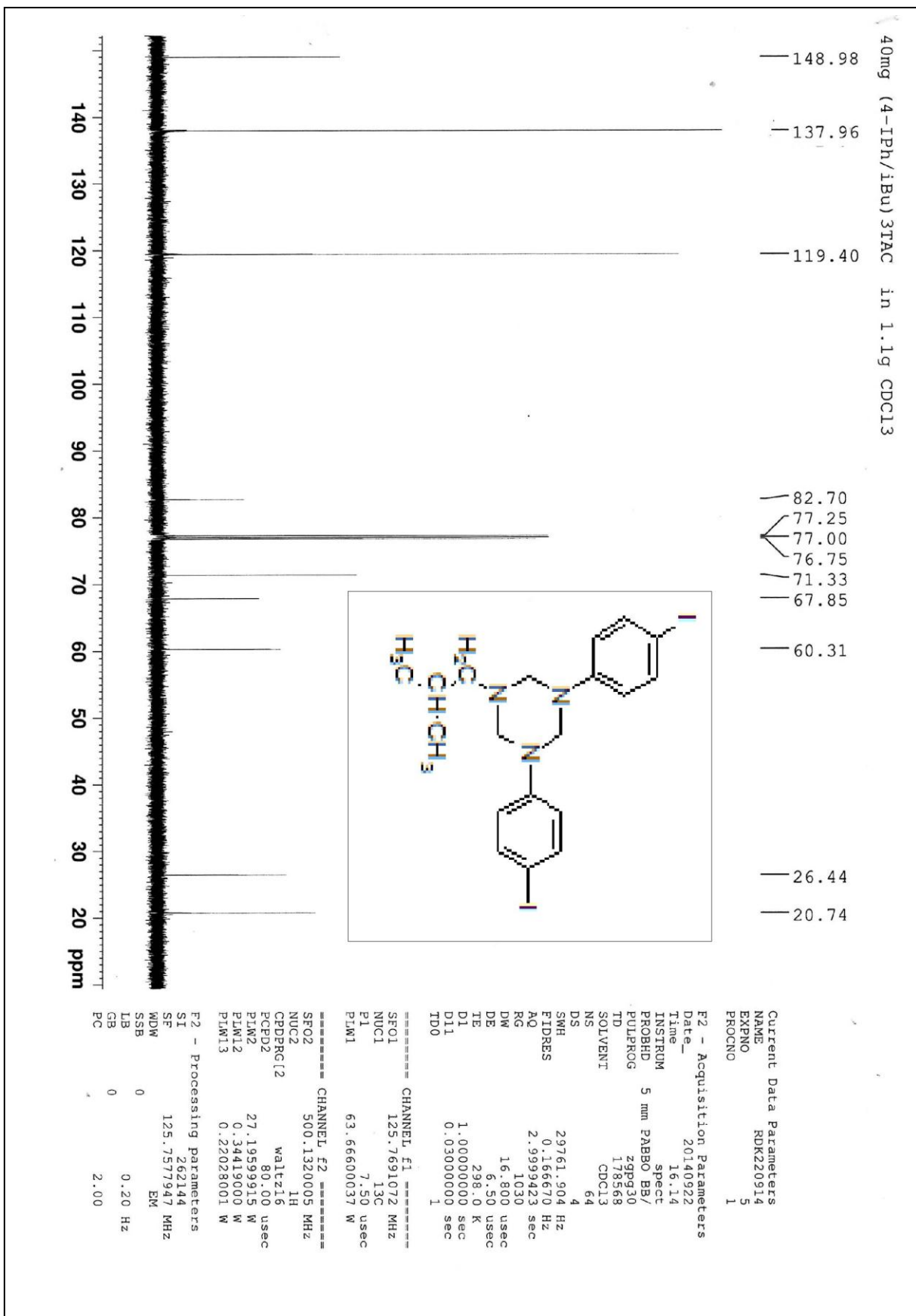


Figure 76 : Spectre RMN ¹³C du (p-I Ph)₂iBuTAC

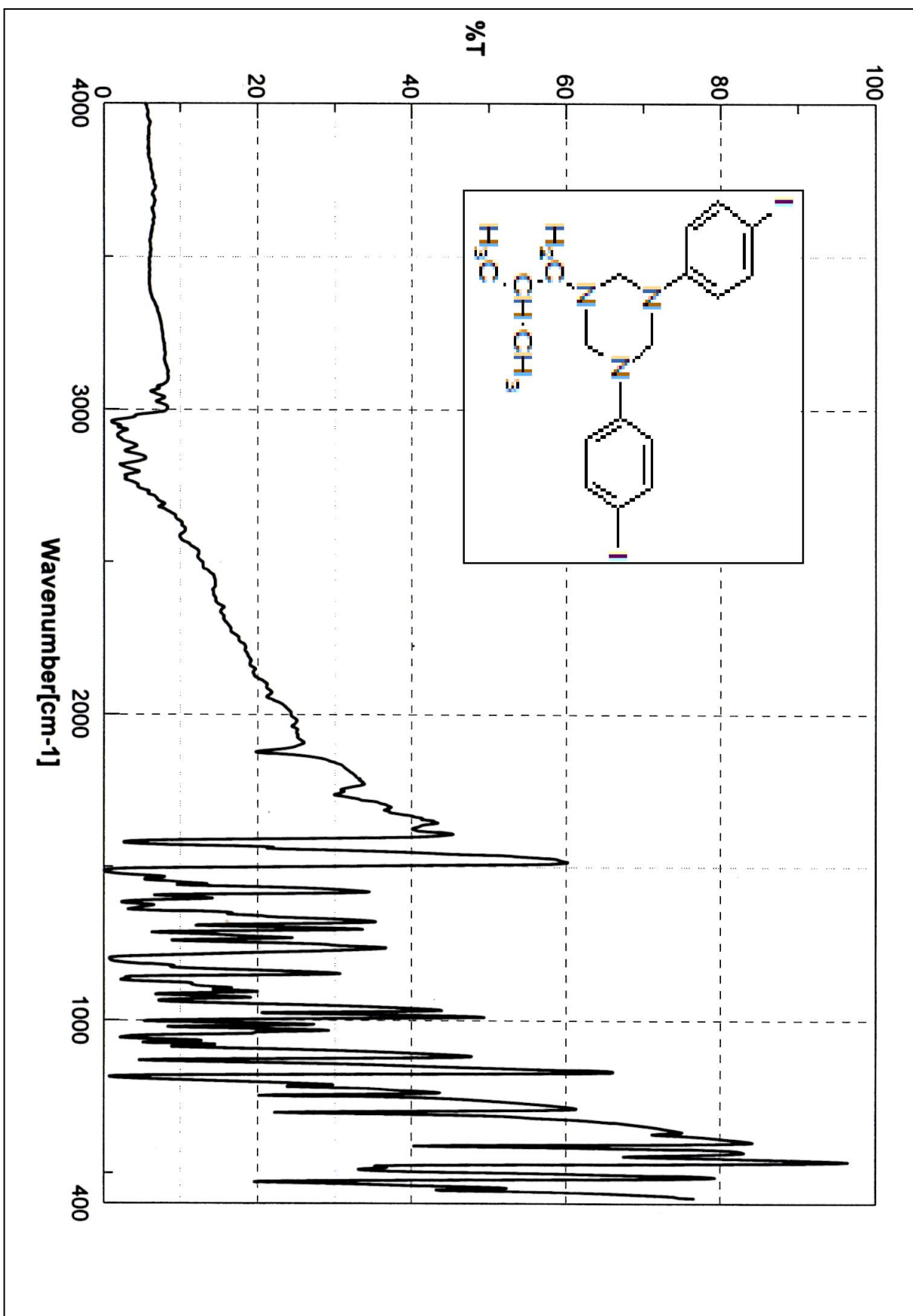
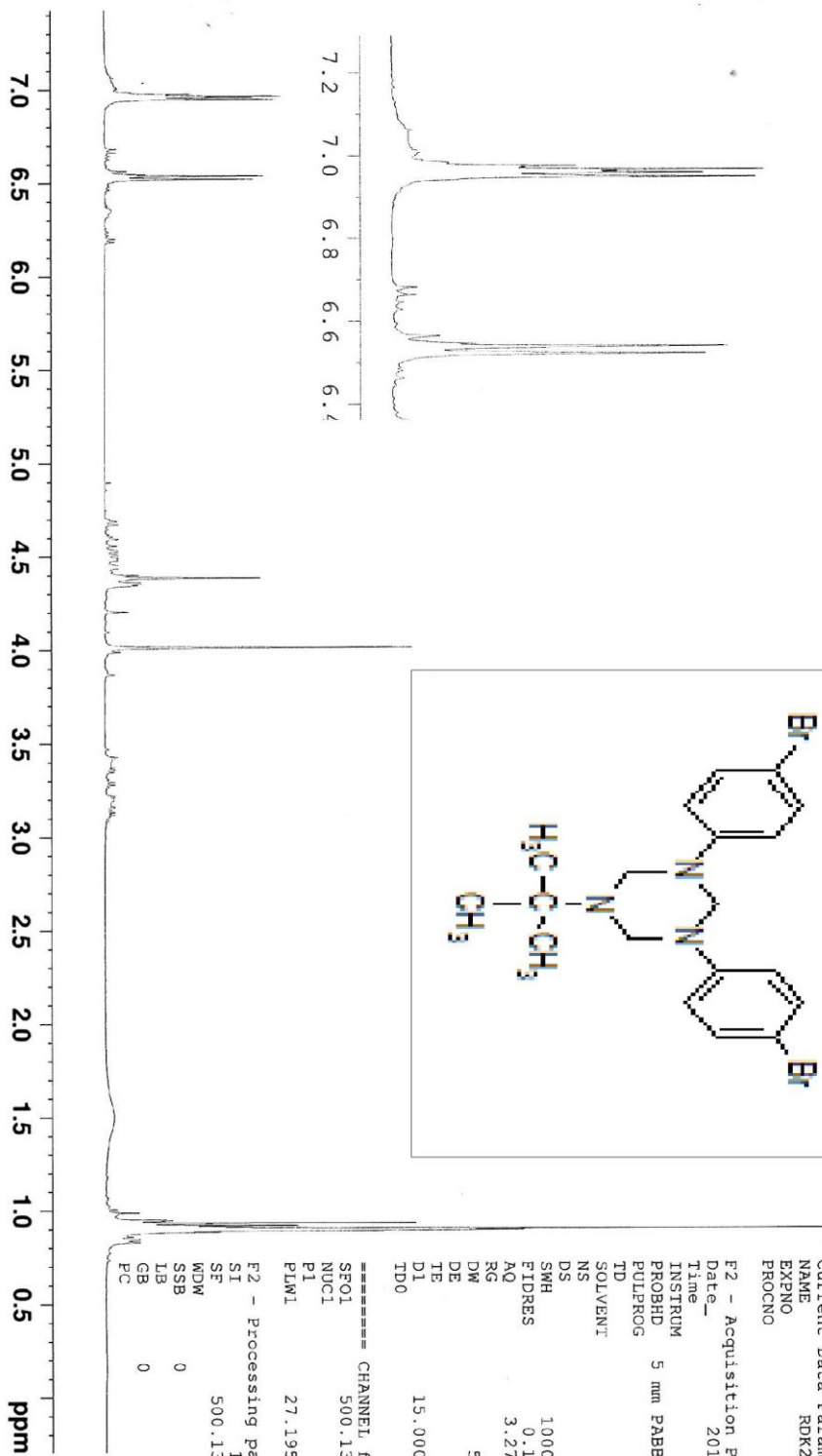


Figure 77 : Spectre IR du (p-BrPh)₂tBuTAC

30mg (4-BrPh)₂(tBu)TAC in 1.1g CDCl₃



```

Current Data Parameters
NAME          RDK260914
EXPNO        13
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20140926
Time         17.45
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBO BB/
PULPROG      zg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           4
DS           2
SMH          10000.000 Hz
FIDRES       0.152588 Hz
AQ           3.2767999 sec
RG           161
DE           50.000 usec
TE           298.0 K
D1           15.00000000 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
SF01         500.1330885 MHz
NUC1         1H
P1           9.50 usec
PLW1         27.19599915 W

F2 - Processing parameters
SI           131072
SE           500.1301639 MHz
MDW          0
SSB          0
LB           1.00 Hz
GB           0
PC           5.00
  
```

Figure 78 : Spectre RMN ¹H du (p-BrPh)₂tBuTAC

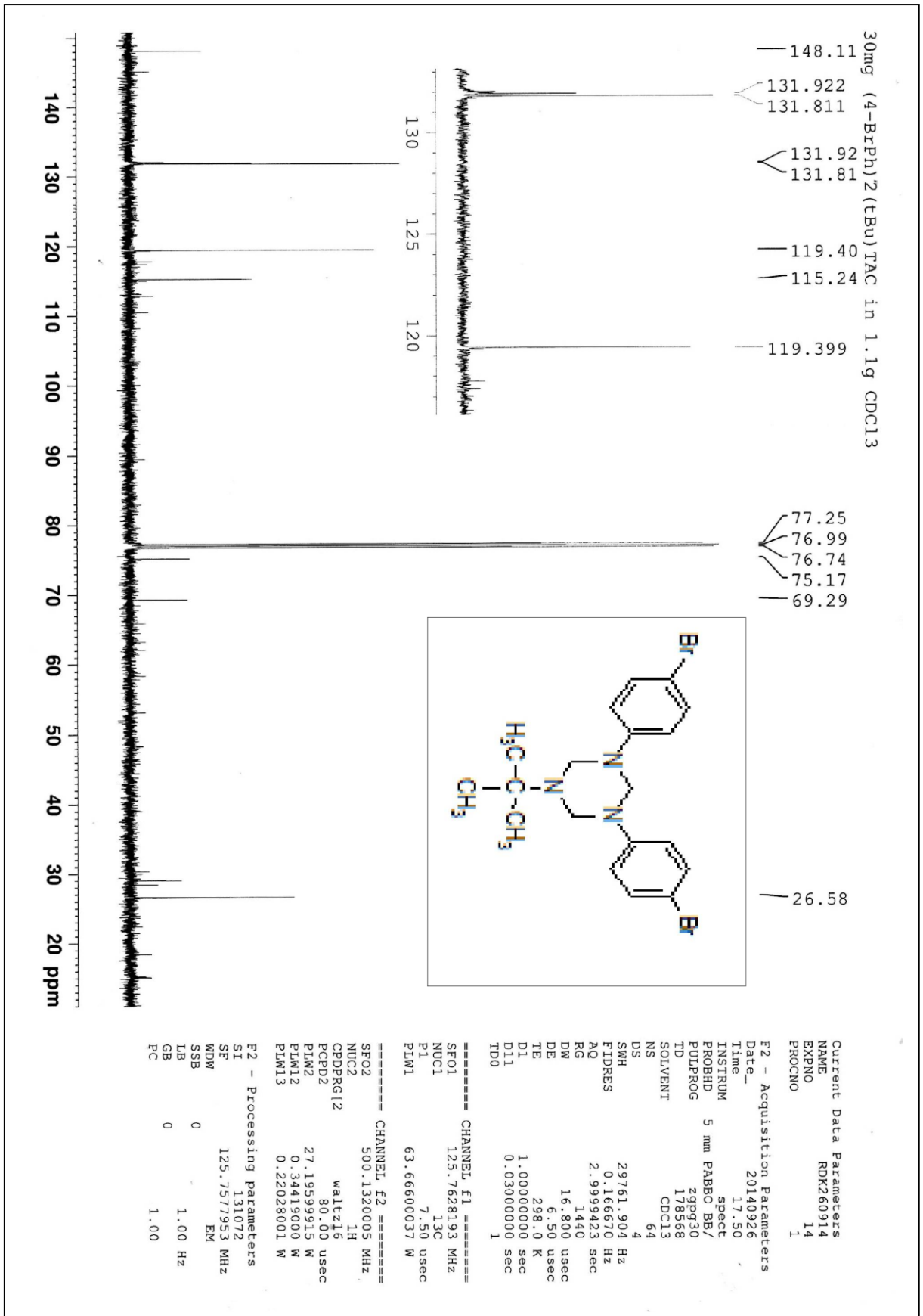


Figure 79 : Spectre RMN ¹³ C du (p-BrPh)₂tBuTAC

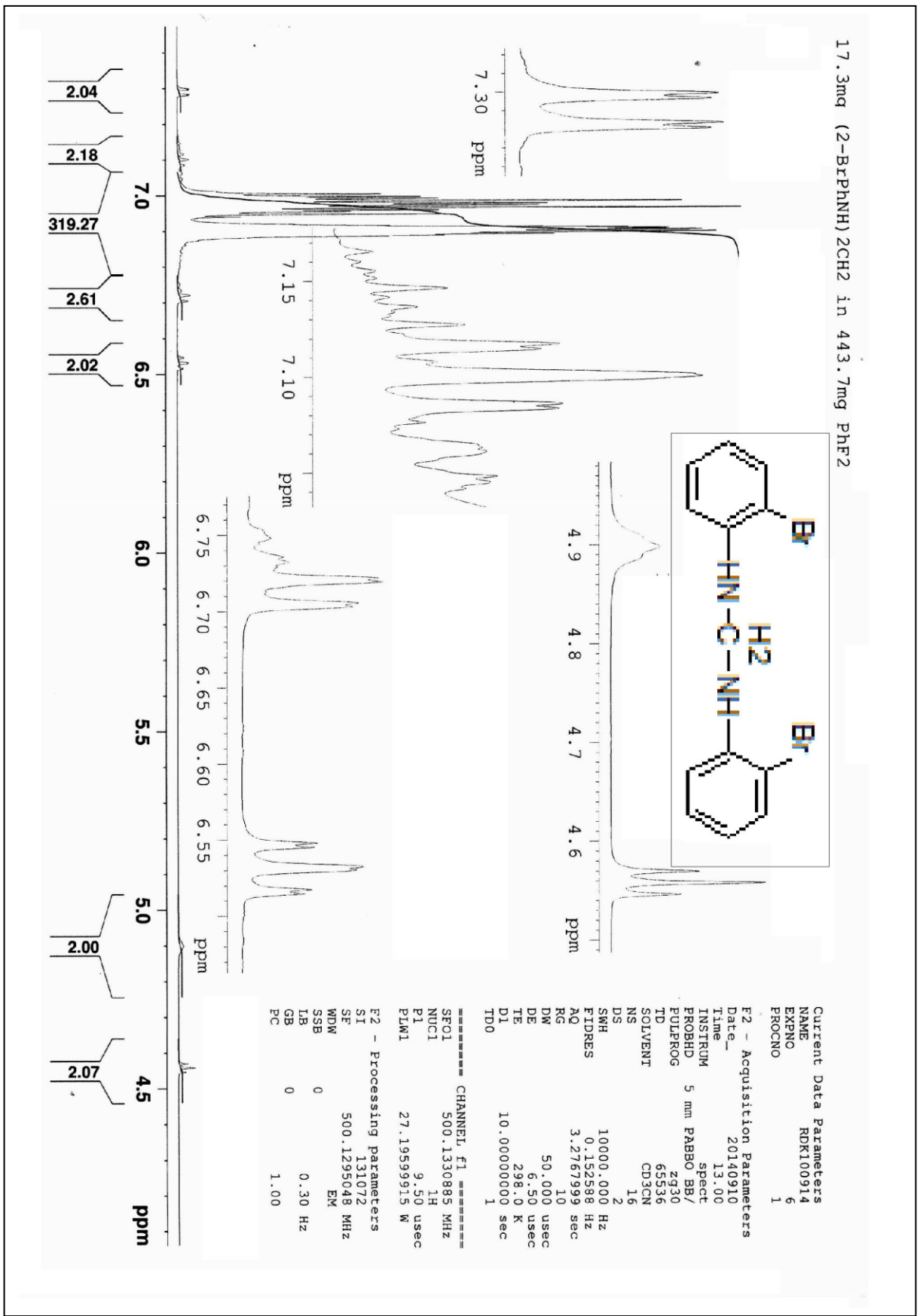


Figure 80 : Spectre RMN ¹H du 2-bromo-N-((2-bromophénylamino)méthyl)benzénamine

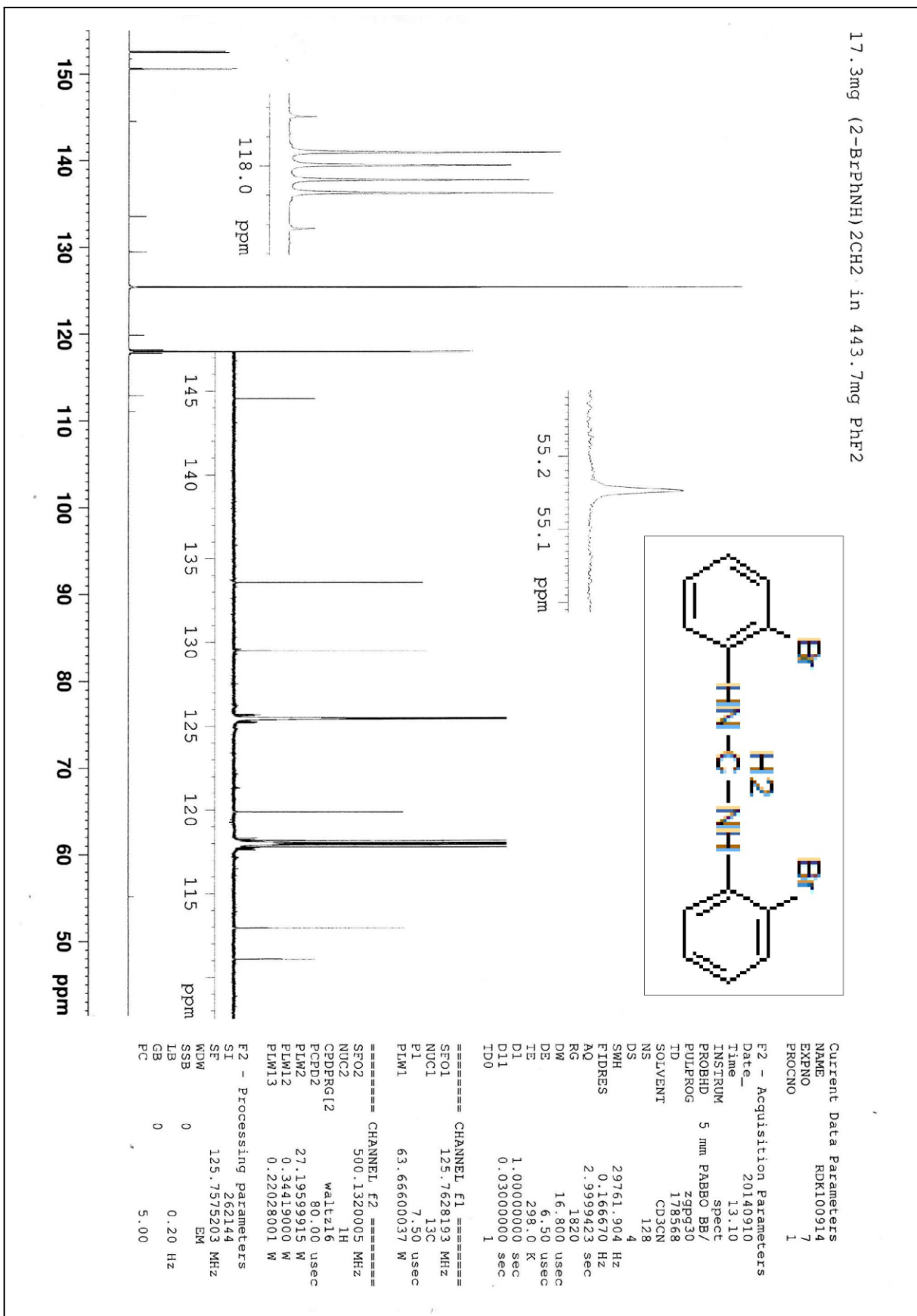


Figure 81 : Spectre RMN ¹³C du 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)methyl)benzenamine

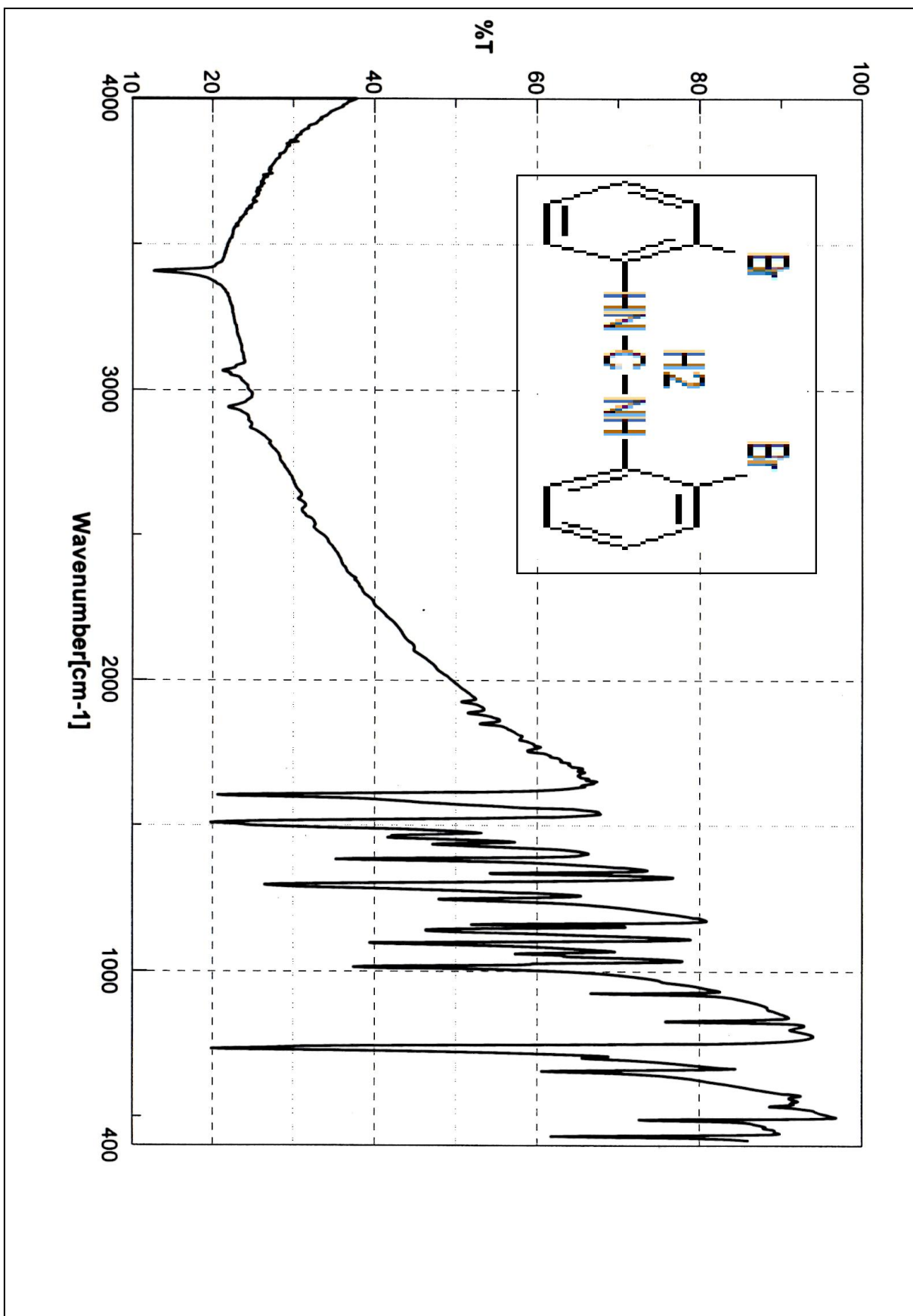


Figure 82 : Spectre IR du 2-bromo-N-((2-bromophenylamino)methyl)benzenamine

CONCLUSION

Conclusion générale

A l'issue de ce travail, consacré aux synthèses et caractérisations des nouveaux composés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques d'une part ainsi que leur l'étude conformationnelle par diffraction des RX d'une notre part, nous pouvons rappeler les principaux résultats obtenus.

La réaction de condensation d'un mélange d'arylamine avec le formaldéhyde dans des conditions particulières en donnant des composés 1, 3, 5-triazacyclohexanes. Cependant la condensation simple d'un 2-Bromophénylamine avec la formaline donne au lieu d'un 1, 3, 5-triazacyclohexane, un diaza, ceci est due à l'effet stérique du substituant Br en position ortho parce que la atome de brom est une grande taille.

Les triazacyclohexanes asymétriques ont été synthétisés à partir d'un mélange d'arylamine et d'alkylamine dans un rapport (2:1) ou un rapport (1:2) avec le formaldéhyde dans des conditions particulières.

Les triazacyclohexanes asymétriques (Aryl/alkyl) dans un rapport (2:1) sont des solides mais les triazacyclohexanes asymétriques (Aryl/alkyl) dans un rapport (1:2) sont des liquides.

La résolution des RX montre que le 1,3-di(4-Bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5- TAC, 1,3-di(4-chlorophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5-TAC et 1,3-di(4-chloroophényl)-5-propyl-1,3,5-TAC cristallisent dans le même groupe d'espace P 1 du système triclinique

La conformation des triazacyclohexanes asymétriques est réalisée, ce qui montre une conformation chaise de ces composés avec l'orientation di-axiales des deux groupements aryles et équatoriale du groupe alkyle.

Références

Références bibliographiques

- [1] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, and S. H. Dale, *Inorg. Chem.*, 23 (2007) 46 9988-9997.
- [2] I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams, and A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), 127 6012-6020

- [3] R. D. Kohn, Z. D. Pan, G. Kociok-Kohn, and M. Mahon, New sandwich complexes of praseodymium (III) containing triazacyclohexane ligands *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2344-2347.
- [4] R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge Triazacyclohexane complexes of chromium as highly active homogeneous model systems for the Phillips catalyst, *Chem. Commun.* (2000), 1927-1928.
- [5] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, Strained 1,3,5-Triazacyclohexane Complexes of Copper(I) and (II), *Chem. Ber.*, **129** (1996) 1327-1333.
- [6] M. V. Baker and M. R. North, The chromium co-ordination chemistry of three 1,3,5-triazacyclohexanes bearing . *Organomet. Chem.*, 1998, 565.
- [7] N.L. Armanasco, M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton, and A.H. White, "A comparative investigation of the group 6 (Cr, Mo, W) metal carbonyl complexes of 1,3,5 triazacyclohexanes." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 1145-1149.
- [8] M. Haufe, R. D. Köhn, R. Weimann, G. Seifert, D. Zeigan, Cationic zinc(II) alkyl complexes of N-alkylated 1,3,5-triazacyclohexanes and 13-benzyl-1,5,9-triazatricyclo[7.3.1.0^{5,13}]-tridecane, *J. Organometal. Chem.* **520** (1996) 121-129.
- [9] C. Wellington and Tollens, *T. Chem. Ber.*, 18 (1885) 3298–3311.
- [10] L. Henry, *Bull. Acad. Belg.*, 3 26 (1893) 200.
- [11] L. Henry, *Bull. Acad. Belg.*, 3 29 (1895) 23.
- [12] A. Brochet and R. Cambier, *Compt. rend.*, 120 (1895) 452.
- [13] E. M. Smolin, L. Rapoport "s-Triazines and Derivatives" in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience Publisher Ltd., London 1959, 473.
- [14] E. D. Bergemann, A. Kaluszyner, *Recl. Trav. Chim.*, Pays-Bas 1969, 78, 315.
- [15] H. Linde, H. Oelschlager, C. Czirwitzky, *Arzneim. Forsch.* 1978, 28, 973.
- [16] BEILSTEIN, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed. Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26, 1986, pp. 3
- [17] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky and M. Snarey, *J. Am. Chem. Soc.*, (1970) 135.
- [18] J. G. Jwett, J. J. Breetear, J. H. Brown and C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 308.
- [19] Allen, F. H., *Acta Cryst.*, B58 (2002). 380-388.
- [20] G. Seifert, Synthesis and Coordination Chemistry of Triazacyclohexanes and Orthoamides, Thesis Doctort, berlin 1999.
- [21] S. Latreche, Syntheses et analyses conformationnelle des Triazacyclohexanes, These de Magister, Oum el bouaghi, 2003. 18
- [22] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (1932) 1353-1357

- [23] C. W. Hoerr, E. Rapkin, A. E. Brake, K. N. Warner, H. J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 18.78 (1956)4667–4670.
- [24] S. Latreche, *Synthese, Structure et Reactivite des Complexes Triazacyclohexnes*, These de Doctort, Constantine, 2011. 04.12
- [25] F. G. Riddell. *The conformational analysis of heterocyclic compounds*. Front Cover. Academic Press, 1980.
- [26] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (1931) 1490-1494.
- [27] M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 11,97 (1975) 3244–3246.
- [28] T. A. Crabb and A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl.Chem.*, 36 (1984) 3.
- [29] C. H. Bushweller In *Conformational Behavior of Six-Membered Rings. nalysis, Dynamics, and Stereoelectronic Effects*, edited by E. Juaristi. New York: VCH 1995.
- [30] E. Kleinpeter, A. Koch, & K. Pihlaja, *Tetrahedron*, 61, 7349–7358(2005).
- [31] F. Freeman, N. Asgari, B., Entezam, F. Gomarooni, J. Mac, M. H.,Nguyen, N. N. T. Nguyen, T. P. Nguyen, N. B., Pham, P. Sultana, T. S. Welch, & B. A. Shainyan, *J. Quantum Chem.* 101, 40–54 - 2005.
- [32] K. B. Wiberg, J. D. Hammer, H. Castejon, W. F. Bailey, E. L. DeLeon and R. M. Jarret, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 2085-2095.
- [33] C. H. Bushweller, M. Z. Lourandos and J. A. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974)159.
- [34] J. W. Larsonln and T. B. McMahon, *J. Am. Chem. SOC.*, 106 (1984) 517-521
- [35] A. Bouchemma, P. H. McCabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C44 (1989) 1469
- [36] G. A. Sim, *J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN.*, (1987) 1118.
- [37] A. Bouchemma, P. H. Mc Cabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C46 (1990) 671-674.
- [38] Gilardi, R., Evans, R. N. & Duddu, R. (2003). *Acta Cryst.* E59, o1187–o1188.
- [39] Allen, F. H. , *Acta. Cryst.* , B58 (2002). 380-388.
- [40] D. Adam, P. H. McCabe, G. A Sim. et A.Bouchemma,. *Acta Cryst.*, C49 (1993) 837–841
- [41]A.G. Giumanini, G. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor and P. Traldi, *J. Prakt. Chem.*, 327 (1985
- [42] A. Bouchemma, P. H. Mc Cabe and G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* (1989) 583.) 739–748.
- [43] A. Bouchemma, P. H. Mc Cabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C46 (1990) 410.
- [44] D. Adam, P. H. Mc Cabe and G. A. Sim, A. Bouchemma, *Acta. Cryst.*, C51 (1995) 246-249.
- [45] S. Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel, A. Mousser, *Acta Cryst. E* (2006), 62, o4674-o4675.

- [46] S. Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel, A. Mousser, *Acta Cryst. E* (2006), 62, o4676-o4678.
- [47] S. Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, H. Mousser, A. Mousser. *Acta Cryst. E* (2006), 62, o4960-o4962.
- [48] DENZO-SCALEPACK : Z. Otwinowski and W. Minor. in (C. W. Carter, J. and Sweet, R.M., eds.) *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography*, Academic Press 1997, pp. 307.
- [49] APEX2, Release 2.1-0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2006.
- [50] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [51] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112.
- [52] A. Bouchemma, *Synthesis and conformation of azacyclohexanes*, these de doctorat, University of Glasgo, UK, 1990.