

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI - OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES EXACTE ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT  
DES SCIENCES DE LA MATIERE



N° d'ordre:....  
Série:.....

**THESE**  
**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT ES SCIENCES**

**Option : Chimie**

**THÈME**

**SYNTHESE ET COMPLEXATION**  
**METAL -TRIAZACYCLOHEXANE**

**Par**

**Mme FERHATI AMEL**

**Soutenu le : / / .**

**Devant le Jury d'Examen composé de :**

<b>Mr. ZOUCOUNE Bachir</b>	Pr. Université Oum-El-Bouaghi	Président
<b>Mr. BOUCHEMMA Ahcene</b>	Pr. Université Oum-El-Bouaghi	Rapporteur
<b>Mme ALIRACHEDI Fahima</b>	MCA. Université de Souk Ahras	Examinatrice
<b>Mr. BOULCINA Raouf</b>	Pr. Université de Batna	Examineur

**2020/2021**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## ***DEDICACE***

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes parents*

*A mon mari*

*A mes enfants : Amine, Nesrine et mon petit Ramy*

***AMEL***

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie notre **Dieu Allah** le Tout Puissant, de m'avoir donné le savoir, et le courage pour réaliser ce travail.

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de **Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux** à l'université **Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi**.

Je tiens, tout particulièrement, à exprimer ma reconnaissance au professeur **BOUCHEMMA Ahcène** mon directeur de thèse pour son attention, ses précieux conseils, ses recommandations et l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches. Ainsi, ses qualités humaines et la confiance qu'il m'a accordée ont constitué un appui important dans la réalisation de ce travail.

J'adresse mes meilleurs remerciements à Monsieur, **ZOUCHOUNE Bachir**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier, également, Monsieur, **BOULCINA Raouf**, Professeur à l'université de Batna, d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de ma thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'accorde Madame, **ALIRACHEDI Fahima**, « Maitre de conférence A » à l'université de Souk Ahras en acceptant de participer à ce jury, pour qui je suis reconnaissante d'avoir bien voulu consacrer de son temps pour participer au jury de ma thèse de doctorat.

Je remercie chaleureusement le professeur **BOUHENGUEL Mustapha**, Directeur du laboratoire **LCATM**, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et je lui exprime ma profonde gratitude pour la réalisation des spectres IR.

Je remercie vivement, Madame **SID Assia**, professeur à l'université Oum El Bouaghi, pour son aide et la réalisation des spectres RMN, sa gentillesse, ses conseils, je lui exprime ma profonde gratitude et je voudrai aussi remercier le Docteur **Paul Mosset** qui m'a réalisé des spectres RMN à l'école de chimie à Rennes.

Je remercie également, Madame **Lefrada Leila**, « Maitre de conférence A » à l'université Oum El Bouaghi, pour son aide et la réalisation des spectres RMN, sa gentillesse, ses conseils, je lui exprime ma profonde gratitude et je voudrai aussi remercier le Docteur **Franck chaper** de l'université de Montréal Canada pour la réalisation des spectres RMN.

J'adresse mes vifs remerciements à Mademoiselle **Bouchene Rafika**, « Maitre de conférence A » à l'Université Oum El Bouaghi, pour m'avoir aidé à réaliser la partie cristallographique de ma thèse. Qu'elle veuille bien accepter ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués.

Je remercie tout particulièrement Madame **ABABSA Saida**, « Maitre de conférence B » à l'université Oum El Bouaghi, pour son aide et la réalisation de l'étude théorique de cette thèse, qu'elle soit assurée de ma sincère reconnaissance.

Je remercie vivement au Docteur **KHADRI Amina**, pour son aide et la réalisation de la partie cristallographique de ce travail, Qu'elle veuille bien accepter ma profonde reconnaissance.

Je voudrai remercier tous le personnel du laboratoire **LCATM**, Monsieur **Maamri Lazhar** et Madame **BOUCHIA Safia**, Madame **Gherraf Nadia**, Monsieur **BEGHOU Salem** et Monsieur **RAMOUL Lahcene** ainsi que le personnel du laboratoire de Génie des procédés au pôle d'Ain Beida surtout Mademoiselle **SAHRAOUI Mebarka**.

Je remercie ma famille en particulier ma mère, pour son indéniable, irremplaçable et inconditionnel soutien.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'adresse pas toute ma reconnaissance envers mon mari Monsieur **LOUGUI Abdelaziz** pour sa grande patience, ses encouragements son aide et sa confiance.

Mes sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Je clos enfin ces remerciements et ma reconnaissance va en particulier à mes enfants **Amine, Nesrine** et mon petit **Ramy** pour leur patience et leur amour.

*FERHATI Amel*

## SOMMAIRE

<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTE DES SCHEMAS</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>

## CHAPITRE I

### I. LES TRIAZACYCLOHEXANES

<b>I.1</b> Introduction.....	<b>3</b>
<b>I.2</b> Définition des composés 1,3,5-triazacyclohexanes .....	<b>3</b>
<b>I.3</b> Les méthodes générales de préparation des composés triazacyclohexanes.....	<b>3</b>
<b>I.4</b> Composés Triazacyclohexanes et Stabilisation.....	<b>7</b>
<b>I.5</b> Classification et étude conformationnelle des 1,3,5-triazacyclohexanes.....	<b>7</b>
<b>I.5.1</b> Les triazacyclohexanes symétriques.....	<b>9</b>
<b>I.5.1.1.</b> Les composés 1,3,5 triaryl- 1,3,5 –triazacyclohexanes.....	<b>10</b>
<b>I.5.1.2</b> Les composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5- triazacyclohexanes.....	<b>14</b>
<b>I.5.1.3</b> Les Composés Triazacyclohexanes Asymétriques (alkyl/aryl).....	<b>19</b>
<b>I.6</b> Propriétés des triazacyclohexanes.....	<b>22</b>
<b>I.7</b> Conclusion.....	<b>26</b>

## CHAPITRE II

### II. COMPLEXES DE LIGANDS TRIAZACYCLOHEXANES

<b>II.1</b> Introduction.....	<b>27</b>
<b>II.2</b> Triazacyclohexanes comme ligands.....	<b>27</b>
<b>II.3</b> Les complexes triazacyclohexanes.....	<b>44</b>
<b>II.3.1</b> Les complexes de chrome.....	<b>44</b>
<b>II.3.1.1</b> Introduction.....	<b>44</b>

<b>II.3.2</b> Complexes de cuivre.....	<b>49</b>
<b>II.3.2.1</b> Introduction.....	<b>49</b>
<b>II.3.2.2</b> Complexes de cuivre (II).....	<b>51</b>
<b>II.3.2.3</b> Complexes de cuivre (I).....	<b>53</b>
<b>a-</b> Comparaison des structures.....	<b>54</b>
<b>b-</b> Conclusion.....	<b>55</b>
<b>II.3.3</b> Etude théorique des complexes triazacyclohexanes.....	<b>55</b>
<b>II.3.3.1</b> Introduction.....	<b>55</b>
<b>II.4</b> Conclusion.....	<b>59</b>

## CHAPITRE III

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

<b>III.1</b> Techniques et méthodes d'analyses.....	<b>60</b>
<b>III.1.1</b> Réactifs et solvants.....	<b>60</b>
<b>III.1.2</b> Appareillages d'analyse physiques et spectrométriques .....	<b>60</b>
<b>III.1.2.1</b> Spectroscopie IR et UV/Visible.....	<b>60</b>
<b>III.1.2.2</b> Résonance Magnétique Nucléaire.....	<b>61</b>
<b>III.1.2.3</b> Analyse élémentaire.....	<b>61</b>
<b>III.1.2.4</b> Spectroscopie de masse ESI/MS.....	<b>61</b>
<b>III.1.2.5</b> Diffraction des rayons X.....	<b>62</b>
<b>III.1.3</b> Activité Antimicrobienne .....	<b>62</b>
<b>III.1.4</b> Etude théorique.....	<b>63</b>
<b>III.1.4.1</b> Détails de calculs .....	<b>63</b>
<b>III.2</b> Synthèses des triazacyclohexanes.....	<b>63</b>
<b>III.2.1</b> Synthèse des triazacyclohexanes asymétriques.....	<b>63</b>
<b>III.2.1.1</b> Synthèse du 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>63</b>
<b>III.2.1.2</b> Synthèse du 1,3-bis (p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>64</b>
<b>III.2.1.3</b> Synthèse du 1,3-diisoprppyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>65</b>
<b>III.2.1.4</b> Synthèse du 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>66</b>
<b>III.2.1.5</b> Synthèse du 1,3-dibutyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>67</b>
<b>III.2.1.6</b> Synthèse du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-pentyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>69</b>
<b>III.2.1.7</b> Synthèse du 1,3-dipentyl-5-(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>70</b>

III.2.1.8 Synthèse du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	71
III.2.1.9 Synthèse du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	72
III.2.1.10 Synthèse du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-phenyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	74
III.2.1.11 Synthèse du 1,3-diphényl-5-(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	75
III.2.2 Synthèse des triazacyclohexanes symétriques.....	76
III.2.2.1 Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	76
III.2.2.2 Synthèse du 1,3,5-tri(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	77
III.2.2.3 Synthèse du 1,3,5-tripropyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	78
III.2.2.4 Synthèse du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	78
III.3 Synthèse des complexes des ligands triazacyclohexanes.....	79
III.3.1 Synthèse des complexes de cuivre (II).....	79
III.3.1.1 Préparation des complexes R <sub>3</sub> TAC CU (II).....	79
III.3.1.1.1 Essai de préparation du complexe [(Pr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ].....	80
III.3.1.1.2 Essai de préparation du complexe [(iPr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ].....	81
III.3.2 Préparation des complexes R <sub>3</sub> TAC Fe (III).....	82
III.3.2.1 Essai de préparation du complexe [(Pr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ].....	82
III.3.2.2 Essai de préparation du complexe [(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ].....	83
III.4 Etude cristallographiques.....	84
III.4.1 Paramètres structurales de (73).....	84
III.4.1.1 Etude cristallographiques de (73).....	84
III.4.1.2 Enregistrements des intensités de (73).....	84
III.4.2 Paramètres structurales de (71).....	84
III.4.2.1 Etude cristallographiques de (71).....	84
III.4.2.2 Enregistrements des intensités de (71).....	84
III.5 Conclusion.....	85

## CHAPITRE IV

### IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Synthèse organique des 1,3,5-tris (substitués)-1,3,5-triazacyclohexane.....	86
IV.1 Introduction.....	86

<b>IV.2 Synthèse des ligands triazacyclohexanes</b> .....	<b>87</b>
<b>IV.2.1 Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane</b> .....	<b>87</b>
<b>IV.2.2 Synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes symétriques Ar<sub>3</sub>TAC et R<sub>3</sub>TAC</b> .....	<b>88</b>
<b>IV.2.2.1 La synthèse</b> .....	<b>88</b>
<b>IV.2.2.2 Propriétés physiques</b> .....	<b>89</b>
1. Caractérisation par CCM.....	89
2. Caractérisation par spectroscopie FT/IR.....	90
<b>IV.2.3 Synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques</b> .....	<b>94</b>
<b>IV.2.3.1 La synthèse</b> .....	<b>94</b>
<b>IV.2.3.2 Activité Antimicrobienne</b> .....	<b>94</b>
1. La culture.....	95
2. Préparation de la pré-culture.....	95
3. Test de sensibilité (méthode de diffusion sur milieu gélosé).....	95
<b>IV.2.3.3 Propriétés physiques</b> .....	<b>96</b>
1. Caractérisation par CCM.....	96
2. Caractérisation par spectroscopie FT/IR.....	98
3. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	106
4. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C.....	111
5. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	116
6. Caractérisation par spectroscopie de masse MS/ ESI .....	120
7. Caractérisation par Analyse Elémentaire.....	122
<b>IV. 3 Analyse conformationnelle de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)</b> .....	<b>125</b>
<b>IV.3.1 Etude cristallographique</b> .....	<b>125</b>
<b>IV.3.2 Enregistrement des intensités</b> .....	<b>126</b>
<b>IV.3.3 Résolution et Affinement</b> .....	<b>127</b>
<b>IV.3.4 Description de la structure</b> .....	<b>129</b>
<b>IV. 5 Conformation moléculaire de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane</b> .....	<b>133</b>

<b>IV.4</b> Analyse conformationnelle de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71).....	<b>133</b>
<b>IV.4.1</b> Etude cristallographique.....	<b>133</b>
<b>IV.4.2</b> Enregistrement des intensités.....	<b>133</b>
<b>IV.4.3</b> Résolution Affinement.....	<b>135</b>
<b>IV.4.4</b> Description de la structure .....	<b>135</b>
<b>IV.5</b> Conformation moléculaire du 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	<b>137</b>
<b>IV.6</b> Comparaison des paramètres structuraux de (73) et (71).....	<b>141</b>
<b>IV.7</b> Conclusion.....	<b>142</b>
<b>IV.4</b> Synthèse des complexes des ligands triazacyclohexanes.....	<b>143</b>
<b>IV.4.1</b> Introduction.....	<b>143</b>
<b>IV.4.2</b> Complexes de cuivre.....	<b>144</b>
<b>IV.4.2.1</b> Introduction .....	<b>144</b>
<b>IV.4.2.2</b> Caractérisation des complexes de cuivre (II).....	<b>144</b>
1. Propriétés physiques.....	<b>144</b>
2. L'analyse par spectroscopie FT/IR.....	<b>145</b>
3. Analyse par spectrométrie électronique d'absorption (UV-Visible).....	<b>148</b>
4. Caractérisation des complexes par spectrométrie de masse MS/ESI.....	<b>150</b>
<b>IV.4.3</b> Complexes de fer.....	<b>152</b>
<b>IV.4.3.1</b> Introduction .....	<b>152</b>
<b>IV.4.3.2</b> Caractérisation des complexes de Fer (III).....	<b>152</b>
1. Propriétés physiques.....	<b>153</b>
2. L'analyse par spectroscopie FT/IR.....	<b>154</b>
3. Analyse par spectrométrie électronique d'absorption (UV-Visible).....	<b>157</b>
4. Caractérisation des complexes par spectrométrie de masse MS/ESI.....	<b>159</b>
<b>IV.5</b> Schémas structuraux proposés.....	<b>160</b>
<b>IV.6</b> Conclusion.....	<b>162</b>

## CHAPITRE V

### V. ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES DE TRIAZACYCLOHEXANES

<b>V.1</b> Introduction.....	<b>164</b>
------------------------------	------------

V.1 La règle des 18 électrons.....	164
V.2 Etude de la structure moléculaire et électronique du ligand 1, 3-di-(p- Fluorophényle)-5-Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane libre.....	167
V.2.1 Détails de calculs .....	167
V.2.2 Géométrie optimisée et principales distances .....	167
V. 2. 3 Analyse orbitalaire.....	170
V.2.4 Etude de la stabilité des complexes du ligand Triazacyclohexane.....	172
V.2.5 Complexes Triazacyclohexane-Chrome à couche ( $3d^54s^1$ ).....	172
V.2.6 Complexes Triazacyclohexane-Fer à couche ( $3d^64s^2$ ).....	174
V.2.7 Complexes Triazacyclohexane-Nickel à couche( $3d^84s^2$ ).....	178
V.3 Conclusion.....	183
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>184</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>187</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>201</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>234</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>234</b>
<b>ملخص.....</b>	<b>235</b>
<b>PUBLICATIONS</b>	

## LISTE DES ABREVIATIONS

**Ar** : Aryle

**Pr** : Propyle

**iPr** : Isopropyle

**Bu** : Butyle

**°C** : Degré Celsius

**g** : gramme

**Pen** : Pentyle

**Hex** : Hexyle

**Oct** : Octyle

**R** : Radical alkyle

**TAC** : Triazacyclohexane

**DRX** : Diffraction aux Rayon X

**ml** : millilitre

**Ph** : Phényle

**mol, mmol** : mole, millimole

**Rdt** : Rendement

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**MS/ESI** : Spectrométrie de mase

**mg** : milligramme

**k** : Kelvin

**d** : (RMN) doublet

**ppm** : Partie par million

**s** (RMN) singulet

**t** (RMN) triplet

**IR** : Infra rouge

**T°** : Température

**CCM** : Chromatographie sur couche mince

**DFT** : Density Functional Theory

**R<sub>f</sub>** : Facteur de rétention

**P<sub>f</sub>** : Point de fusion

**HF** : Hartree-Fock

**OA** : Orbitale Atomique

**OM** : Orbitale Moleculaire

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**DMSO** : dimethylsulfoxyde

**η** : Dureté chimique

**UV** : Ultraviolet

**Vis** : Visible

## LISTES DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Forme générale de R <sub>3</sub> TAC	<b>3</b>
<b>I.2</b>	1,3,5-tri( <i>o</i> -fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane ( <b>1</b> )	<b>4</b>
<b>I.3</b>	1,3,5-tri( <i>m</i> -fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane ( <b>2</b> )	<b>5</b>
<b>I.4</b>	1,3,5-tri( <i>p</i> -fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane ( <b>3</b> )	<b>5</b>
<b>I.5</b>	1,3,5-tri( <i>p</i> -nitrophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane ( <b>4</b> )	<b>6</b>
<b>I.6</b>	Conformations des cyclohexanes	<b>8</b>
<b>I.7</b>	Les modèles distincts de l'orientation des substituant de triazacyclohexane	<b>8</b>
<b>I.8</b>	Interaction entre les doublets libres et les substituant axiaux / les triazacyclohexanes	<b>9</b>
<b>I.9</b>	Forme chaise avec orientation diaxial- équatoriale du 1,3,5-tri( <i>o</i> - fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane ( <b>1</b> )	<b>11</b>
<b>I.10</b>	Forme chaise avec orientation diéquatoriale-axiale du 1,3,5-tri(cyclohexyl)1,3,5-triazacyclohexane ( <b>5</b> )	<b>12</b>
<b>I.11</b>	Recouvrement maximum entre substituants et doublets libres	<b>13</b>
<b>I.12</b>	Structure chaise de 1,3,5-tri(4-fluorobenzènesulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>6</b> )	<b>13</b>
<b>I.13</b>	Structure twist-bateau du composé 1,3,5 –tri( <i>p</i> -nitrophenyl)-triazacyclohexane ( <b>4</b> )	<b>14</b>
<b>I.14</b>	Forme de des groupes méthyl des triazines	<b>15</b>
<b>I.15</b>	La structure conformationnellement désordonnée du 1,3,5-tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>7</b> ) à 293 K	<b>18</b>

<b>I.16</b>	La structure ordonnée du 1,3,5-tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>7</b> ) 127 K	<b>18</b>
<b>I.17</b>	Structure moléculaire et numérotation atomique du tri-p-tolylméthyle ( <b>8</b> )	<b>19</b>
<b>I.18</b>	Structure 3,5-Bis (2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>9</b> )	<b>22</b>
<b>I.19</b>	Structure cristalline du bromhydrate de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane	<b>24</b>
<b>I.20</b>	Molécule du TAC, montrant les orientations des substitués par rapport aux centres d'azote	<b>24</b>
<b>I.21</b>	Réaction de l'azote du cycle du TAC avec la fonction chloroalkyle	<b>25</b>
<b>II.22</b>	Les modes de coordination possibles des ligands triazacyclohexanes. R = alkyle, M= métal. Les coordonnées possibles dépendent du métal	<b>28</b>
<b>II.23a</b>	1,3,5-tri(2-hydroxyéthyle)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>10</b> ) et 1,3,5-tri(3-hydroxypropyle)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>11</b> )	<b>29</b>
<b>II.23b</b>	1,3,5-tri(o-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>12</b> )	<b>29</b>
<b>II.24</b>	oxazolidine ( <b>13</b> ) et en tétrahydro-1,3-oxazine ( <b>14</b> )	<b>30</b>
<b>II.25</b>	Structure cristalline de [Cr(CO) <sub>3</sub> (1,3,5-tri(3-hydroxypropyle)-1,3,5-triazacyclohexane)] ( <b>19</b> )	<b>32</b>
<b>II.26</b>	Structure cristalline de (Me <sub>3</sub> TAC) FeCl <sub>3</sub> ( <b>20</b> )	<b>33</b>
<b>II.27</b>	Comparaison des orientations des paires isolées d'azote de $\kappa^3$ TAC et TACN ligands. R = alkyle	<b>34</b>
<b>II.28</b>	Structure cristalline de (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane)FeCl <sub>3</sub> ( <b>21</b> )	<b>34</b>
<b>II.29a</b>	Ortep de la molécule (Octyl <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub> ( <b>22</b> )	<b>35</b>
<b>II.29b</b>	Ortep de la molécule (Bu <sub>3</sub> TACN) CrCl <sub>3</sub> ( <b>23</b> )	<b>35</b>
<b>II.30</b>	Ortep des complexes de cuivre (II)	<b>37</b>
<b>II.31</b>	Deux types de 1,3,5-triazacyclohexane fonctionnalisés avec des groupements donneurs d'amines ( <b>29</b> ) et d'éthers ( <b>30</b> )	<b>37</b>
<b>II.32</b>	Complexe Cluster tri cuivré ( <b>31</b> ) formé à partir du ligand ( <b>29</b> ) avec le bromure de cuivre	<b>38</b>
<b>II.33</b>	Ortep du ligand TAC ( <b>33</b> )	<b>38</b>
<b>II.34</b>	Ortep du complexe ( <b>37b</b> )	<b>40</b>
<b>II.35</b>	Ortep de la molécule ( <b>40</b> )	<b>40</b>

<b>II.36</b>	Structure cristalline <b>(44)</b> , <b>(42)</b> , <b>(41)</b>	<b>42</b>
<b>II.37</b>	Le complexe sandwich Zn <sup>II</sup> <b>(46)</b> isolé	<b>42</b>
<b>II.38</b>	Projections des complexes de chrome <b>(47)</b> , <b>(48)</b> , <b>(49)</b> , <b>(50)</b> aux pseudo-trois axes des molécules	<b>44</b>
<b>II.39</b>	Géométrie octaédrique du Cr(III)	<b>45</b>
<b>II.40</b>	Structure cristalline du complexe dialkylé <b>(53)</b>	<b>46</b>
<b>II.41</b>	Structure cristalline du complexe alkylé <b>(59)</b>	<b>48</b>
<b>II.42</b>	Comparaison du chevauchement orbitalaire du donneur en Cp, R <sub>3</sub> TAC et R <sub>3</sub> TACN	<b>49</b>
<b>II.43</b>	Géométrie octaédrique du cuivre (II)	<b>49</b>
<b>II.44</b>	Structure cristalline [Cu(HB(3,5- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <b>(60)</b> Complexe de cuivre (II) $\mu^2$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ peroxy	<b>50</b>
<b>II.45</b>	Structure moléculaire de [( <i>i</i> Pr <sub>3</sub> TAC) CuCl <sub>2</sub> ]	<b>52</b>
<b>II.46</b>	Structure moléculaire de [{(Me <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <b>(61)</b>	<b>53</b>
<b>II.47</b>	Structure moléculaire de l'un des deux cations indépendants sur <b>(64)</b>	<b>54</b>
<b>II.48</b>	Définition des angles $\alpha$ (paire isolée-N-Cu) et $\beta$ (entre le N <sub>3</sub> et N <sub>2</sub> C)	<b>55</b>
<b>II.49</b>	Calcul DFT de la structure <b>(68)</b>	<b>58</b>
<b>IV.50</b>	Structures chimiques des triazacyclohexanes synthétisés	<b>87</b>
<b>IV.51</b>	Spectre FT/IR du ( <i>o</i> -Fph) <sub>3</sub> TAC	<b>91</b>
<b>IV.52</b>	Spectre FT/IR du ( <i>p</i> -Fph) <sub>3</sub> TAC	<b>91</b>
<b>IV.53</b>	Spectre FT/IR de (Pr) <sub>3</sub> TAC	<b>93</b>
<b>IV.54</b>	Spectre FT/IR de ( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> TAC	<b>93</b>
<b>IV.55</b>	Spectre FT/IR de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> PrTAC <b>(70)</b>	<b>100</b>
<b>IV.56</b>	Spectre FT/IR de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> <i>i</i> PrTAC <b>(71)</b>	<b>101</b>
<b>IV.57</b>	Spectre FT/IR de ( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> <i>p</i> -FphTAC <b>(72)</b>	<b>101</b>
<b>IV.58</b>	Spectre FT/IR de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> BuTAC <b>(73)</b>	<b>102</b>
<b>IV.59</b>	Spectre FT/IR de (Bu) <sub>2</sub> <i>p</i> -FphTAC <b>(74)</b>	<b>102</b>
<b>IV.60</b>	Spectre FT/IR de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> PenTAC <b>(75)</b>	<b>103</b>
<b>IV.61</b>	Spectre FT/IR de (Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC <b>(76)</b>	<b>103</b>

<b>IV.62</b>	Spectre FT/IR de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> HexTAC ( <b>77</b> )	<b>104</b>
<b>IV.63</b>	Spectre FT/IR de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> OctTAC ( <b>78</b> )	<b>104</b>
<b>IV.64</b>	Spectre FT/IR de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> phTAC ( <b>79</b> )	<b>105</b>
<b>IV.65</b>	Spectre FT/IR de (ph) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC ( <b>80</b> )	<b>105</b>
<b>IV.66</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> -BuTAC ( <b>73</b> )	<b>108</b>
<b>IV.67</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de (Bu) <sub>2</sub> - <i>p</i> -FphTAC ( <b>74</b> )	<b>108</b>
<b>IV.68</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> PenTAC ( <b>75</b> )	<b>109</b>
<b>IV.69</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de (Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -Fph TAC ( <b>76</b> )	<b>109</b>
<b>IV.70</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de (Ph) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC ( <b>80</b> )	<b>110</b>
<b>IV.71</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> phTAC ( <b>79</b> )	<b>110</b>
<b>IV.72</b>	Spectre RMN <sup>13</sup> C de ( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> BuTAC ( <b>73</b> )	<b>113</b>
<b>IV.73</b>	Spectre RMN <sup>13</sup> C de (Bu) <sub>2</sub> <i>p</i> -FphTAC ( <b>74</b> )	<b>113</b>
<b>IV.74</b>	Spectre RMN <sup>13</sup> C de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> PenTAC ( <b>75</b> )	<b>114</b>
<b>IV.75</b>	Spectre RMN <sup>19</sup> F de ( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> PenTAC ( <b>75</b> )	<b>114</b>
<b>IV.76</b>	Spectre RMN <sup>13</sup> C de (Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC ( <b>76</b> )	<b>115</b>
<b>IV.77</b>	Spectre RMN <sup>19</sup> F de (Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC ( <b>76</b> )	<b>116</b>
<b>IV.78</b>	L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs symétriques en solution dans le CHCl <sub>3</sub> .	<b>118</b>
<b>IV.79</b>	L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs asymétriques en solution dans le CHCl <sub>3</sub> .	<b>119</b>
<b>IV.80</b>	L'ensemble des spectres de Masse MS/ESI des triazacyclohexanes ( <b>73</b> ), ( <b>74</b> ), ( <b>71</b> ) synthétisés.	<b>122</b>
<b>IV.81</b>	Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé ( <b>73</b> )	<b>123</b>
<b>IV.82</b>	Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé ( <b>71</b> )	<b>124</b>
<b>IV.83</b>	Vu ORTEP de L'unité asymétrique de la structure 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5- triazacyclohexane .	<b>127</b>
<b>IV.84</b>	Présentation ellipsoïdale de la molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5- triazacyclohexane .	<b>127</b>
<b>IV.85</b>	Emballage de 1,3-bis (4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane montrant des couches alternées	<b>128</b>
<b>IV.86</b>	Un emballage cristallin du composé le long de l'axe cristallographique a	<b>129</b>

<b>IV.87</b>	Structure de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>73</b> ) à 293K. Les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme Olex2	<b>131</b>
<b>IV.88</b>	L'unité asymétrique de la structure 1,3-dis (4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ).	<b>136</b>
<b>IV.89</b>	Présentation ellipsoïdale de la molécule 1,3-dis (4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ).	<b>136</b>
<b>IV.90</b>	Projection de la structure selon le plan (a, b).	<b>137</b>
<b>IV.91</b>	Disposition des couches moléculaires sur le plan (b, c).	<b>137</b>
<b>IV.92</b>	Structure de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane	<b>139</b>
<b>IV.93</b>	Vu de l'ortepe de la molécule 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ) montrant le désordre structurel.	<b>142</b>
<b>IV.94</b>	Spectre FT/IR des complexes de cuivre [(Pr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]	<b>147</b>
<b>IV.95</b>	Spectre FT/IR des complexes de cuivre [(iPr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]	<b>148</b>
<b>IV.96</b>	Spectre électronique du complexe [(Pr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ] dans le CHCl <sub>3</sub> .	<b>150</b>
<b>IV.97</b>	Spectre de masse du complexe [(Pr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]	<b>151</b>
<b>IV.98</b>	Spectre de masse du complexe [(iPr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]	<b>152</b>
<b>IV.99</b>	Spectre FT/IR du complexe de fer [(Pr <sub>3</sub> TA)CFeCl <sub>3</sub> ]	<b>156</b>
<b>IV.100</b>	Spectre FT/IR du complexe de fer [(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	<b>156</b>
<b>IV.101</b>	Spectre électronique des complexes de fer [(Pr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]( <b>87</b> ).	<b>158</b>
<b>IV.102</b>	Spectre électronique des complexes de fer [(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]( <b>88</b> ).	<b>159</b>
<b>IV.103</b>	Spectre de masse du complexe [(Pr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ] ( <b>87</b> )	<b>160</b>
<b>IV.104</b>	Schémas structuraux proposés pour les deux complexes de cuivre.	<b>161</b>
<b>IV.105</b>	Schémas structuraux proposés pour les deux complexes de fer	<b>162</b>

<b>V.106</b>	Diagramme d'interaction général pour un complexe $ML_n$ à 18 électrons	<b>166</b>
<b>V.107</b>	Géométries optimisées du ligand Triazacyclohexane	<b>168</b>
<b>V.108</b>	Principales distances de la géométrie optimisée du ligand 1, 3-di (p-Fluorophényle)-5- Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane de conformation aae (en Å).	<b>169</b>
<b>V.109</b>	Charges net de mulliken du ligand 1, 3-di (p-Fluorophényle)-5- Pentyle- 1, 3, 5 Triazacyclohexane de conformation aae.	<b>170</b>
<b>V.110</b>	Le diagramme des OM du ligand 1.3-di(p-Fluorophényle)-5-pentyle-1.3.5-triazacyclohexane de conformation (aae).	<b>171</b>
<b>V.111</b>	Géométries optimisées des complexes $(CO)_3Cr(Pent(FPh)_2TAC)$ . L'énergie relative $\Delta E$ en Kcal/mol.	<b>173</b>
<b>V. 112</b>	Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe $(CO)_3Cr(\eta^3-Pent(FPh)_2TAC)$ avec le pourcentage du caractère métallique des OM <sub>s</sub> .	<b>174</b>
<b>V.113</b>	Géométries optimisées des complexes $Cl_2Fe(pent(FPh)_2TAC)$ . L'énergie relative $\Delta E$ en Kcal/mol.	<b>175</b>
<b>V.114</b>	Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe $Cl_2Fe(\eta^3-Pent(FPh)_2TAC)$ avec le pourcentage du caractère métallique des OM <sub>s</sub>	<b>177</b>
<b>V. 115</b>	Géométries optimisées des complexes $Cl_2Ni(Pent(FPh)_2TAC)$ . L'énergie relative $\Delta E$ en Kcal/mol.	<b>178</b>
<b>V.116</b>	Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe $Cl_2Ni(\eta^3-Pent(FPh)_2TAC)$ avec le pourcentage du caractère métallique des OM <sub>s</sub>	<b>180</b>
<b>V.117</b>	Géométries optimisées des complexes $Cl_2Zn(Pent(FPh)_2TAC)$ . L'énergie relative $\Delta E$ en Kcal/mol.	<b>181</b>
<b>V.118</b>	Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe $Cl_2Zn(\eta^1-Pent(FPh)_2TAC)$ avec le pourcentage du caractère métallique des OM <sub>s</sub> .	<b>182</b>

**Liste des schémas**

<b>Schéma</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	La méthode générale pour la préparation des triazacyclohexanes	<b>2</b>
<b>I.2</b>	Mécanisme réactionnel général de la formation des 1,3,5-trisubstitués-1,3,5-triazacyclohexanes	<b>6</b>
<b>I.3</b>	Décomposition de R <sub>3</sub> TAC dans le milieu acide concentré	<b>7</b>
<b>I.4</b>	Décomposition de R <sub>3</sub> TAC dans le milieu acide avec ajout du zinc	<b>7</b>
<b>I.5</b>	Equilibre entre les conformations des substituants du cyclohexane	<b>9</b>
<b>I.6</b>	Les états d'équilibre de l'hexahydro-1, 3,5-triazines	<b>15</b>
<b>I.7</b>	Affectation de protons annulaires dans Me <sub>3</sub> TAC à des changements de température	<b>17</b>
<b>I.8</b>	Réaction de condensation des TACs	<b>19</b>
<b>I.9a</b>	Synthèse du triazacyclohexane par réaction de condensation	<b>20</b>
<b>I.9b</b>	Stabilisation par résonance de l'aniline déprotonée	<b>20</b>
<b>I.10</b>	Mélange statistique de triazacyclohexanes issu de la réaction d'un mélange 2: 1 de deux amines avec du paraformaldéhyde	<b>21</b>
<b>I.11a</b>	Mécanisme de formation de l'hétérocycle, via les intermédiaires Imine	<b>23</b>
<b>I.11b</b>	Mécanisme de décomposition de l'hétérocycle en acide, via l'intermédiaire de l'imine, et en cations d'amidinium par abstraction des hydrures	<b>23</b>
<b>II.12</b>	Schéma représentant l'équilibre entre le complexe de chrome le groupe CH <sub>3</sub> labile	<b>31</b>
<b>II.13</b>	Synthèse des complexes TAC MCl <sub>3</sub> M= Métal	<b>32</b>

<b>II.15</b>	Synthèses de ligands à substitution pyridylméthyle	<b>36</b>
<b>II.16</b>	Synthèse des complexes de cuivre (II)	<b>36</b>
<b>II.17</b>	Synthèse du complexe cluster	<b>39</b>
<b>II.18</b>	Synthèse du complexe	<b>41</b>
<b>II.19</b>	Groupes labiles des TACs	<b>43</b>
<b>II.20</b>	Formation du complexe dialkylé	<b>46</b>
<b>II.21</b>	formation du complexe alkylé (58), (59)	<b>47</b>
<b>II.22</b>	Préparation des complexes de cuivre	<b>51</b>
<b>II.23</b>	Schéma réactionnel des TACs asymétriques et leurs complexes (65), (66), (67), (68)	<b>56</b>
<b>II.24</b>	Constantes d'équilibres approximatifs pour les triazacyclohexanes différemment substitués	<b>57</b>
<b>II.25</b>	Mécanisme proposé pour l'échange via des intermédiaires à anneau ouvert	<b>58</b>
<b>III.26</b>	Synthèse de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane (70)	<b>63</b>
<b>III.27</b>	Synthèse de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71)	<b>64</b>
<b>III. 28</b>	Synthèse du 1,3-diisoprppyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5triazacyclohexane (72)	<b>65</b>
<b>III.29</b>	Synthèse de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)	<b>66</b>
<b>III. 30a</b>	Synthèse de 1,3dibutyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (74)	<b>68</b>
<b>III. 30b</b>	Synthèse de 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-pentyl-1,3,5-triazacyclohexane (75)	<b>69</b>
<b>III. 31</b>	Synthèse de 1,3-dipentyl-5-(2-fluoropheyl)-1,3,5-triazacyclohexane (76)	<b>70</b>
<b>III. 32</b>	Synthèse du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane (77)	<b>71</b>
<b>III. 33</b>	Synthèse du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazacyclohexane (78)	<b>73</b>
<b>III. 34</b>	Synthèse du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-phenyl-1,3,5triazacyclohexane (79)	<b>74</b>

<b>III. 35</b>	Synthèse du 1,3-diphényl-5-(2-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>80</b> )	<b>75</b>
<b>III. 36</b>	Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>81</b> )	<b>76</b>
<b>III. 37</b>	Synthèse du 1,3,5-tri(2-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>82</b> )	<b>77</b>
<b>III.38</b>	Synthèse du 1,3,5-tripropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>83</b> )	<b>78</b>
<b>III. 39</b>	Synthèse de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>84</b> )	<b>79</b>
<b>III.40</b>	Essai de préparation du complexe [(Pr <sub>3</sub> TACCuCl <sub>2</sub> )] ( <b>85</b> )	<b>80</b>
<b>III.41</b>	Essai de préparation du complexe ( <b>86</b> ) [(iPr <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]	<b>81</b>
<b>III.42</b>	Essai de préparation du complexe ( <b>87</b> ) [(Pr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	<b>82</b>
<b>III.43</b>	Essai de préparation du complexe ( <b>88</b> ) [(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	<b>83</b>
<b>IV.44</b>	Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3, 5- triazacyclohexanes	<b>88</b>
<b>IV.45</b>	Mécanisme réactionnel général d'obtention des triazacyclohexanes symétriques	<b>89</b>
<b>IV.46</b>	Mécanisme réactionnel général de la synthèse des triazacyclohexane asymétriques	<b>94</b>
<b>IV.47</b>	Complexes de cuivre (II) préparé	<b>144</b>
<b>IV.48</b>	Complexes de Fer (III) préparé	<b>153</b>
<b>V.49</b>	Projection des structures moléculaires ML <sub>n</sub> (TAC).	<b>172</b>

**Liste des tableaux**

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>IV.1</b>	Point de fusion, Rendement et $R_f$ des TACs symétriques	<b>89</b>
<b>IV.2</b>	L'analyse par FT/IR des TACs aryles symétrique	<b>90</b>
<b>IV.3</b>	L'analyse par FT/IR des TACs alkyles symétrique.	<b>92</b>
<b>IV.4</b>	Activité antibactérienne de la gentamicine exprimée en tant que diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque.	<b>96</b>
<b>IV.5</b>	Activité antibactérienne du 1,3- bis (4-fluorophényl) -5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane en tant que diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque	<b>96</b>
<b>IV.6</b>	Point de fusion, Rendement et $R_f$ des TACs asymétrique.	<b>97</b>
<b>IV.7</b>	L'analyse par FT/IR des TACs asymétrique.	<b>98</b>
<b>IV.8</b>	L'analyse par RMN $^1\text{H}$ des TACs asymétriques Angles de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane	<b>106</b>
<b>IV.9</b>	L'analyse par RMN $^{13}\text{C}$ et $^{19}\text{F}$ des TACs asymétriques	<b>111</b>
<b>IV.10</b>	Valeurs caractéristiques des bandes d'absorption des triazacyclohexanes symétriques et asymétriques	<b>117</b>
<b>IV.11</b>	Masse molaire des TACs synthésés.	<b>121</b>
<b>IV.12</b>	L'analyse par spectroscopie de masse MS/ ESI des TACs	<b>121</b>
<b>IV.13</b>	Analyse élémentaire des triazacyclohexanes (73), (74), (71).	<b>124</b>
	Les Données Cristallographiques et Paramètres structurale de 1,3-bis(p-fluorophényl)-5-butyl-1,3,5-	

<b>IV.14</b>	triazacyclohexane ( <b>73</b> ).	<b>124</b>
<b>IV.15</b>	Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^4$ ) et Paramètres de déplacement isotrope équivalent ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>73</b> ). Ueq est défini comme 1/3 de la trace du tenseur UIJ orthogonalisé	<b>129</b>
<b>IV.16</b>	Longueurs de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>73</b> )	<b>132</b>
<b>IV.17</b>	Angles de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>73</b> )	<b>132</b>
<b>IV.18</b>	Les Données Cristallographiques et Paramètres structurale de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ).	<b>133</b>
<b>IV.19</b>	Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^4$ ) et Paramètres de déplacement isotrope équivalent ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ), Ueq est défini comme 1/3 de la trace du tenseur UIJ orthogonalisé.	<b>138</b>
<b>IV.20</b>	Longueurs de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ( <b>71</b> ).	<b>140</b>
<b>IV.21</b>	Angle de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane	<b>140</b>
<b>IV.22</b>	Comparaison des paramètres structuraux de ( <b>73</b> ) et ( <b>71</b> ).	<b>141</b>
<b>IV.23</b>	Point de fusion et Rendement des complexes de cuivre synthétisés	<b>145</b>
<b>IV.24</b>	L'analyse par FT/IR des Complexes $[(R_3TAC)CuCl_2]$	<b>146</b>
<b>IV.25</b>	Bandes principales des spectres électronique du complexe de cuivre (II) $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$ (85) et son ligand.	<b>149</b>
<b>IV.26</b>	Point de fusion et Rendement des complexes de fer synthétisés.	<b>153</b>
<b>IV.27</b>	L'analyse par FT/IR des Complexes $[R_3TACFeCl_3]$	<b>154</b>

<b>IV.28</b>	Bandes principales des spectres électronique des complexes de Fe (III)	<b>158</b>
<b>V.29</b>	Principales données calculées pour les complexes $(CO)_3CrPent(FPh)_2TAC$	<b>173</b>
<b>V.30</b>	principales données calculées pour les complexes $Cl_2Fe(Pent(FPh)_2TAC)$ .	<b>175</b>
<b>V. 31</b>	Principales données calculées pour les complexes $Cl_2Ni (Pent(FPh)_2TAC)$ .	<b>179</b>
<b>V.32</b>	Principales données calculées pour les complexes $Cl_2Zn(Pent(FPh)_2TAC)$ .	<b>181</b>

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

La chimie organométallique reste à ce jour un domaine d'investigation considérable dans le cadre de recherches fondamentales ou d'application industrielles et l'un des domaines de la recherche chimique qui connaît la croissance la plus rapide [1].

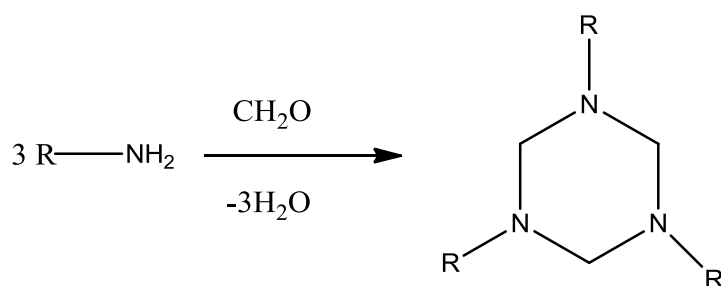
Les composés organométalliques peuvent être définis comme des complexes métalliques contenant au moins une liaison directe métal-carbone [2], et plus généralement, la chimie organométallique concerne les interactions entre des composés organiques (ligands) et des espèces métalliques inorganiques formant des liaisons qui peuvent être des liaisons directes métal-carbone [3] ou des liaisons métal-hétéroatome [4].

Le domaine de la chimie organométallique a connu un développement prodigieux, notamment au cours des dernières décennies où presque tous les objets utilisés dans la vie quotidienne sont produits avec des procédés utilisant directement ou indirectement des composés organométalliques [5].

Les composés organométalliques sont utilisés dans plusieurs domaines d'application, ils sont utilisés comme réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs dans les réactions de polymérisation ou d'oligomérisation des oléfines [6], toutefois, après le formidable succès des complexes à base de platine qui sont utilisés comme des traitements efficaces contre plusieurs types de tumeurs cancéreuses [7], les complexes métalliques (notamment à base de fer, de cobalt, d'or, de ruthénium ...) ont suscité un grand intérêt en tant que composés potentiellement bioactifs [8-10].

Par ailleurs, il est important de signaler l'usage progressif ces dernières années des ligands dont les molécules contiennent dans leurs structures des atomes d'azote.

Les composés azotés hétérocycliques représentent une classe importante dans la chimie structurale et de coordination [11,12] notamment les triazacyclohexanes qui ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amines primaires et de formaldéhyde [13] dans des conditions bien déterminées (**Schéma1**) :



**Schéma 1** La méthode générale pour la préparation des triazacyclohexanes [13].

Les triazacyclohexanes synthétisés sont utilisés comme ligands pour la préparation des complexes organométalliques. Ce choix provient de l'influence qu'exercent ces ligands riches en électrons sur l'activité des complexes métalliques dans lesquels ils sont incorporés.

Le travail de cette thèse est donc, relatif à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux ligands triazacyclohexanes symétriques et asymétriques et à l'étude de leur coordination avec quelques métaux de transition tel que le cuivre et le fer.

Cette thèse est répartie en cinq chapitres :

La première partie, qui compte deux chapitres, le premier chapitre est consacré à un rappel théorique sur les triazacyclohexanes symétriques et asymétriques, nous décrivons également dans le deuxième chapitre de cette partie une mise au point bibliographique sur la théorie des complexes organométalliques. Par la suite, des généralités sont présentées sur les propriétés, les diverses applications des complexes organométalliques.

Le troisième chapitre rassemble les différents protocoles expérimentaux suivis au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre est réservé principalement aux résultats et discussions. On a décrit également la synthèse de nos ligands triazacyclohexanes (TACs) et les méthodes de préparation des complexes avec les ligands symétriques ( $\text{R}_3\text{TAC}$ ).

Enfin, le cinquième chapitre présente une étude théorique sur les triazacyclohexanes asymétriques ( $\text{Ar}_2\text{R}_1\text{TAC}$ ) et leurs complexes organométalliques.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

**Chapitre I**  
**Généralités sur**  
**Les**  
**Triazacyclohexanes**

## CHAPITRE I

## I. LES TRIAZACYCLOHEXANES

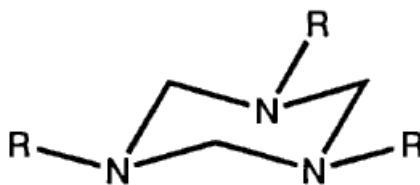
## I.1 Introduction

Les composés hétérocycliques azotés notamment les triazacyclohexanes représentent une classe importante des hétérocycles [14] et à cause de leurs diversité de structures, les 1,3,5-triazacyclohexanes sont utilisés dans la chimie structurale pour étudier la conformation de ce type de molécules [15] et ainsi que dans la chimie de coordination des hétéroatomes avec certains métaux tel que le cuivre, le nickel et le chrome,..[16].

Depuis plusieurs années, la chimie de coordination des 1,3,5- triazacyclohexanes[17] a été développée, les résultats suggèrent que les complexes formés utilisant les triazacyclohexanes comme ligands sont utilisés en catalyse homogène comme catalyseurs dans la réaction de polymérisation ou trimérisation des oléfines[18].

## I.2 Définition des composés 1,3,5-triazacyclohexanes

Les premiers triazacyclohexanes étaient synthétisés par Wellington, Tollen et Henry [13], La formation de 1,3,5-triazacyclohexanes (**Figure I.1**) à partir d'amines primaires et de formaldéhyde est connu depuis longtemps[19]. Les premières descriptions fiables pour la préparation de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane (Me<sub>3</sub>TAC) ont été signalés au milieu des années 1890 [20], En même temps (1893-1895), la préparation et la chimie de plusieurs d'autres dérivés de en d'autres dérivés de R<sub>3</sub>TAC ont été décrites [21].



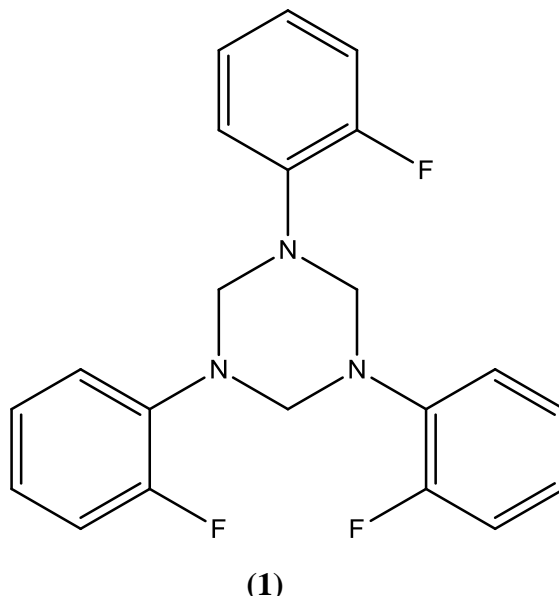
**Figure I.1** : Forme générale de R<sub>3</sub>TAC [20].

## I.3 Les méthodes générales de préparation des composés triazacyclohexanes

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

- 1- la réaction de condensation de formaldéhyde aqueux et d'une amine primaire aliphatique ou aromatique à température ambiante, parfois en présence de l'ion hydroxyde, en donnant des imines qui se trimérisent en donnant les 1, 3,5-triazacyclohexanes [22].

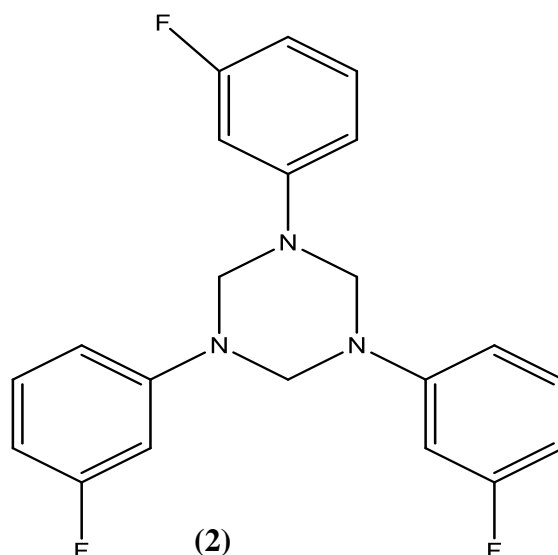
Le composé 1,3,5-tri(*o*-fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (**1**) a été synthétisé à partir de la condensation de formaldéhyde avec 2-fluoroaniline en présence de hydroxyde de sodium avec un rendement de 81% (**Figure I.2**) [23].



**Figure I.2** 1,3,5-tri(*o*-fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (**1**) [23]

- 2- Ajout du paraformaldéhyde à l'amine primaire dans un solvant aromatique (toluène, xylène, ...) avec ou sans base [24].

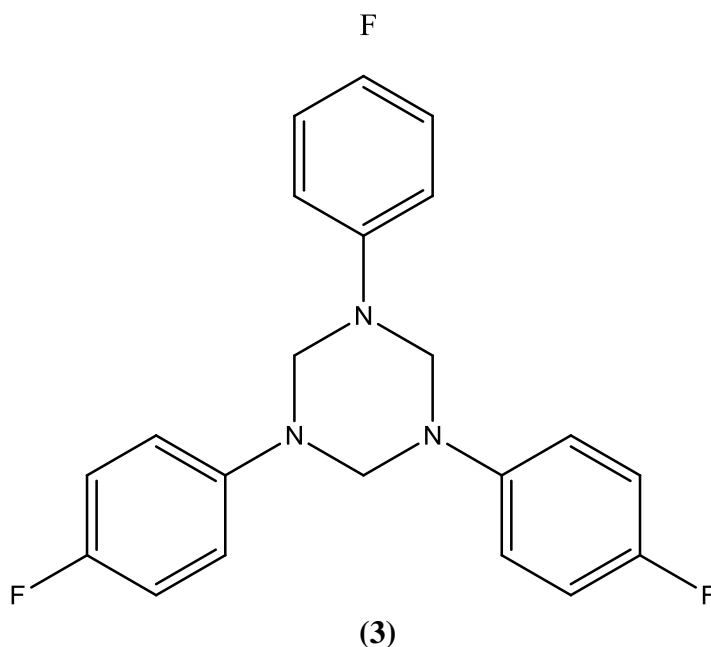
Le composé 1,3,5-tri(*m*- fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (**2**) a été synthétisé à partir de la condensation du paraformaldéhyde avec le 3-fluoroaniline en présence du benzène sec avec un rendement de 79% (**figure I.3**) [23].



**Figure I.3** 1,3,5-tri(*m*-fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (2) [23]

3- Addition d'un formaldéhyde à une solution d'amine primaire dans l'alcool [25].

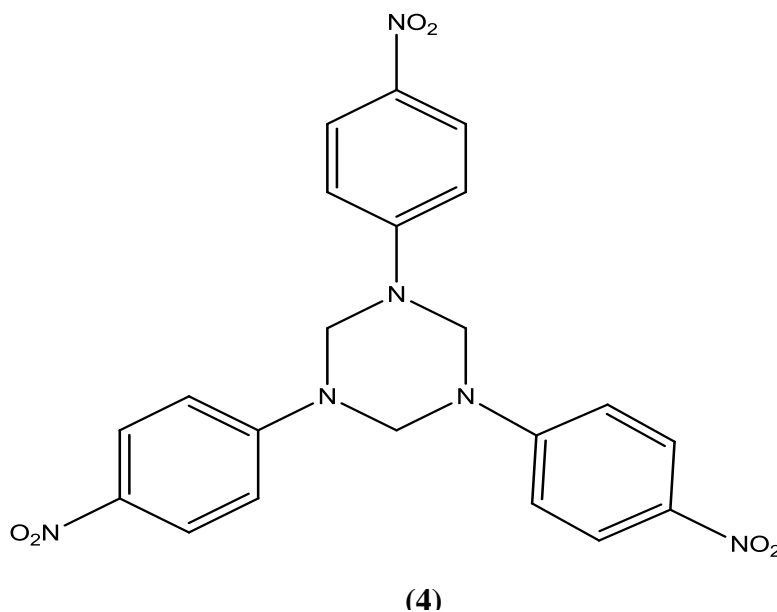
Le composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (3) a été synthétisé à partir de la condensation du formaldéhyde avec le 4-fluoroaniline dans l'éthanol avec un rendement de 69% (figure I.4) [23].



**Figure I.4** 1,3,5-tri(*p*-fluorophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (3) [23]

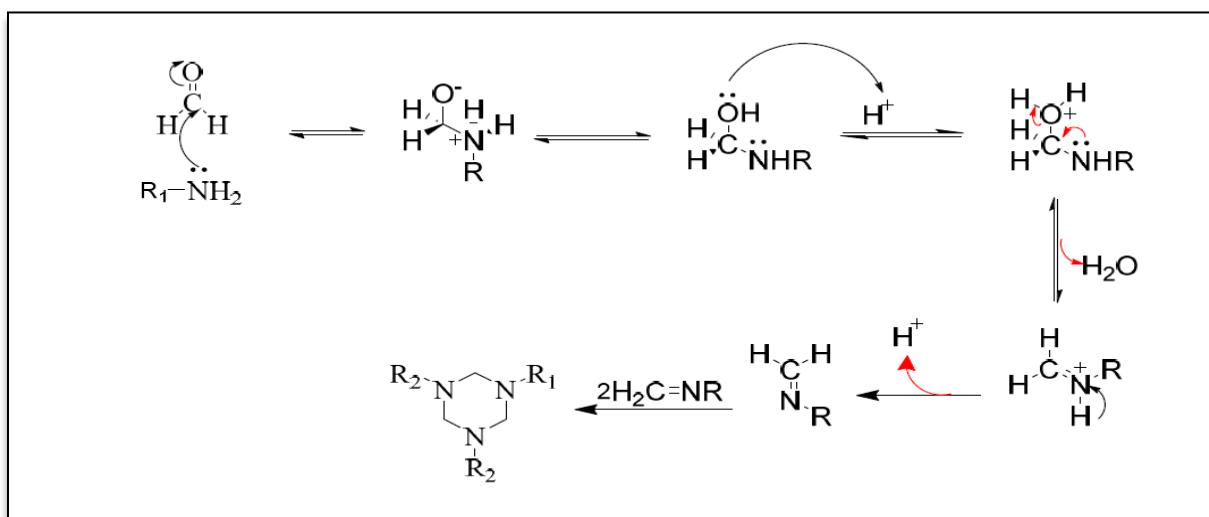
- 4- Condensation élaborée dans des conditions anhydres en chauffant l'amine primaire avec le paraformaldéhyde dans un solvant inerte ou avec le diméthylsulfoxyde  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  en présence de pentoxyde de phosphore  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  pour engendrer le formaldéhyde [26].

Le composé 1,3,5-tri(*p*-nitrophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (**4**) a été synthétisé à partir de La réaction du *p*-nitroaniline et le diméthylsulfoxyde en présence de pentoxyde de phosphore avec un rendement 43% (**figure I.6**) [26].



**Figure I.5** 1,3,5-tri(*p*-nitrophenyl) -1,3,5-triazacyclohexane (**4**) [26]

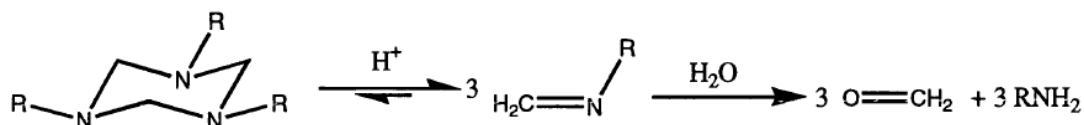
Le mécanisme réactionnel général de la formation des 1,3,5-trisubstitués-1,3,5-triazacyclohexanes



**Schéma I.2** Mécanisme réactionnel général de la formation des 1,3,5-trisubstitués-1,3,5-triazacyclohexanes [27]

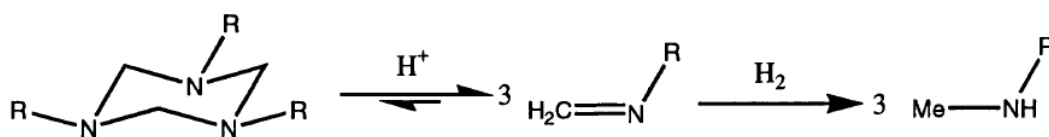
## I.4 Composés Triazacyclohexanes et Stabilisation

Les composés triazacyclohexanes sont stables dans les milieux neutres ou basiques mais ils se décomposent assez facilement en milieu acide concentré. Dans les conditions acides, la structure cyclique du triazacyclohexane est en équilibre avec son alkylméthylèneimine qui peut réagir avec l'eau pour donner l'amine primaire et le formaldéhyde correspondants (**Schéma I.3**) [28].



**Schéma I.3** Décomposition de  $R_3TAC$  dans le milieu acide concentré [28]

Avec l'addition de zinc aux conditions acides, de l'hydrogène est libéré, qui peut réagir également avec l'alkylméthylèneimine pour produire une alkylméthylamine (**schéma I.4**) [29].



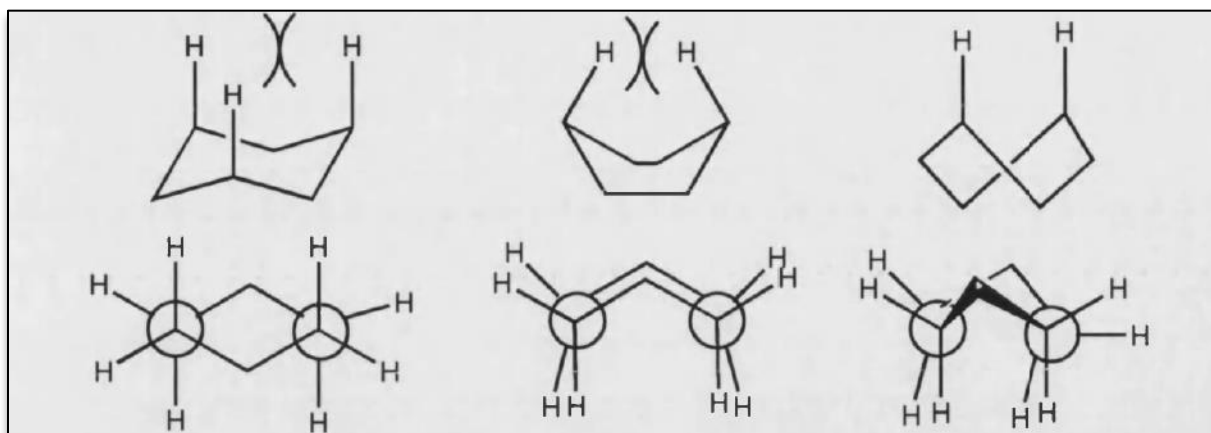
**Schéma I.4** Décomposition de  $R_3TAC$  dans le milieu acide avec ajout du zinc [28]

## I.5 Classification et étude conformationnelle des 1,3,5-triazacyclohexanes

De façon conformationnelle, Les triazacyclohexanes peuvent être considérés comme similaires aux cyclohexanes [30].

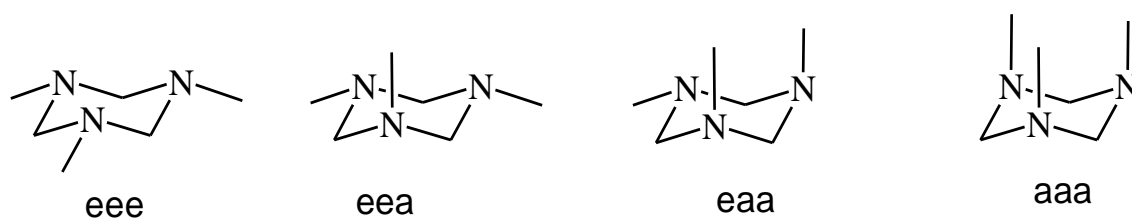
Les cyclohexanes substitués et les composés hétérocycliques ont reçu beaucoup d'attention [28], les deux peuvent adopter les conformations : bateau, torsion et chaise, **Figure I.6**, dans le cas du cyclohexane, la conformation chaise est la plus stable car elle à des angles de torsion forte. La conformation chaise est 5,5 kcal / mol plus stable que la conformation twist [30] qui à son tour est de 0,9 kcal / mol plus stable que la conformation bateau. La conformation bateau est également exempte de contrainte angulaire mais a une contrainte de torsion considérable ajoutée à déstabilisé par les répulsions de van der Waals entre les atomes d'hydrogène. La conformation twist à 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 [31]



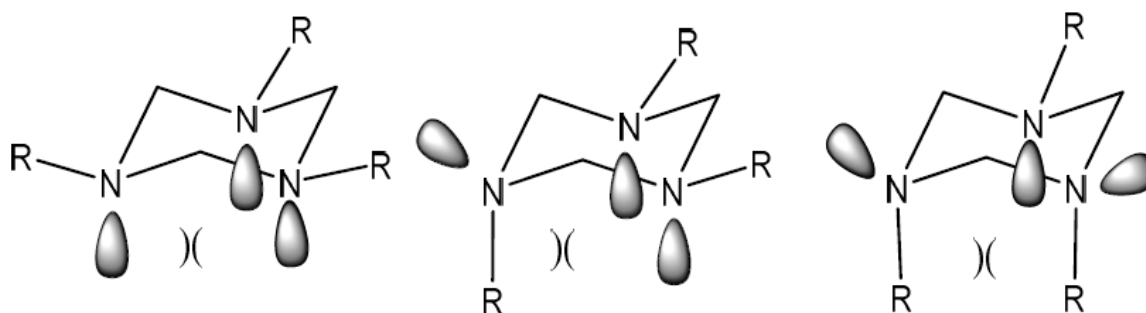
**Figure I.6** Conformations des cyclohexanes [18]

Une variété de conformations de chaise, twist-bateau peut être envisagée pour les 1,3,5-triazacyclohexanes avec un arrangement pyramidal des liaisons aux atomes N. Quatre types de conformation chaise, eee, eea, eaa et aaa (**Figure I.7**) où e est équatorial et a est axial, sont possibles et chacune de ces conformations se traduit par des interactions axiales impliquant des substituants ou des paires d'électrons isolés sur le N des atomes [24].



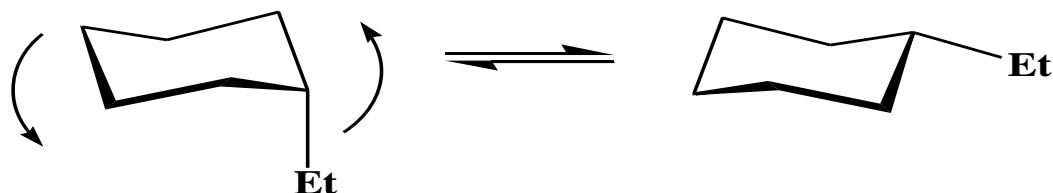
**Figure I.7** Les modèles distincts de l'orientation des substituant de triazacyclohexane [32].

Dans une conformation de chaise, les forces gouvernantes sont les interactions axiales, dans le cas de cyclohexanes substitués, ceux-ci seront substituant - substituant, substituant - proton, ou interactions proton - proton. Pour les triazacyclohexanes, ces interactions sont maintenant entre paires isolées au lieu de protons (**Figure I.8**). Ce changement a un effet dramatique sur la préférence de géométrie préférée entre les cyclohexanes et les triazacyclohexanes [16].



**Figure I.8** Interaction entre les doublets libres et les substituant axiaux / les triazacyclohexanes [27]

Les triazacyclohexanes et les cyclohexanes peuvent subir des inversions cycliques d'un cycle chaise à un autre, ce processus a mis les groupes en position équatoriale étant axiale. Les atomes d'azote des triazacyclohexanes peuvent également subir une inversion de l'atome l'azote; ce processus, qui se produit beaucoup plus facilement, a pour effet de commuter juste un substituant d'équatorial à axial ou vice versa. Ces deux changements conformationnels signifient que tout cyclohexane ou triazacyclohexane peut être en équilibre entre différentes conformations avec l'équilibre poussé en faveur de la géométrie la plus stable, **schéma I.5** [32]



**Schéma I.5** Equilibre entre les conformations des substituants du cyclohexane [32]

### I.5.1 Les triazacyclohexanes symétriques

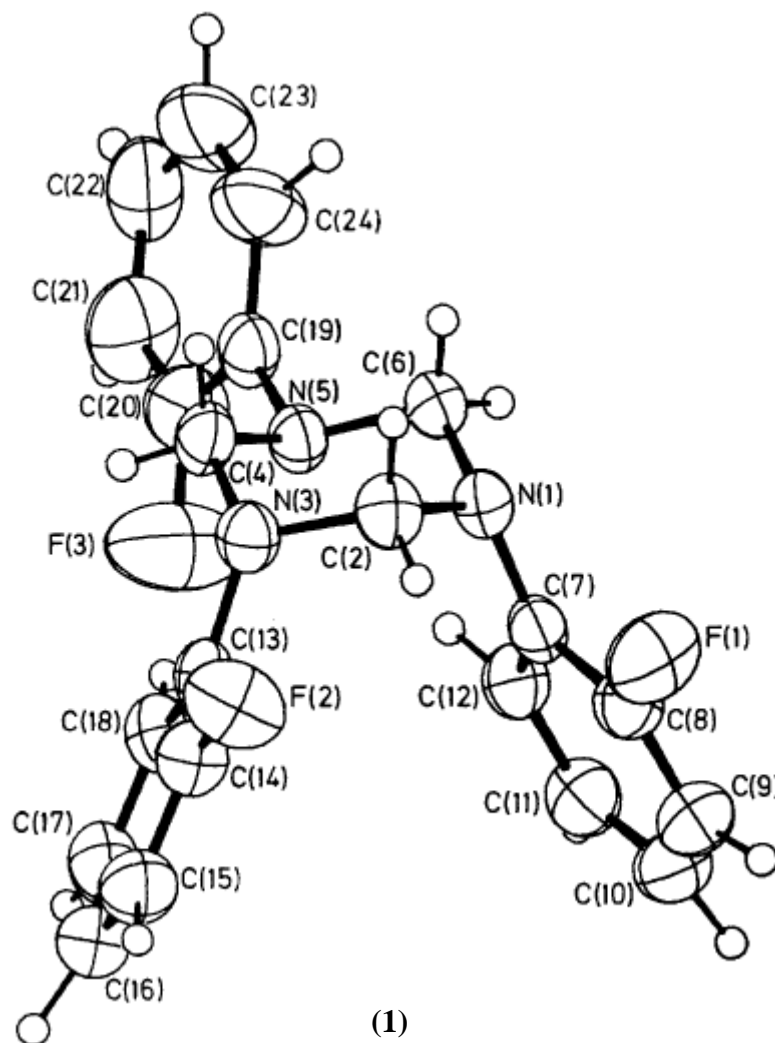
Les composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes et 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes sont des triazacyclohexanes symétriques, où tous les substituants portés par les atomes d'azote sont les mêmes, ces composés sont largement connus depuis 1885, ils ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amine primaire et de formaldéhyde [33].

**I.5.1.1. Les composés 1,3,5 triaryl- 1,3,5 –triazacyclohexanes**

Depuis longtemps, les 1, 3, 5 triaryl- 1, 3, 5 triazacyclohexanes ont été synthétiséepar la condensation de formaldéhyde avec des amines aromatique primaires [13]. Divers 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes adoptent la conformation chaise [34] avec 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 [35].

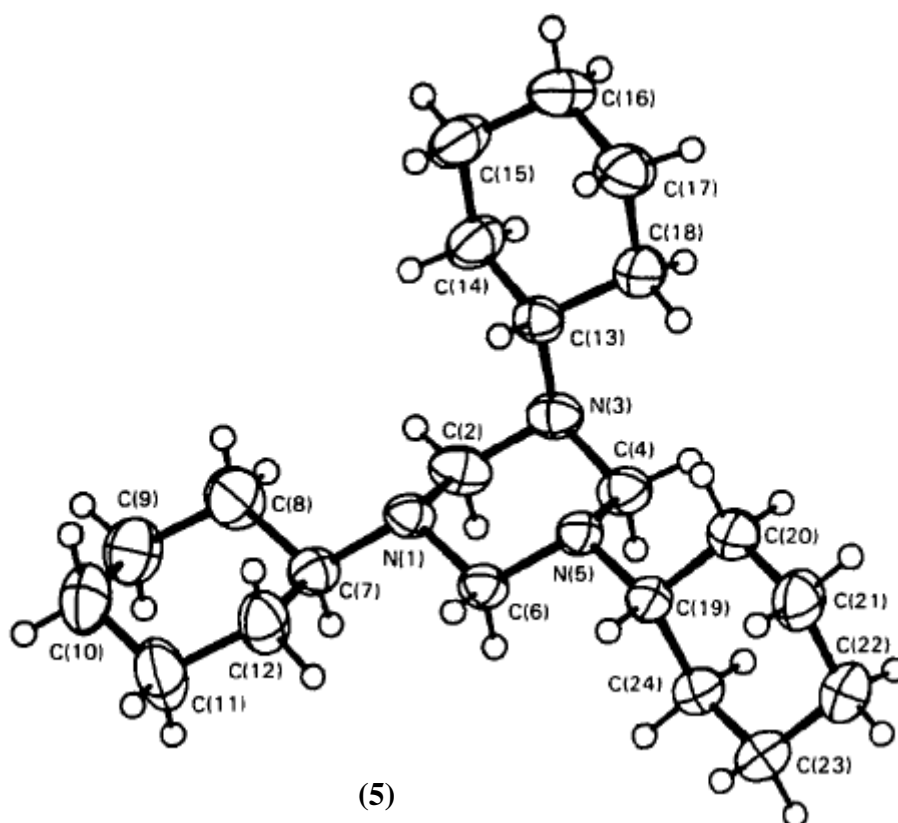
Des étude des propriétés conformationnelles des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes ont été limité à une étude RMN non concluante du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane [36] et une analyse de la structure des rayons X de ce composé qui a montré la molécule adopte une conformation chaise avec une orientation diaxial-équatoriale dans le cristal [37].

Des études cristallographiques a été mené sur un certain nombre de dérivés phényliques substitués en position -o, m et p [23] pour fournir plus d'informations sur les conformations et montrent les structures moléculaires de ces composés. Chaque molécule adopte la conformation chaise avec une orientation diaxial- équatorial (eaa) (**Figure I.9**), avec répulsion diaxiale entre les groupes aryle préférée à celle entre des paires d'électrons isolés.



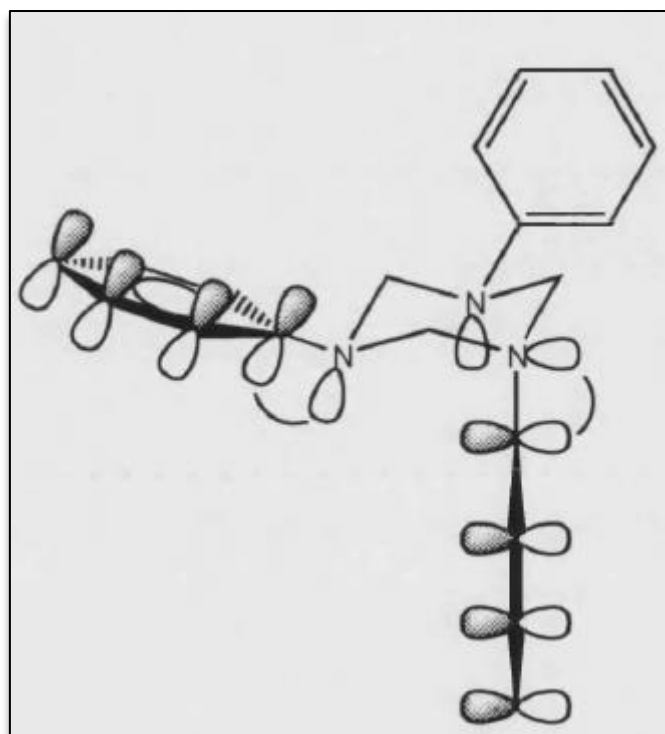
**Figure I.9** Forme chaise avec orientation diaxial- équatoriale du 1,3,5-tri(o-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane (1) [23]

Un résultat similaire a été obtenu pour le composé phényle [37]. L'alternative de la conformation chaise avec une orientation diéquatorial- axiale (eea) a été trouvée dans la structure du 1,3,5-tricyclohexyl-1, 3,5-triazacyclohexane, conformément aux exigences stériques les plus élevées du groupe cyclohexyle (**Figure I.10**)[38].



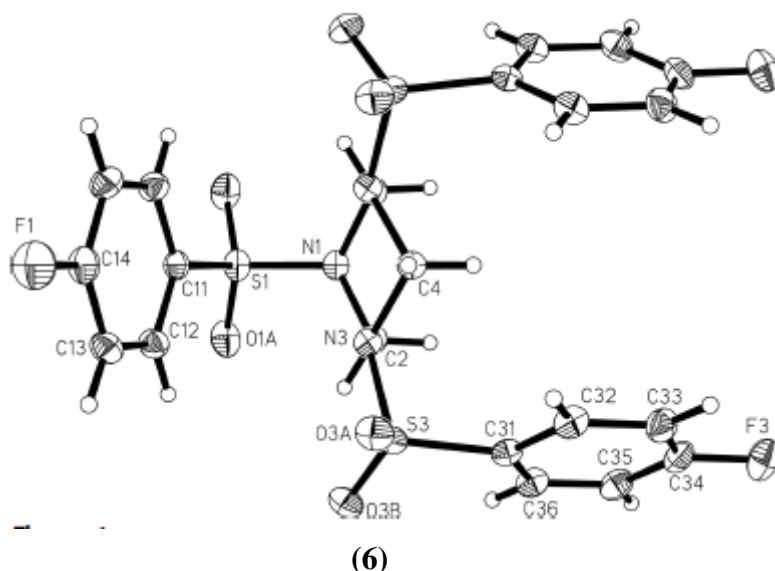
**Figure I.10** Forme chaise avec orientation diéquatoriale-axiale du 1,3,5-tri(cyclohexyl)1,3,5-triazacyclohexane (5) [38]

Les cycles phényles sont alignés perpendiculairement au plan de symétrie du cycle triazacyclohexane qui optimise un recouvrement maximum entre les orbitales  $\pi$  du cycle phényle et les doublets libres portés par les atomes d'azote (**Figure I.11**) [37]. L'inconvénient à cela, est l'orientation des cycles phényles défavorise la répulsion stérique entre les hydrogènes ortho des cycles phényles équatoriales et les voisins protons méthylènes dans le cycle triazacyclohexane. Il y a aussi l'effet stérique entre ces protons ortho des groupes phényles axiales et les doublets libres axiales du cycle triazacyclohexane mais ces interactions sont plus inférieures que celles dans le cas équatorial [23].



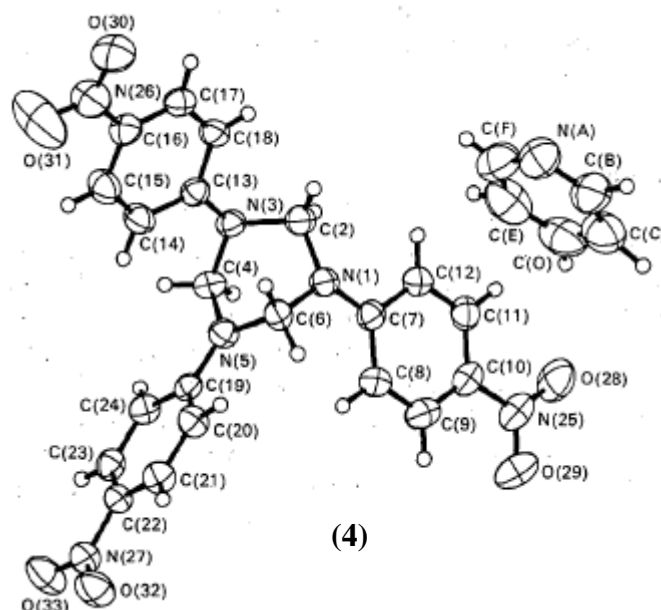
**Figure I.11** Recouvrement maximum entre substituants et doublets libres [29].

Le composé 1,3,5-tri(4-fluorobenzènesulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexane adopte une conformation chaise avec une orientation diaxial-équatoriale avec deux substituants sulfonyle situés dans les positions équatoriales, et un troisième en position axial (**figure I.12**) [39].



**Figure I.12** Structure chaise de 1,3,5-tri(4-fluorobenzènesulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexane (6) [39]

Pour le composé 1,3,5 –tri(p-nitrophenyl)-triazacyclohexane, il fait l'exception est adopte une conformation twist-bateau avec une orientation eea (**Figure I.13**) [38].

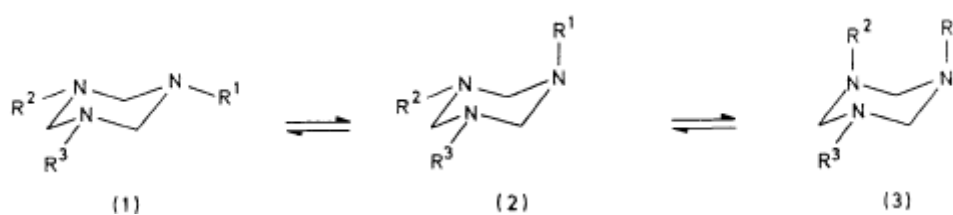


**Figure I.13** Structure twist-bateau du composé 1,3,5 –tri(p-nitrophenyl)-triazacyclohexane (4)[38]

### I.5.1.2 Les composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5- triazacyclohexanes

La conformation des 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes en solution a été étudiée par moment dipolaire et par méthodes de spectroscopie RMN, la première approche suggérant des quantités variables de conformateurs aae, aee, eee [40], les études de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé triméthylique à diverses températures ont été interprétées d'un conformaire aee prédominant [41].

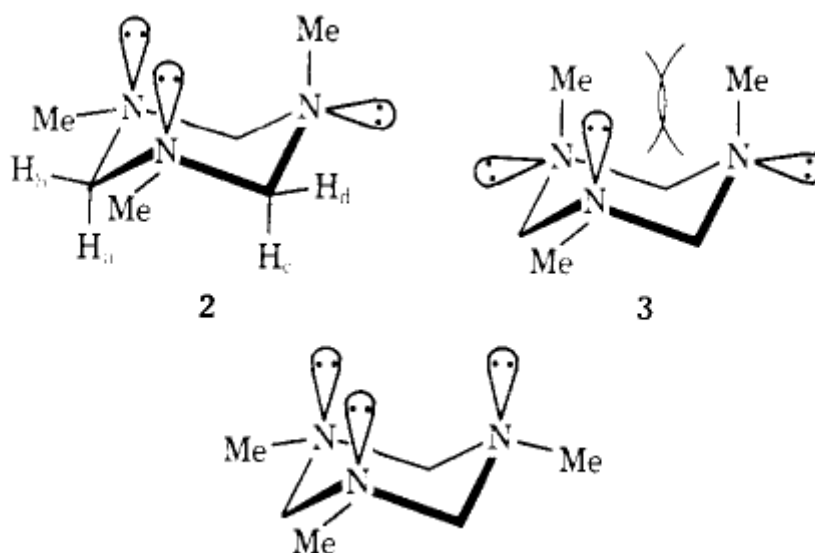
D'après une étude de *Jones et al.* de l'hexahydro-1, 3,5-triazines, montre que les équilibres de type (1) (2) et (3) étaient impliqués (**Schéma I.6**), mais que la proportion de triéquatorial forme (1) était faible pour les composés triméthyl et triéthyl, tandis que pour les dérivés triisopropyle et tri-t-butyle, le conformère diaxial (3) pourrait être négligé. La disponibilité de trialkylhexahydrotriazines à substitution asymétrique permet désormais un test de ces conclusions et une détermination plus précise de la constante d'équilibre impliquées [42].



**Schéma I.6** Les états d'équilibre de l'hexahydro-1,3,5-triazines [42]

Dans ce concept, les deux molécules méthylcyclohexane et 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane devraient placer les groupes méthyle en position équatoriale, car ils sont de plus grande taille qu'un proton ou seule paire, et ainsi réduire aux interactions axiales. C'est en fait le résultat de méthylcyclohexane avec une conformation méthylique axiale supérieure de 1,7 kcal / mol que l'arrangement équatorial [43].

Les études du moment dipolaire sur le système triazacyclohexane suggèrent l'équilibre entre un seul groupe méthyle axial et deux conformations de groupes méthyle axial [44]. Une étude RMN dynamique du proton  $^1\text{H}$  à basse fréquence sur le même système a montré une préférence presque exclusive de la conformation axiale du groupe méthyl [45]. Ce résultat a ensuite été soutenu par une étude dynamique RMN  $^{13}\text{C}$  à basse fréquence qui a rapporté le même résultat (**Figure I.14**) [46].



**Figure I.14** Forme de des groupes méthyl des triazines [45]

Ces résultats montrent qu'il existe des différences surprenantes dans les conformations entre les deux systèmes. Ces écarts de conformation ont été attribués à une réduction des

répulsions stériques entre le groupe méthyle axial et le syn-axial des doublets libre d'azote [31], en outre, une orientation préférentielle des liaisons polarisés, et aussi l'effet anomérique [47], cette orientation aux niveaux des orbitale moléculaire par l'augmentation de recouvrement entre des doublets libres d'azote et l'orbitale antilianeet  $n-\sigma^*$ . L'interaction dipôle-dipôle et autre facteurs éventuel ont diminué le recouvrement des orbitales  $n-\sigma^*$  qui déstabilise la conformation triéquatoriale [27].

Les études sur les triazacyclohexanes des composés 1,3,5-triéthyl, 1,3,5-tri-isopropyl, et 1,3,5-tri-tertbutyl-1,3,5-triazacyclohexane, montrent que les moments dipolaires mesurés prédisent une conformation mono-axiale d'un groupe alkyl étant le plus stable [46].

L'étude la plus récente par RMN du  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  qui étudie les conformations des composés  $\text{Et}_3\text{TAC}$ ,  $\text{iP}_3\text{TAC}$  et 1,3,5-tert-butyl-1,3,5-triazacyclohexane et du 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane, dans différents solvants, révèle des résultats surprenants.[48]

Le spectre RMN du proton  $^1\text{H}$  montre une coalescence est dû aux protons du cycle méthylène des composés 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane, du 1,3,5-triéthyl-1,3,5-triazacyclohexane, du 1,3,5-tri-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane, et le 1,3,5-tri-(tert-butyl)-1,3,5-triazacyclohexane sur une plage de température allant de 330 à 190 K en raison du ralentissement de l'interconversion chaise [48].

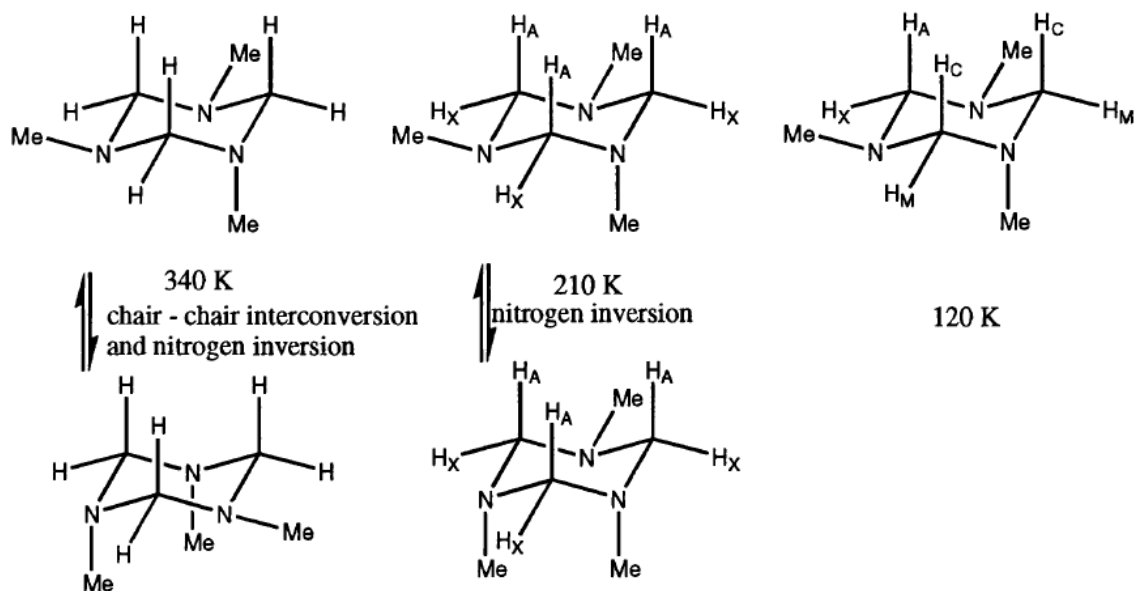
À des températures inférieures à 200 K, dans des solvants qui ne font pas de liaison d'hydrogène avec l'azote, Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  montrent une seconde décoalescence due au ralentissement de l'inversion à l'azote [48].

Dans les conditions d'échange chimiques lents, les spectres des quatre composés montrent une forte préférence pour trois conformations monoaxiales équivalentes. Aucune autre conformation n'est détectée [48].

Dans les solvants qui peut se lier à l'azote par l'hydrogène ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), le composé 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane et le composé 1,3,5-triéthyl-1,3,5-triazacyclohexane montrent une forte préférence pour les conformations monoaxiales, mais ils montrent aussi environ 1% de la conformation triéquatoriale à 120-130 K, ce qui prouve l'atténuation de l'effet anomérique par la liaison hydrogène. Le composé 1,3,5-tri-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane ne montre que des conformations monoaxiales en  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  ; la conformation triéquatoriale n'est pas détectée [49].

Pour le 1,3,5-tert-butyl-1,3,5-triazacyclohexane Il faut noter que c'est un cas rare qui a été documenté de manière inéquivoque ou le tert-butyle préfère l'orientation axiale sans

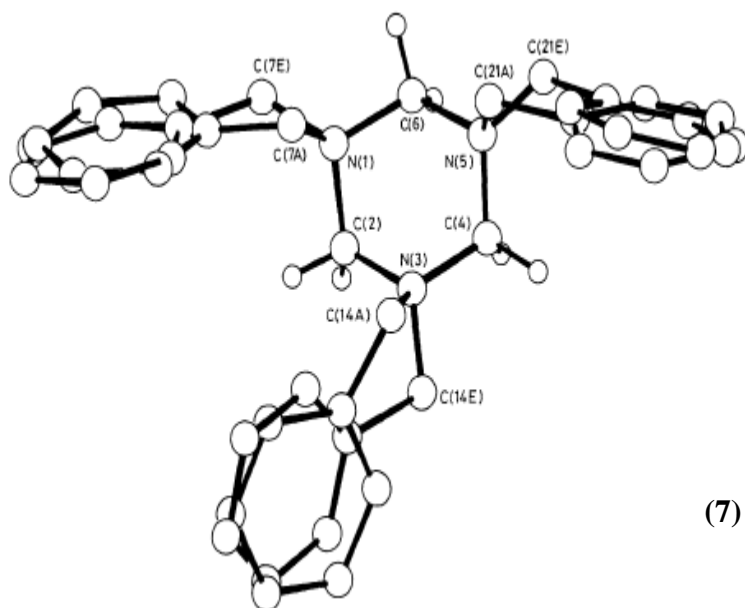
contrainte par les substituants contraposés de la conformation chaise d'un anneau saturé à six chaînons (schéma I.7) [27].



**Schéma I.7** Affection de protons annulaires dans Me<sub>3</sub>TAC à des changements de température [29]

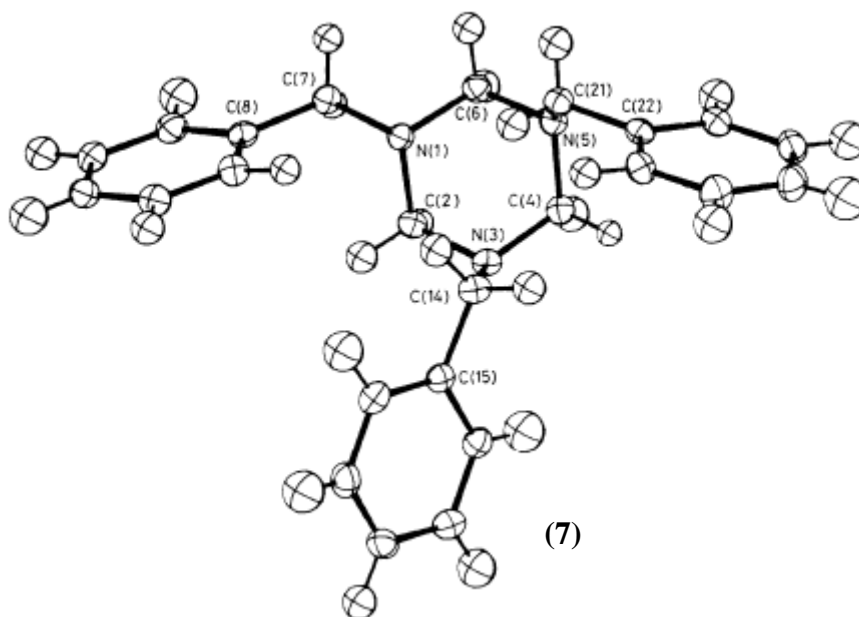
Les conformations des triazacyclohexanes ont également été étudiées par cristallographie aux rayons X. Les trois systèmes dans lesquels cette méthode a été employée sont le 1,3,5-tricyclohexyl- [38], 1,3,5-tribenzyl- [50], et le 1,3,5-tri-p-tolylméthyl-1,3,5-triazacyclohexane [51]. Le système tricyclohexyle réside dans la conformation mono axiale, qui, compte tenu des résultats précédents, serait la structure proposée, en raison de l'étroite ressemblance de

structure avec les substituants isopropyles (Figure I.1 et I.16).



(7)

**Figure I.15** La structure conformationnellement désordonnée du 1,3,5-tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexane (7) à 293 K [50].

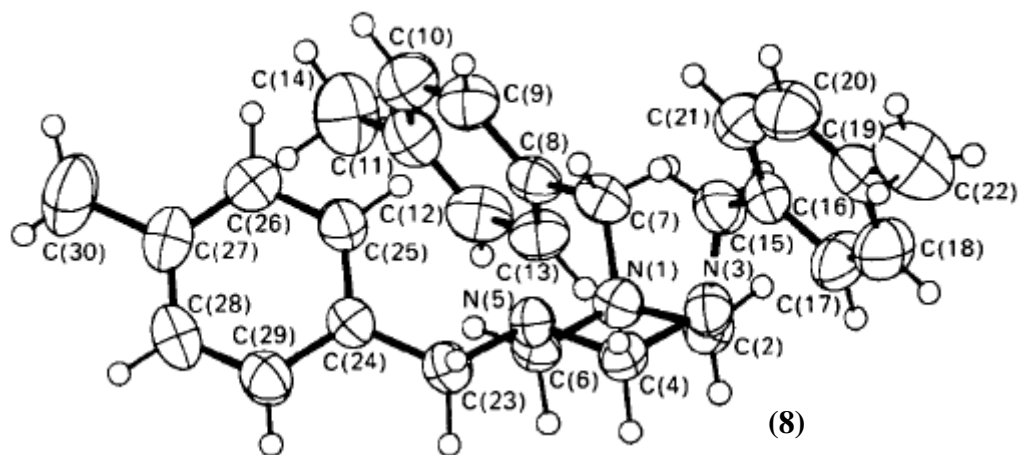


(7)

**Figure I.16** La structure ordonnée du 1,3,5-tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexane (7) 127 K [50]

Toutefois, il n'en va pas de même pour les cas du tribenzyle et du tri-*p*-tolylméthyle (Figure I.17). Le composé tri-*p*-tolylméthyle adopte une conformation mono équatoriale à l'état solide, tout comme le composé tribenzyle en dessous d'environ 250 K. À des températures

plus élevées, dans ce dernier cas, il y a un mélange désordonné entre le mono axial et le mono équatorial.



**Figure I.17** Structure moléculaire et numérotation atomique du tri-p-tolylméthyle (8) [51]

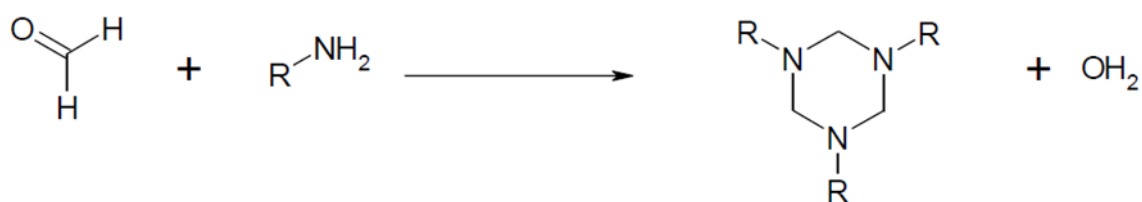
### I.5.1.3 Les Composés Triazacyclohexanes Asymétriques (alkyl/aryl)

Les 1,3,5-tris(alkyl/aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes, 1,3,5-tri(alkyl/aryl)hexahydro-1,3,5-triazines), se forment facilement par la condensation mixte du formaldéhyde avec des amines primaires aliphatiques ou aromatiques [21]. Cette réaction a été signalée au début du siècle dernier et la condensation des alkylamines primaires avec le formaldéhyde donnait des alkylméthylèneimines (Schéma I.8) [52].



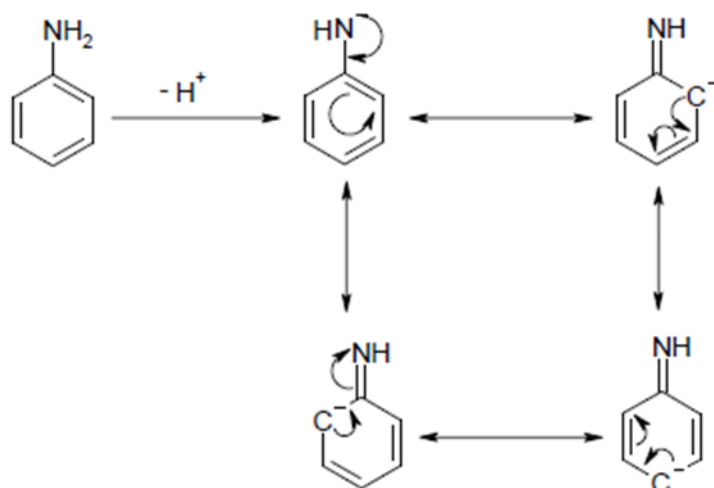
**Schéma I.8** Réaction de condensation des TACs [52]

Toutefois, Graymore [28] a ensuite caractérisé les produits comme des triazacyclohexanes cycliques:



**Schéma I.9a** Synthèse du triazacyclohexane par réaction de condensation [52].

Lorsque l'on tente la condensation d'un mélange d'amines primaires aliphatiques et aromatiques, la distribution statistique est observée, lorsqu'un solvant alcoolique ou un solvant aromatique en présence d'une base ajoutée est utilisé. Cependant, par exemple, dans le cas de la condensation d'un mélange d'amines aliphatiques et aromatiques avec du formaldéhyde en solution dans le toluène, on observe souvent que la condensation des amines aliphatiques est préférée. Dans ce cas, la proportion d'espèces à TAC asymétrique produite par cette méthode est inférieure à ce que l'on pourrait attendre d'une distribution statistique. On suppose que cela soit attribuable à la différence de basicité des amines aromatiques par rapport aux amines aliphatiques, c'est-à-dire que dans le cas de l'amine aromatique, l'acidité des protons de l'amine aromatique est augmentée par rapport à ceux de l'amine aliphatique, par la stabilisation de la base conjuguée par délocalisation dans le système  $\pi$ , (**Schéma I.9b**) [52].

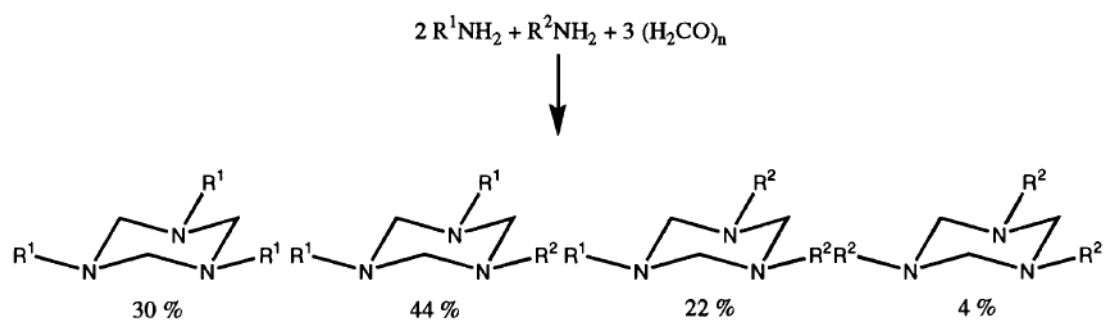


**Schéma I.9b** Stabilisation par résonance de l'aniline déprotonée [52]

Les anilines réagissent à une vitesse réduite par rapport aux amines aliphatiques et, par conséquent, dans cette réaction mixte, entre une aniline et une amine primaire, il se forme un mélange non statistique des quatre produits.

Le pKa de l'aniline, par exemple, est de 4,63, tandis que celui de la méthylamine est de 10,66, l'ajout d'une base à la solution réactionnelle entraîne la déprotonation des amines aromatiques et donc une distribution statistique des produits. On suppose que la basicité comparative des solvants protiques (autres que l'eau) est également attribuable à la basicité relative de ces solvants [52].

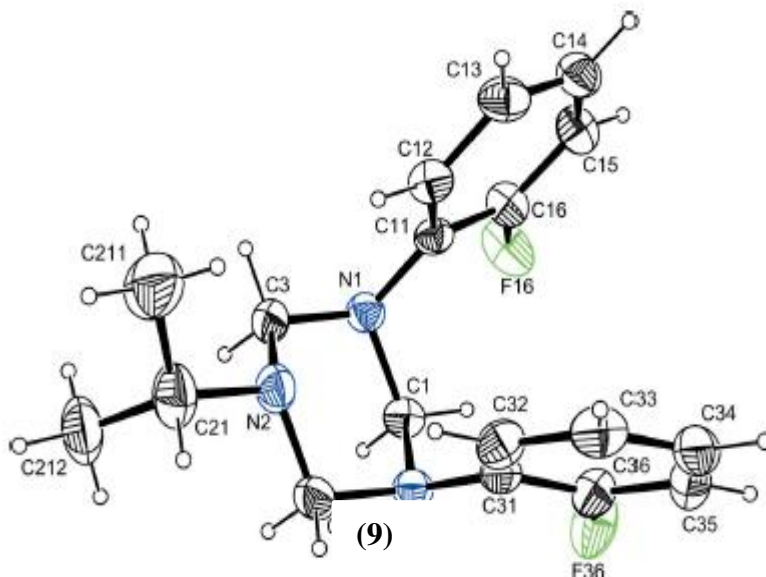
La synthèse de TAC non symétriques portant un substituant  $R^1$  et deux substituants  $R^2$ , par addition d'un grand excès de  $R^2NH_2$  par rapport à  $R^1NH_2$ . La réaction produit un grand excès de  $R^2_3TAC$  comme sous-produit, lorsqu'un rapport de 1: 2 des deux amines primaires est utilisé, on s'attend à un mélange statistique de quatre produits différents, les symétriques  $R^1_3TAC$  30 % et  $R^2_3TAC$  4 %, et les asymétriques  $R^1_2R^2TAC$  44 % et  $R^1R^2_2TAC$  22 %. Le rapport réel dépend de la réactivité des deux amines. Cette réactivité comprend à la fois la force du donneur de la paire d'azote isolé à un électrophile, tel que le formaldéhyde, et tout effet stérique communiqué par la taille et la forme du groupe alkyle attaché à cet azote (Schéma I.10) [29].



**Schéma I.10** Mélange statistique de triazacyclohexanes issu de la réaction d'un mélange 2: 1 de deux amines avec du paraformaldéhyde [29].

Le composé 3,5-Bis (2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**9**) a une forme d'un triazacyclohexane asymétrique de type  $R_1Ar_2TAC$  ou il est synthétisé à partir de la

condensation mixte d'amine primaire : isopropylamine et le 2-fluoroaniline dans le rapport 1 : 2 avec le formaldéhyde (**Figure I.18**), le triazacyclohexane adopte une conformation chaise avec une orientation équatorial-diaxial ; les substituants fluorophenyl sont en position axial tandis que l'isopropylamine se trouve en position équatorial [53].



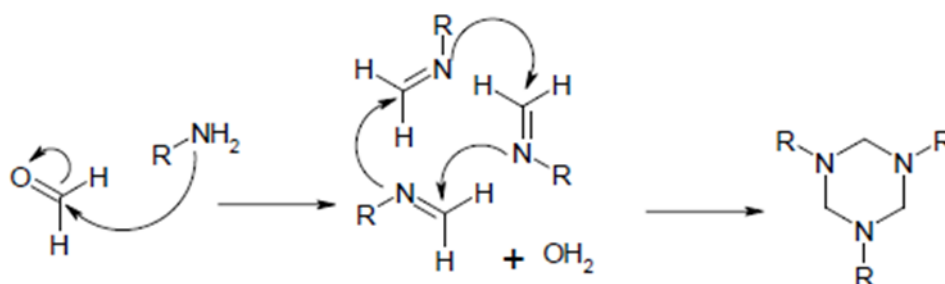
**Figure I.18** Structure 3,5-Bis (2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**9**) [53]

## I.6 Propriétés des triazacyclohexanes

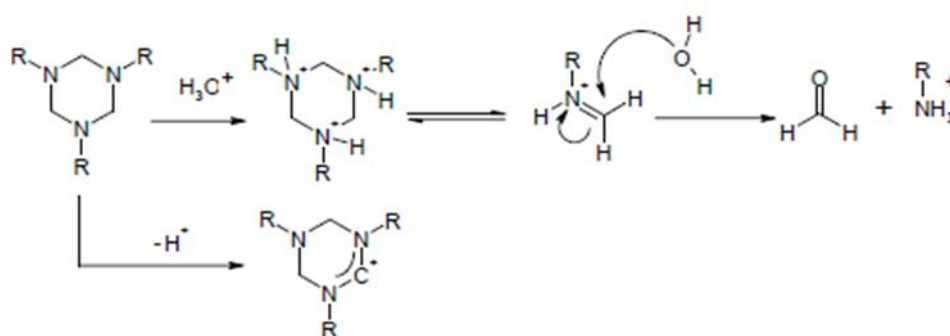
1- Les molécules de triazacyclohexanes sont sensibles à diverses conditions environnementales : Au-delà d'une certaine température et supérieure à 60-70° C, les hétérocycles sont sujets à l'équilibre, c'est-à-dire qu'un mélange de deux ou plusieurs espèces de TAC symétriques, lorsqu'il est chauffé, le TAC est converti en une distribution statistique d'hétérocycles mixtes et symétriques, par échange d'amines primaires [29].

Par conséquent, il n'est pas possible de séparer un mélange de TAC par distillation à une pression donnée si leur point d'ébullition à cette pression dépasse la température à laquelle l'équilibre se produit, car cela entraîne simplement la formation et la distillation des espèces symétriques les plus volatiles, laissant un résidu comprenant les espèces symétriques les moins volatiles [29].

2- Les molécules de TAC ne sont pas stables dans des conditions acides aqueuses : L'hétérocycle se décompose rapidement lors de l'ajout d'acides aqueux, en retournant au formaldéhyde et au sel protoné de l'amine primaire concernée (**schémas I.11a, I.11b**).

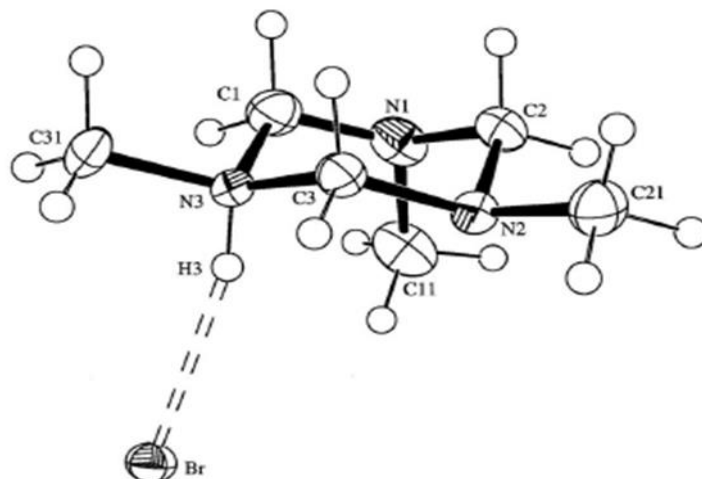


**Schéma I.11a** Mécanisme de formation de l'hétérocycle, via les intermédiaires Imine [29].



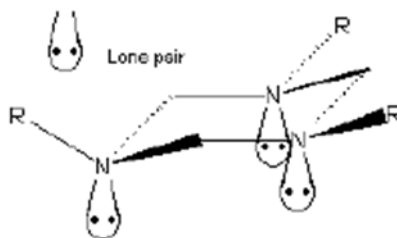
**Schéma 1.11b** Mécanisme de décomposition de l'hétérocycle en acide, via l'intermédiaire de l'imine, et en cations d'amidinium par abstraction des hydrures [29].

Ceci représente une décomposition irréversible du cycle. Les molécules TAC peuvent être protonées sans décomposition, en l'absence de milieu aqueux ; par exemple par addition directe de HBr(g) à une solution TAC dans un solvant non protique, **figure I.19**.



**Figure I.19** Structure cristalline du bromhydrate de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane [29]

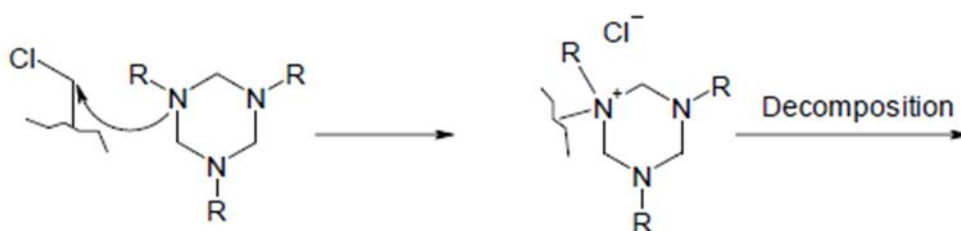
**3-** La molécule TAC est plus stable dans la conformation "chaise" et, en raison des effets de la répulsion électrostatique entre les substituants, la conformation la plus stable voit les trois substituants "R" orientés dans une disposition "équatoriale, équatoriale, axiale" (voir **figure I.20**), ou "équatoriale, axiale, axiale". Il n'y a bien sûr aucun potentiel de stéréoisomérisation dans les molécules TAC, car les centres azotés  $sp^3$  non complexés ne présentent pas de chiralité. L'examen des positions relatives des centres d'azote dans la conformation chaise (étant donné la disposition tétraédrique des substituants autour des centres  $sp^3$ ) montre que les paires de donneurs isolés doivent être orientées axialement, lorsque les substituants "R" sont équatoriaux, voir **figure 1.20** :



**Figure I.20** Molécule du TAC, montrant les orientations des substituants par rapport aux centres d'azote [29].

4- Bien que les molécules TAC puissent être facilement synthétisées en incorporant divers substitués d'hydrocarbures, elles ne tolèrent pas toute une série de fonctionnalités autres que les acides :

- ❖ Les tentatives d'incorporer des fonctionnalités d'halogénure d'alkyle aboutissent à la décomposition en matériaux insolubles qui sont difficiles à caractériser, mais qui peuvent raisonnablement être considérés comme un mélange de produits de quaternisation des amines tertiaires dans le cycle, voir **figure I.21**.



**Figure I.21** Réaction de l'azote du cycle du TAC avec la fonction chloroalkyle [29]

Les espèces aryles portant des substitués halogénés ne présentent pas de tels problèmes, n'étant pas sujettes à des attaques nucléophiles.

- ❖ Les tentatives de produire une molécule de TAC incorporant de la 4-hydroxyaniline ont échoué inopinément, le réactif n'a pas réagi avec le formaldéhyde pour former des TAC comme prévu, même comme son sel de sodium (déprotoné). Cela suggère que l'effet inductif de retrait d'électrons du substituant para-hydroxyle a réduit de manière significative la réactivité de la fonctionnalité amine. En outre, les groupes phénoliques sont capables de réagir avec le formaldéhyde.
- ❖ La plupart des boranes se coordonnent fortement aux fonctionnalités amines, comme le font des espèces similaires telles que les trialkylaluminiums, et, dans le premier cas, peuvent provoquer la décomposition.

5- Les molécules de TAC tolèrent les substitués hydroxyalkyles, mais pas les thiols, car l'acidité de ces derniers provoque leur décomposition.

Alors que les amines primaires aromatiques peuvent être facilement incorporées dans une molécule TAC, l'espèce résultante est un donneur d'électrons beaucoup plus faible que l'espèce équivalente à base d'amine aliphatique, en raison du même effet de délocalisation qui rend les anilines plus acides que leurs équivalents aliphatiques. (Une exception à cet effet est observée lorsque les p-orbitaux du substituant aromatique sont disposés orthogonalement à la paire d'azote isolé, ce qui empêche le chevauchement et donc la conjugaison). Cela peut se

produire en raison de contraintes stériques imposées par des substituants volumineux en ortho du groupe azoté). Pour cette raison, et en raison de la masse stérique inhérente associée aux substituants aromatiques, les molécules TAC dérivées entièrement d'anilines ont été considérées comme des ligands pauvres, bien que des espèces asymétriques portant un substituant aromatique aient été jugées potentiellement appropriées [53].

### **I.7 Conclusion**

Dans ce chapitre, on a abordé une mise au point bibliographique sur les triazacyclohexanes, notamment leurs différentes méthodes de synthèse ainsi que leurs propriétés qui leur donnent une grande importance dans différents domaines.

**Chapitre II**  
**Complexes de ligands**  
**Triazacyclohexanes**

## Chapitre II

### II. Complexes de ligands triazacyclohexanes

#### II.1 Introduction

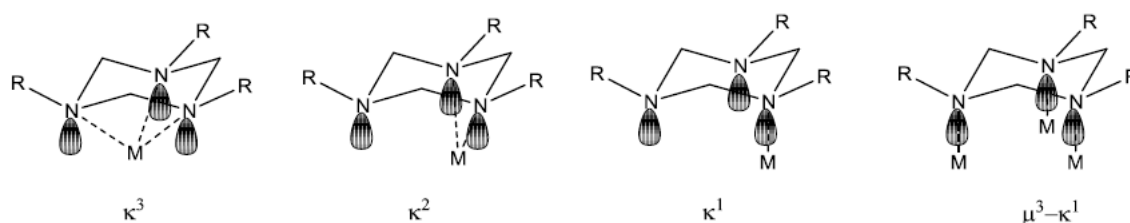
Les complexes organométalliques sont d'une importance majeure en raison de leur grande polyvalence et de leur capacité à s'adapter avec précision à toute réaction donnée et en tant que source de catalyseurs activés [29]. Les complexes organométalliques contiennent des groupes organiques attachés à un métal central par des liaisons métal-carbone (M-C). Ces complexes subissent un ensemble de réactions élémentaires, dont beaucoup libèrent des produits contenant de nouvelles liaisons C-C ou C-H [54].

La forme générale des complexes organométalliques pourrait s'écrire  $L_mMX_n$ , et comprend un centre métallique (M), un ensemble de ligands (L) et un certain nombre de groupes labiles (X). Le site actif d'un complexe organométallique est le centre métallique qui peut être n'importe quel métal, d'un métal alcalin à un élément de type p-bloc. Après la sélection d'un métal, il y a généralement un choix d'états d'oxydation qui peuvent modifier considérablement la dureté ou la souplesse de ce métal et donc son affinité pour différents substrats [16].

#### II.2 Triazacyclohexanes comme ligands

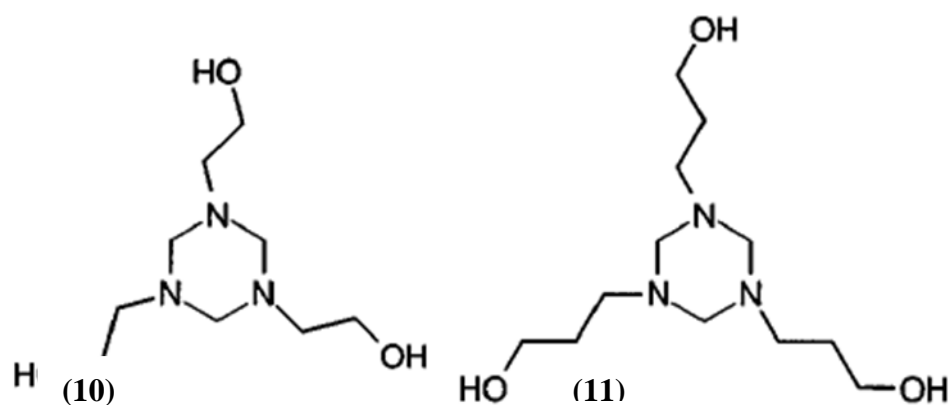
Les triazacyclohexanes ont été appliqués pour la première fois comme ligands en 1959, avec plusieurs composés carbonyles de molybdène et de chrome et caractérisés par spectroscopie IR [55]. Des expériences détaillées limitées ont cependant été menées jusqu'aux années 1990, lorsque *Fuchs et al.* (Cu) [56], *Baker et al.* (Mo, W, Cr) [57-62] ont commencé des recherches sur la complexation à une variété d'espèces de carbonyles métalliques. Les résultats de ces groupes montrent que les  $R_3TACs$  se lient de manière faciale aux métaux du groupe 6 pour former des complexes  $\kappa^3$  stables. En revanche, *Fuchs et al.* ont montré que le Cu est lié sur une base  $\kappa^1$  et que le  $R_3TAC$  peut agir comme un ligand de pontage. Une série d'autres métaux ont depuis été complexés avec des ligands  $R_3TAC$  pour donner une variété de modes de coordination. Il a été démontré que Ti, [63], Y, [64] La, [64] Sm, [64], Re, [65] Ge, [66] Sn, [66], Sc [67], et Ca [68] adoptent chacun le mode de coordination  $\kappa^3$ , tandis que le lithium est capable soit de  $\kappa^3$  soit de  $\mu^3-\kappa^1$  [69].

Le comportement de coordination inhabituel, à savoir la capacité de basculer entre agir en tant que ligand mono-, bi- ou tridenté via le glissement de l'anneau, est due à l'orientation fixe des paires isolées d'azote, **figure II.22**. Des études de calcul théorique non publiées ont montré que l'énergie d'activation prévue pour le glissement d'anneau est relativement faible. Ceci s'explique par l'augmentation du chevauchement orbitalaire obtenu par le glissement de l'anneau de  $\kappa^3$  à  $\kappa^2$  ou  $\kappa^1$ . Le mode de liaison adopté semble dépendre presque entièrement du centre métallique plutôt que du ligand lui-même [18].

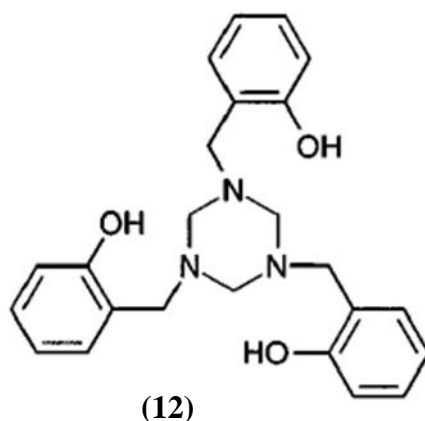


**Figure II.22** Les modes de coordination possibles des ligands triazacyclohexanes. R = alkyle, M= métal. Les coordonnées possibles dépendent du métal [18].

Depuis 1990, de nombreuses recherches ont été menées sur la préparation et les propriétés des complexes métalliques de  $\eta^3$ -1,3,5-triazacyclohexane [70-84]. Bien que la littérature traitant des triazacyclohexanes soit abondante et que les triazacyclohexanes portant des groupes fonctionnels (par exemple hydroxyle, allyle, nitro, nitrile, esters, amides, pyridyl) [85] soient bien connus, les études de la chimie de coordination de cette famille de ligands ont été limitées aux 1,3,5-triazacyclohexanes avec des substituants simples (par exemple Me, t-Bu, i-Pr, PhCH<sub>2</sub>), jusqu'à ce que *Baker et al.* ont fait des recherches sur la chimie de coordination des composés 1,3,5-triazacyclohexanes à fonction hydroxyle sur les trois composés 1,3,5-tri(2-hydroxyéthyle)-1,3,5-triazacyclohexane, 1,3,5-tri(3-hydroxypropyle)-1,3,5-triazacyclohexane et 1,3,5-tri(o-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane [57] (**figure II.23a, Figure II.23b**).

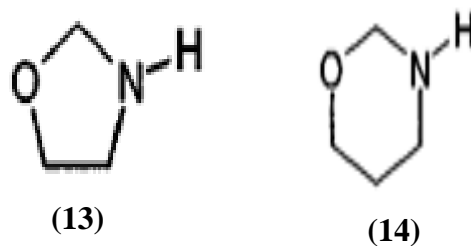


**Figure II.23a** 1,3,5-tri(2-hydroxyéthyle)-1,3,5-triazacyclohexane (10) et 1,3,5-tri(3-hydroxypropyle)-1,3,5-triazacyclohexane (11) [57]



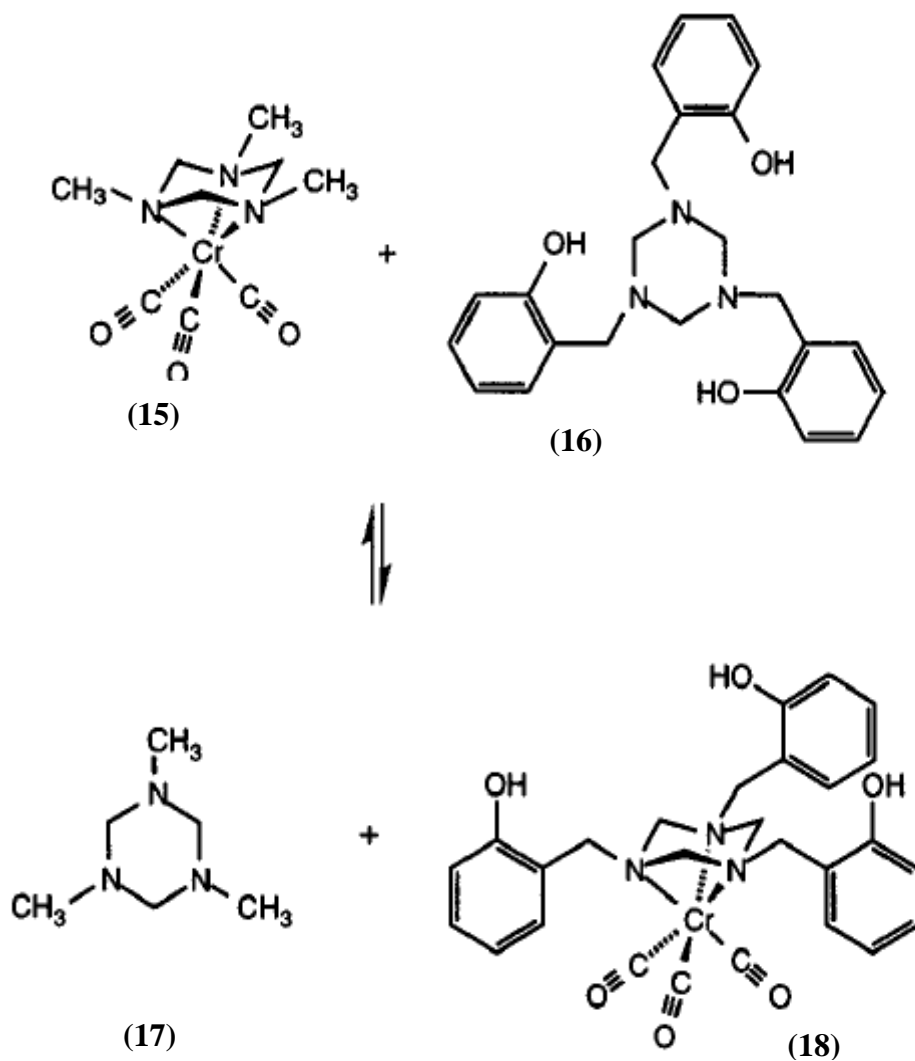
**Figure II.23b** 1,3,5-tri(o-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane (12) [57]

Ces triazacyclohexanes fonctionnalisés sont facilement synthétisés [86-87] mais la présence de groupes hydroxyles dans ces composés complique leur chimie. [87-88] Par exemple, à des températures élevées, 1,3,5-tri(2-hydroxyéthyle)-1,3,5-triazacyclohexane, 1,3,5-tri(3-hydroxypropyle)-1,3,5-triazacyclohexane peuvent être converties en oxazolidine (13) et en tétrahydro-1,3-oxazine (14) respectivement (Figure II.24) [87].



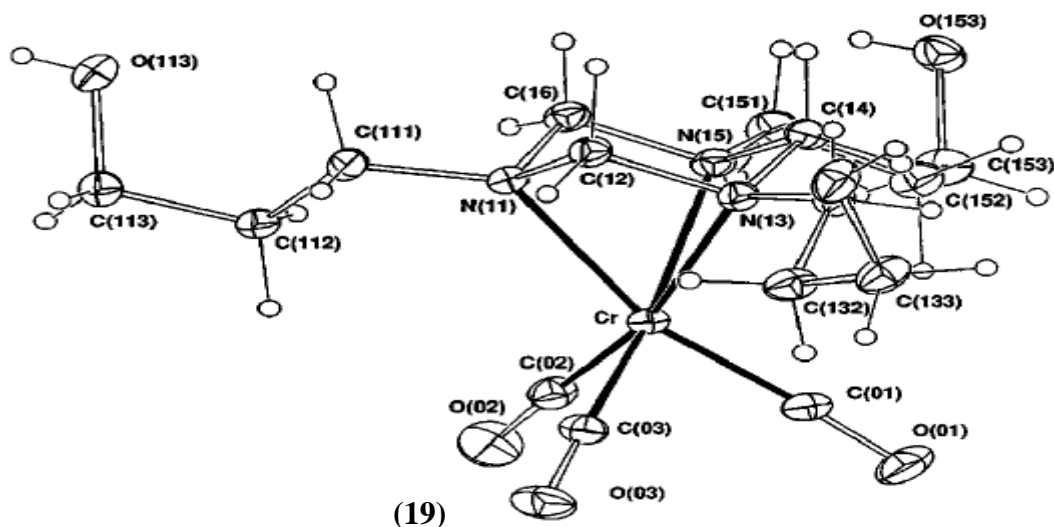
**Figure II.24** oxazolidine (13) et en tétrahydro-1,3-oxazine (14) [87]

Dans cette recherche *Baker et al*, ils ont étudié l'effet des groupes hydroxyles sur la chimie de coordination du chrome des triazacyclohexanes fonctionnalisés [87], Au cours de cette recherche, il a également été démontré que l'exposition d'un complexe  $(R_3TAC) MCl_3$  à un excès de  $R'_3TAC$  non coordonné conduisait à un équilibre d'échange de ligands, démontrant clairement la labilité des ligands TACs [87, 63]. **Schéma II.12.**



**Schéma II.12** Schéma représentant l'équilibre entre le complexe de chrome le groupe  $\text{CH}_3$  labile [87]

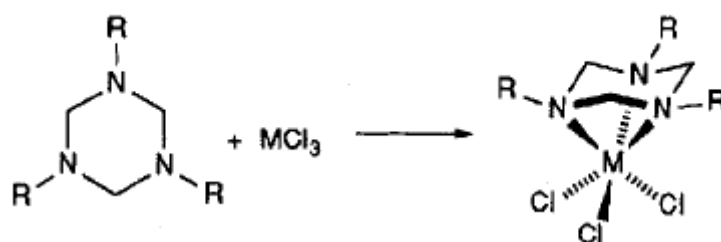
La structure cristalline du complexe de chrome est représentée sur la **figure II. 25**



**Figure II.25** Structure cristalline de  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(1,3,5\text{-tri}(3\text{-hydroxypropyle})\text{-}1,3,5\text{-triazacyclohexane})]$  (19)[87]

Pendant ce temps, *Fuchs et al.* ont démontré la synthèse de ligands  $\text{Me}_2\text{HTAC}$  asymétriques, conduisant à différentes caractéristiques de coordination et réactivité. Il a également été constaté au cours de ce travail de synthèse que la modification du ligand était possible «a postieri» (post-complexation) sans perte ni effet sur le Cu lié [56].

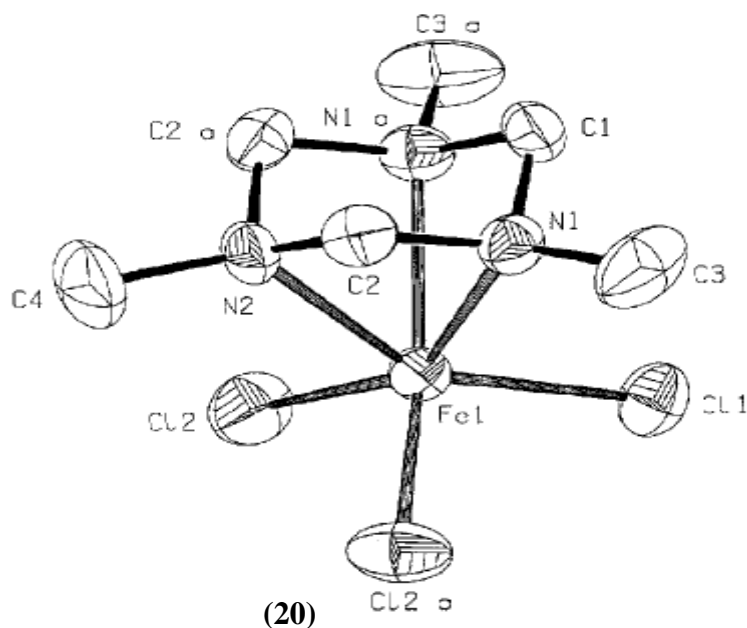
À peu près au même moment, *Köhn et al.* ont synthétisé (Schéma II.13) et caractérisé des complexes TAC de  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$  [72]. En utilisant des ligands  $\text{Me}_3\text{TAC}$  et  $i\text{Pr}_3\text{TAC}$ , des complexes  $\kappa^3$  ont été synthétisés à partir de  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  et directement à partir de  $\text{FeCl}_3$ .



**Schéma II.13** Synthèse des complexes TAC  $\text{MCl}_3$

M= Métal [72]

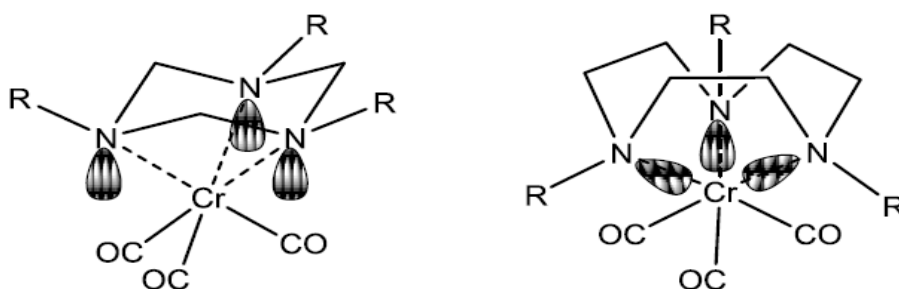
La structure du  $(\text{Me}_3\text{TAC})\text{FeCl}_3$  a été observée par diffraction des rayons X monocristallins comme étant hautement symétrique (Figure II.26), avec tous les substituants alkyle équatoriaux (eee) et les liaisons Fe-N toutes mesurées à 2,25 Å [72].



**Figure II.26** Structure cristalline de  $(\text{Me}_3\text{TAC}) \text{FeCl}_3$  (20) [72]

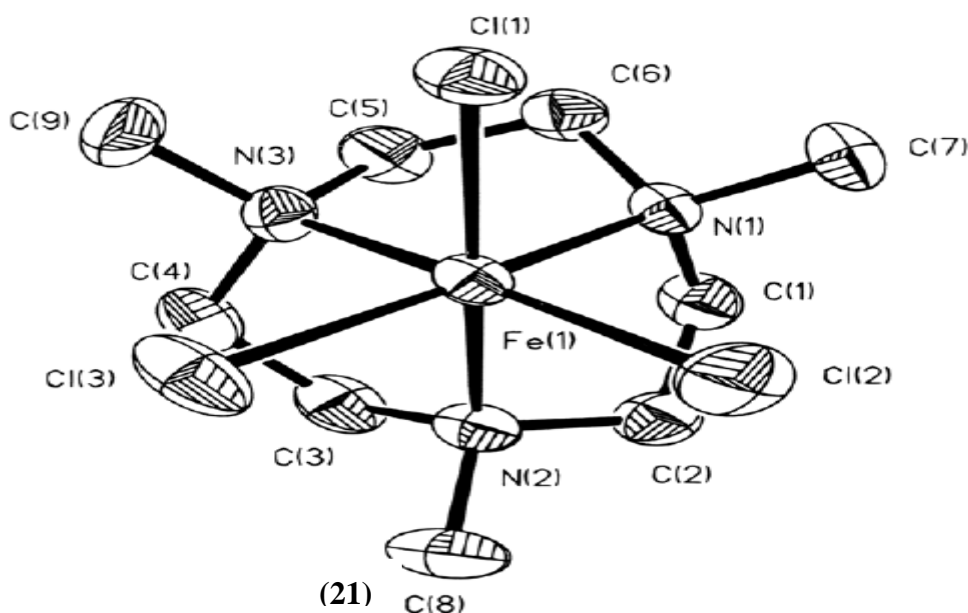
Il a proposé que la coordination se produit parce que les orbitales sont contraintes à une orientation parallèle, les uns par rapport aux autres, par la déformation cyclique du ligand. L'interaction orbitalaire entre le métal et le ligand est donc analogue à celle des complexes de cyclopentadiényle, bien que la liaison soit beaucoup plus faible pour les composés TAC en raison de l'absence d'attraction ionique. La faible liaison est également attribuée à la rigidité de l'anneau TAC complexé empêchant l'alignement orbitalaire, ceci est soutenu par comparaison avec les triazacyclononanes (TACN) [89].

Dans les TACN, les ponts éthylène entre chaque donneur d'azote introduisent la flexibilité considérable dans l'anneau et permettent un alignement complet des paires isolées d'azote avec le métal [89] **Figure II.27**. Cela conduit à des complexes de chrome dans lesquels il est significativement plus difficile de remplacer ou d'éliminer le ligand.



**Figure II.27** Comparaison des orientations des paires isolées d'azote de  $\kappa^3$  TAC et TACN ligands. R = alkyle [89].

Malgré la différence des énergies de liaison, les longueurs moyennes des liaisons Fe-N sont presque identiques pour  $(\text{Me}_3\text{TAC}) \text{FeCl}_3$  (2,25 Å) et  $(\text{Me}_3\text{TACN}) \text{FeCl}_3$  (2,25 Å) **Figure II.28** [90].



**Figure II.28** Structure cristalline de (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane) $\text{FeCl}_3$  (21) [90]

Il convient de noter que l'espèce TACN n'est pas complètement symétrique comme le système TAC, avec une variation d'environ 0,03 Å entre les liaisons Fe-N. La principale différence structurale est plutôt l'angle de liaison N-M-N qui augmente nettement de 65,9 ° pour  $(\text{Octyl}_3\text{TAC}) \text{CrCl}_3$  à 82,4 ° pour  $(\text{Bu}_3\text{TACN}) \text{CrCl}_3$  (**Figure II.29a**, **Figure II.29b**) [91] [92].

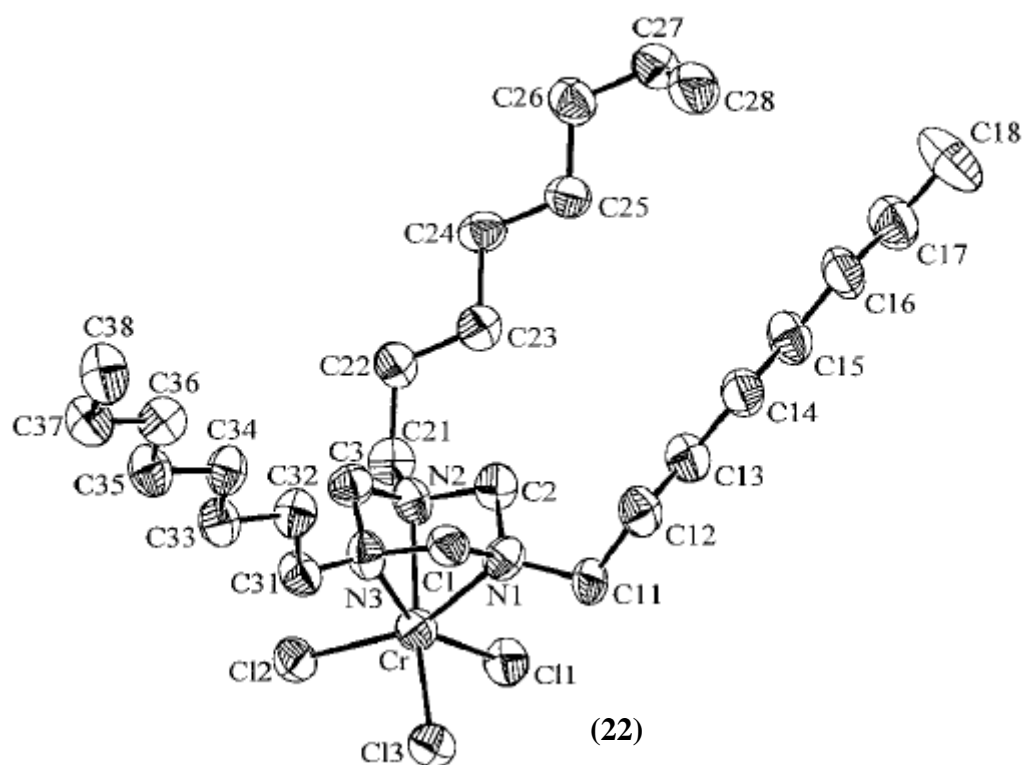


Figure II.29a Ortep de la molécule (Octyl<sub>3</sub>TAC) CrCl<sub>3</sub>(22) [91]

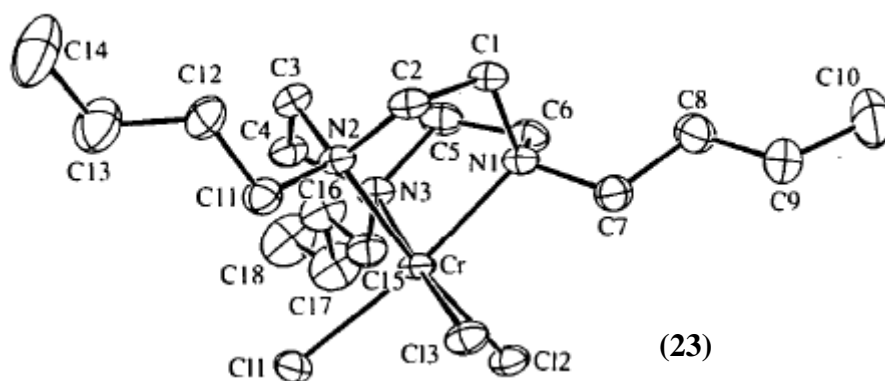


Figure II.29b Ortep de la molécule (Bu<sub>3</sub>TACN) CrCl<sub>3</sub> (23) [92]

Des recherches plus poussées par Köhn *et al.* ont conduit à la modification des N-substituants pour produire des ligands à denticité plus élevée se liant plus fortement ou incorporer une plus grande fonctionnalités [93] selon le schéma II.15.

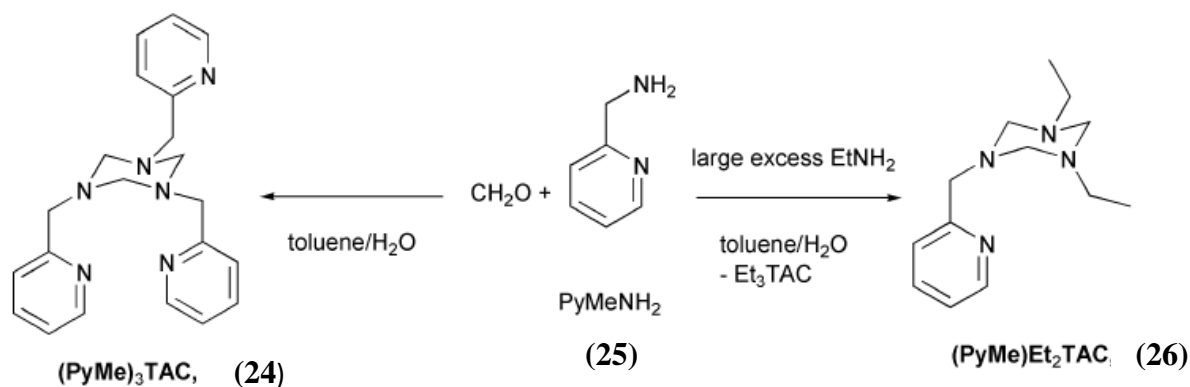


Schéma II.15 Synthèses de ligands à substitution pyridylméthyle [93]

L'utilisation de substituants N méthylpyridène, par exemple, modifiait complètement la chimie de coordination vers le chlorure de cuivre (II) en raison des donneurs de pyridyle plus puissants selon le schéma II.16 [93].

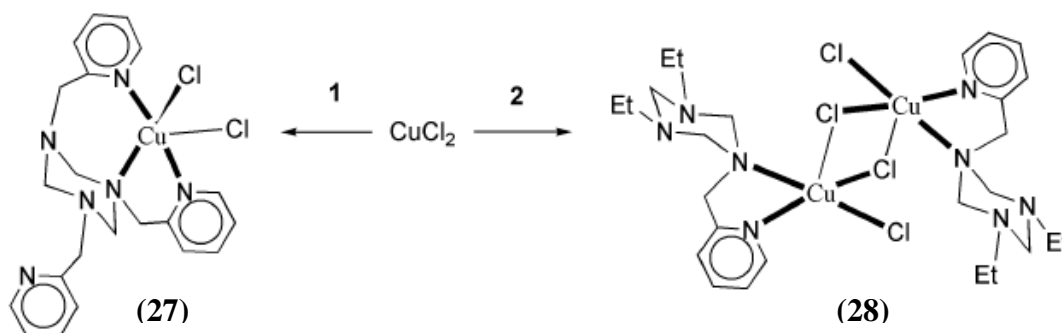


Schéma II.16 Synthèse des complexes de cuivre (II) [93]

Le ligand est resté tridenté mais la diffraction des rayons X monocristallin a montré une coordination avec deux donneurs de pyridyle et un donneur de TAC (**Figure II.30**) [93].

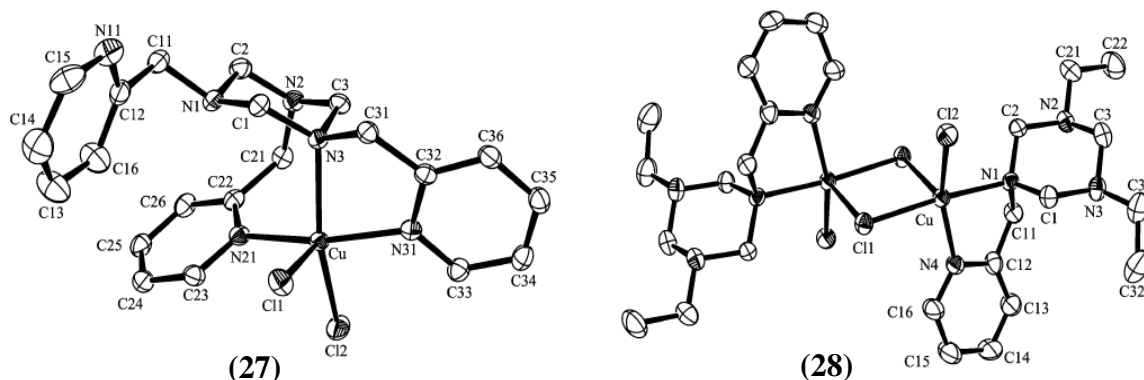


Figure II.30 Ortep des complexes de cuivre II [93]

En revanche, la réaction des TACs fonctionnalisés des groupements donneur (Figure II.31) avec du chlorure de cuivre (I) conduit à des entassements tricuivrés pontés par halogénure très stables.

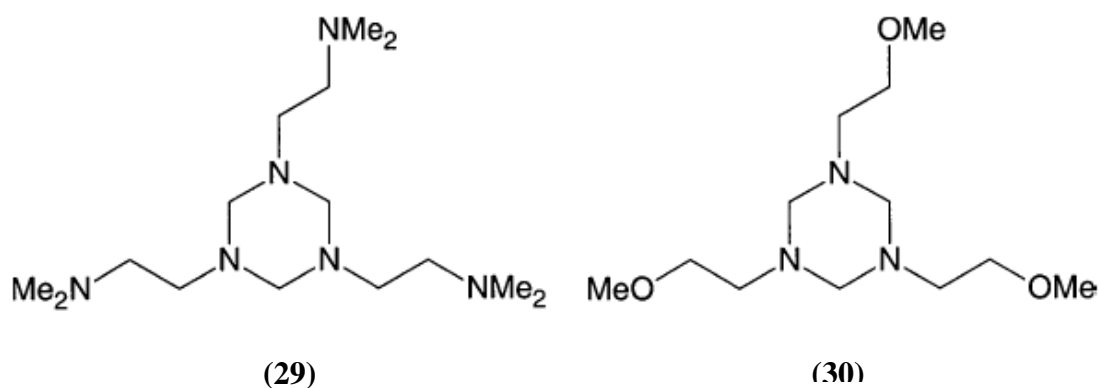
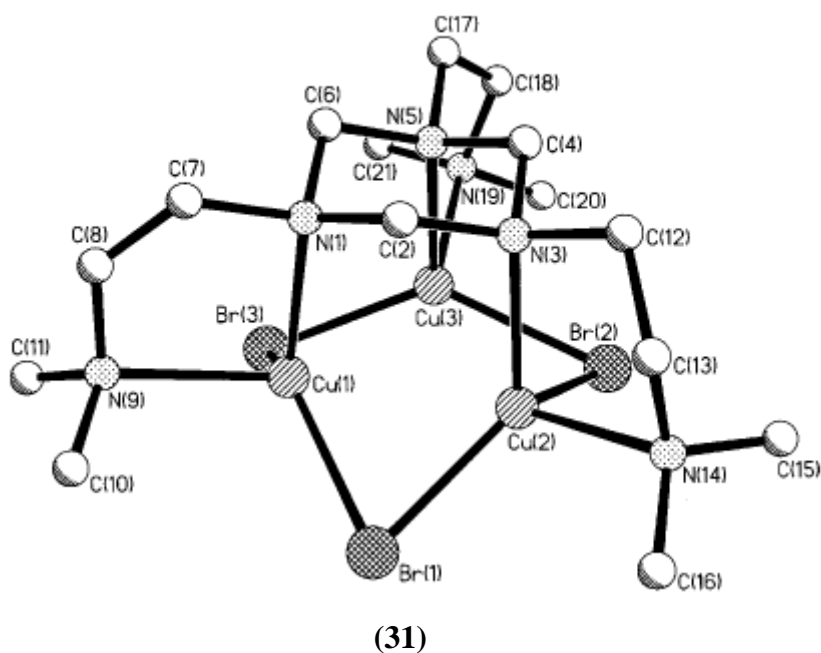


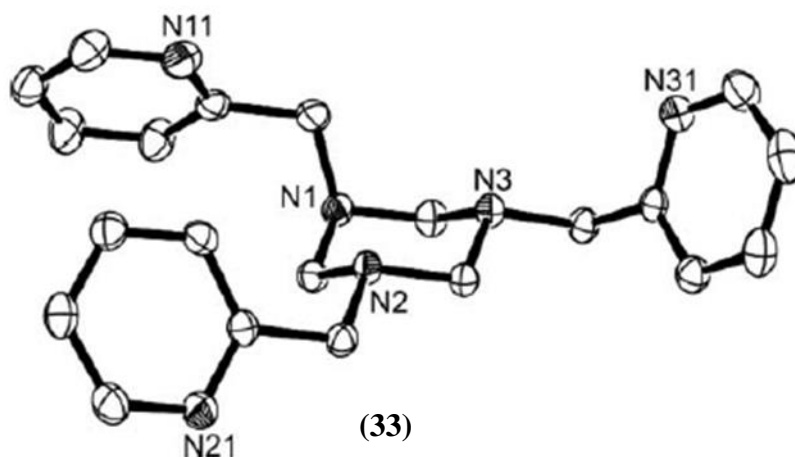
Figure II.31 Deux types de 1,3,5-triazacyclohexane fonctionnalisés avec des groupements donneurs d'amines (29) et d'éthers (30) [94]

Ces groupes sont présentes dans des enzymes importantes telles que les oxydases de cuivre et ont été reproduites pour la première fois par synthèse, avec l'utilisation de triazacyclohexanes, en 2002 par *Kickelbick et al* [94]. Les donneurs pendants d'ester et d'amine tertiaire ont stabilisé la coordination  $\kappa^1$  de  $\text{Cu}^I$  avec des ponts de bromure dans un arrangement triangulaire équidistant, comme observé dans la nature (Figure II.32) [94].



**Figure II.32** Complexe Cluster tricuvrés (31) formé à partir du ligand (29) avec le bromure de cuivre [94]

L'insolubilité de ces composés, a conduit Köhn *et al.* a étudié les synthèses et la caractérisation des plus stables et solubles complexes avec des groupes donneurs de pyridyle ou de thioéther **Figure II.33** [95].



**Figure II.33** Ortep du ligand TAC comportant un groupe donneur (33) [95]

Des complexes tricuiivrés hautement solubles ont été synthétisés avec succès selon le schéma II.17 avec l'utilisation de thioesters substitués alkyle ou aryle ramifiés qui ont permis une analyse améliorée du composé,

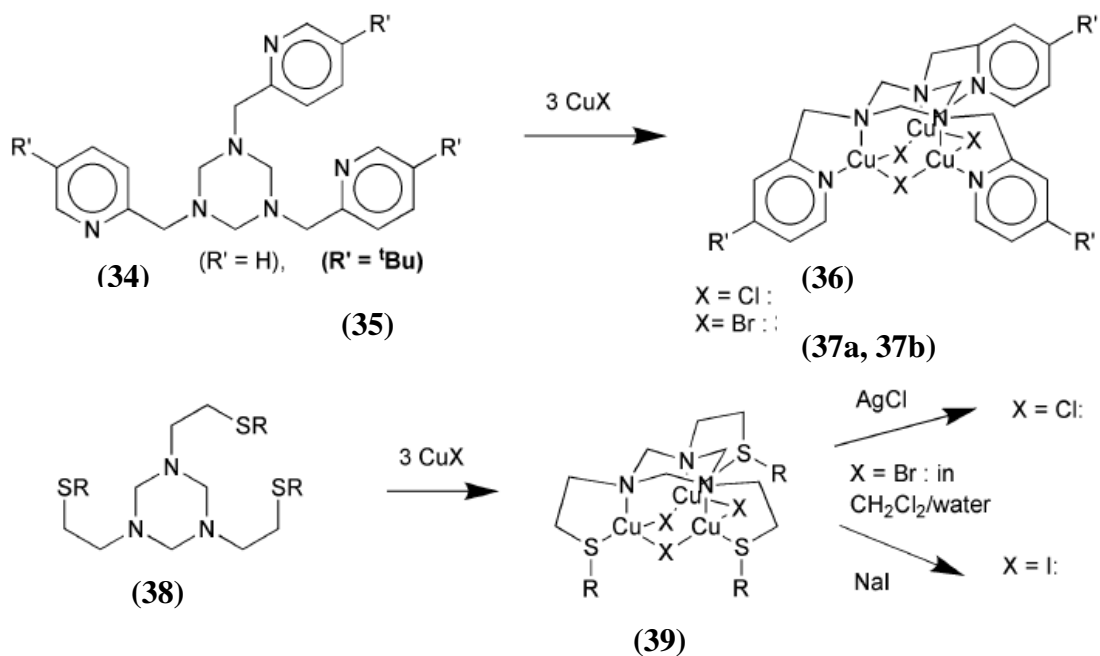


Schéma II.17 Synthèse du complexe cluster [95]

La structure cristalline du complexe synthétisé (37b) à partir du ligand triazacyclohexane fonctionnalisé comportant la fonction pyridyl avec 3 équivalents de CuBr pour donner le complexe cluster triangulaire de [R<sub>3</sub>TAC(CuBr<sub>3</sub>)] (37b) avec R=5-t-butyl-2-pyridyl est représentée sur la Figure II.34.

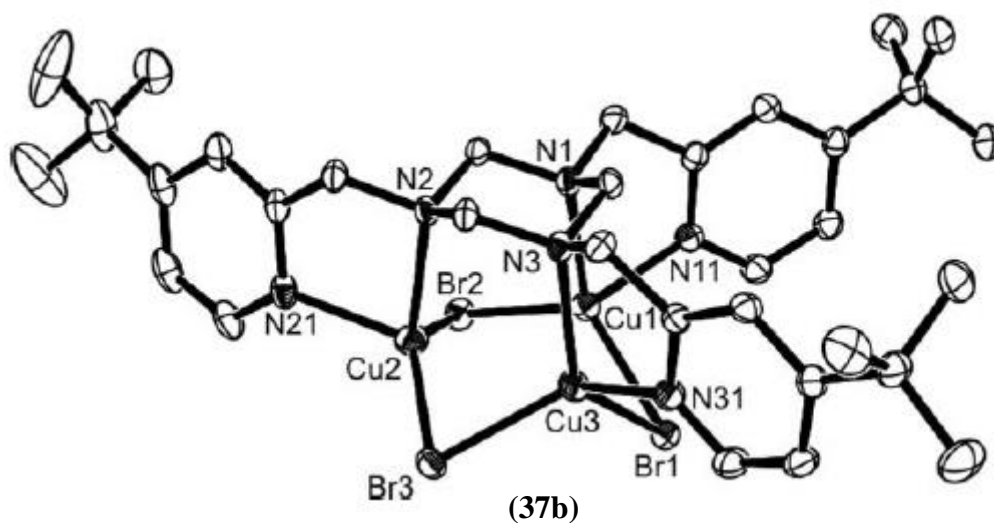


Figure II.34 Ortep du complexe (37b) [95]

Il a également été montré que la substitution d'halogénure était facile à produisant des espèces pontées chlorure et iodure sans aucun effet sur le ligand (Figure II.35).

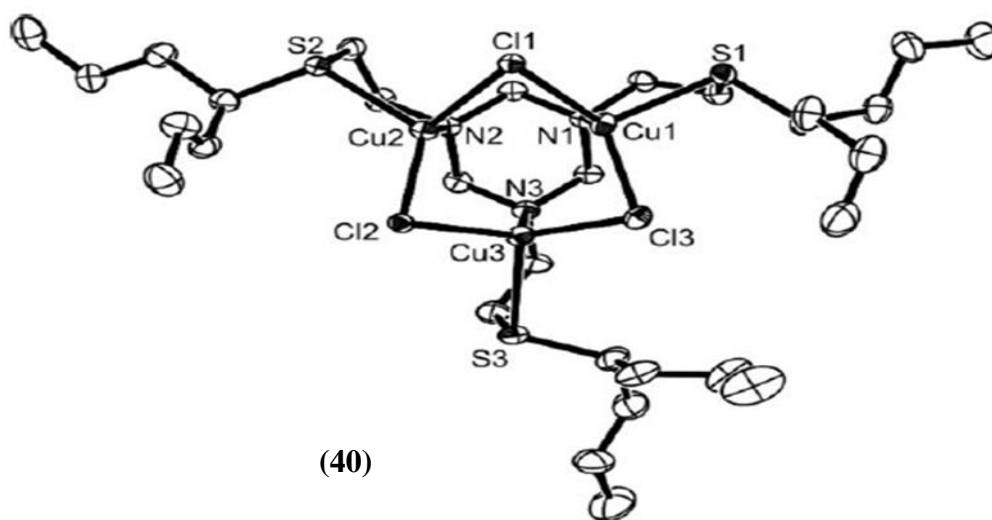


Figure II.35 Ortep de la molécule (40) [95]

Les travaux ultérieurs sur le cuivre de Köhn *et al.* ont démontré le premier exemple de coordination bidentée d'un ligand TAC non fonctionnalisé [86] selon le schéma II.18.

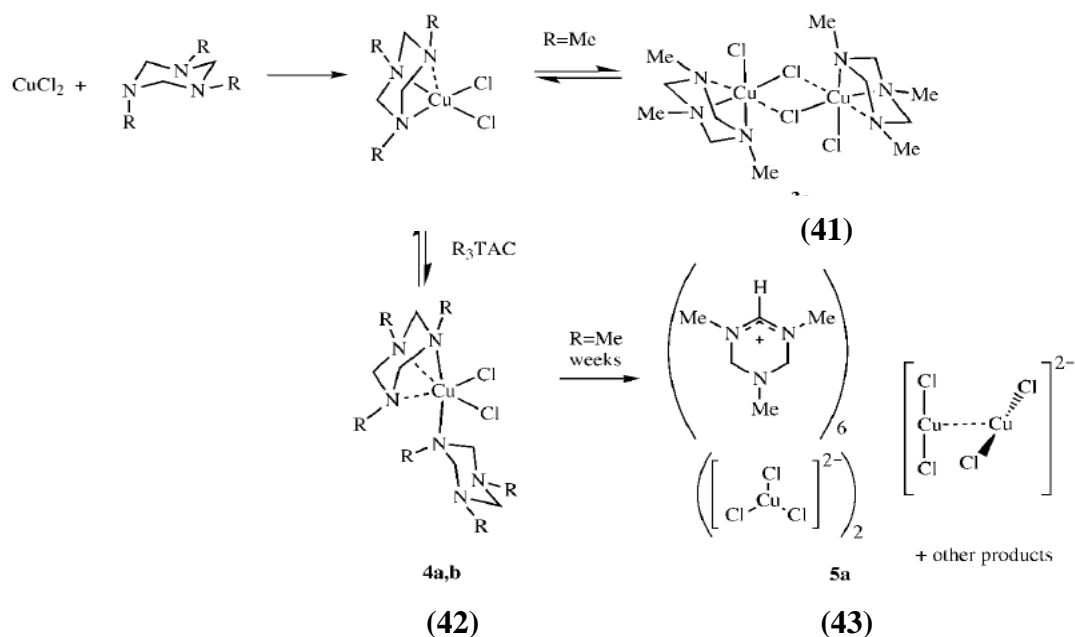
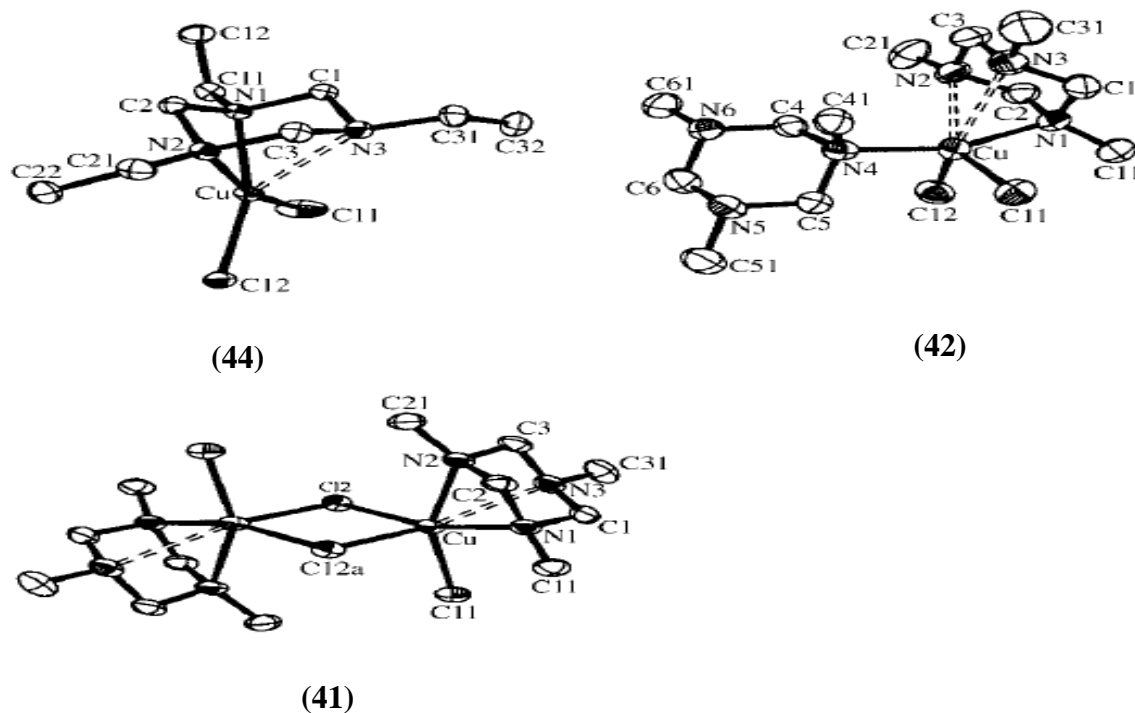


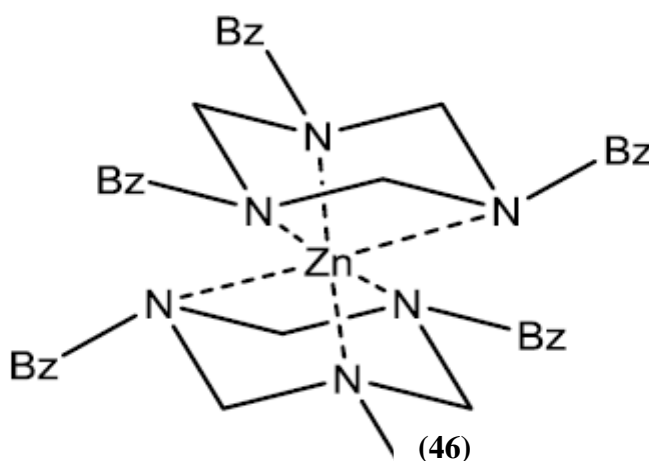
Schéma II.18 Synthèse du complexe [96]

Le composé  $\text{CuCl}_2$  réagit avec TAC pour donner le complexe dinucléaire (41) ( $\text{R} = \text{Me}$ ) (Figure II.36) ou le complexe mononucléaire (45) ( $\text{R} = \text{iPr}$ ). [76] Ils ont également constaté que (41) est dimère dans un environnement cristallin différent, une structure mononucléaire est obtenue pour (44) (figure I.36).



**Figure II.36** Structure cristalline (44), (42), (41) [96]

Un composé sandwich dinucléaire  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a été formé par la réaction de  $\text{Bz}_3\text{TAC}$  avec  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$  pour donner un mode de coordination  $\mu^2\text{-}\kappa^2$ . L'exposition de cette espèce à l'air a entraîné une oxydation du centre métallique et la formation d'un composé sandwich  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $[(\text{Bz}_3\text{TAC})_2\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$ , le premier complexe de ce type d'un métal de transition. Une chimie analogue a également été démontrée avec le zinc, avec le composé sandwich à nouveau formé par oxydation en  $\text{Zn}^{\text{II}}$ . La coordination de l'anneau TAC est asymétrique en raison de la distorsion de Jahn-Teller et démontre le potentiel de glissement de l'anneau vers les denticités inférieures (**Figure II.37**) [18].

**Figure II.37** Le complexe sandwich  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (46) isolé [18]

La nature contraignante des donneurs d'azote au sein du triazacyclohexane présente un système de ligands intéressant. L'angle aigu de liaison N-M-N se traduit par un faible encombrement stérique et un environnement très ouvert autour du centre du métal. En même temps, le faible chevauchement orbitalaire donne un ligand très labile stabilisé principalement par l'effet de chélate plutôt que par la force de coordination. Une série d'expériences d'échange de ligand (**schéma II.19**) a été réalisée pour explorer les stabilités thermodynamiques relatives du complexe [87].

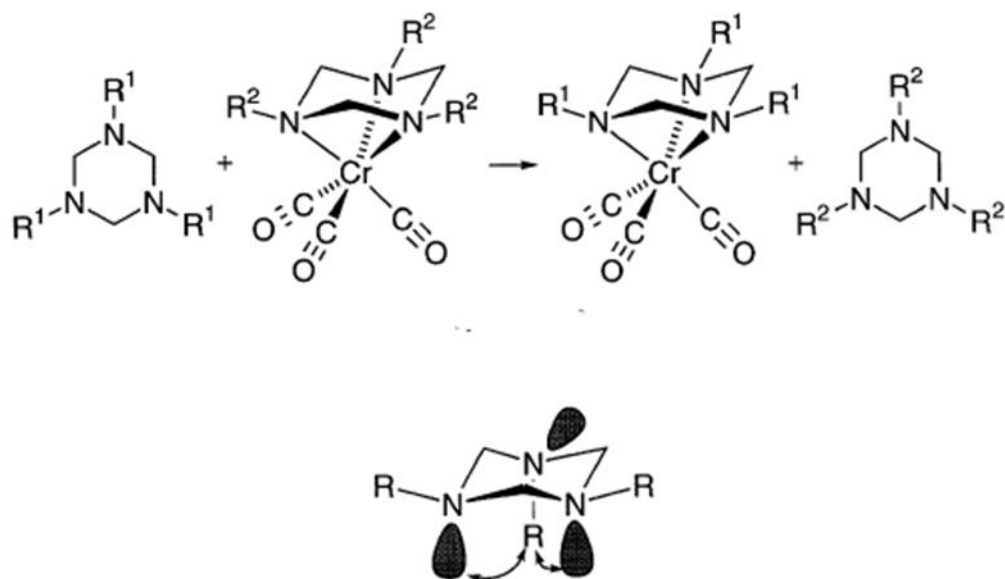
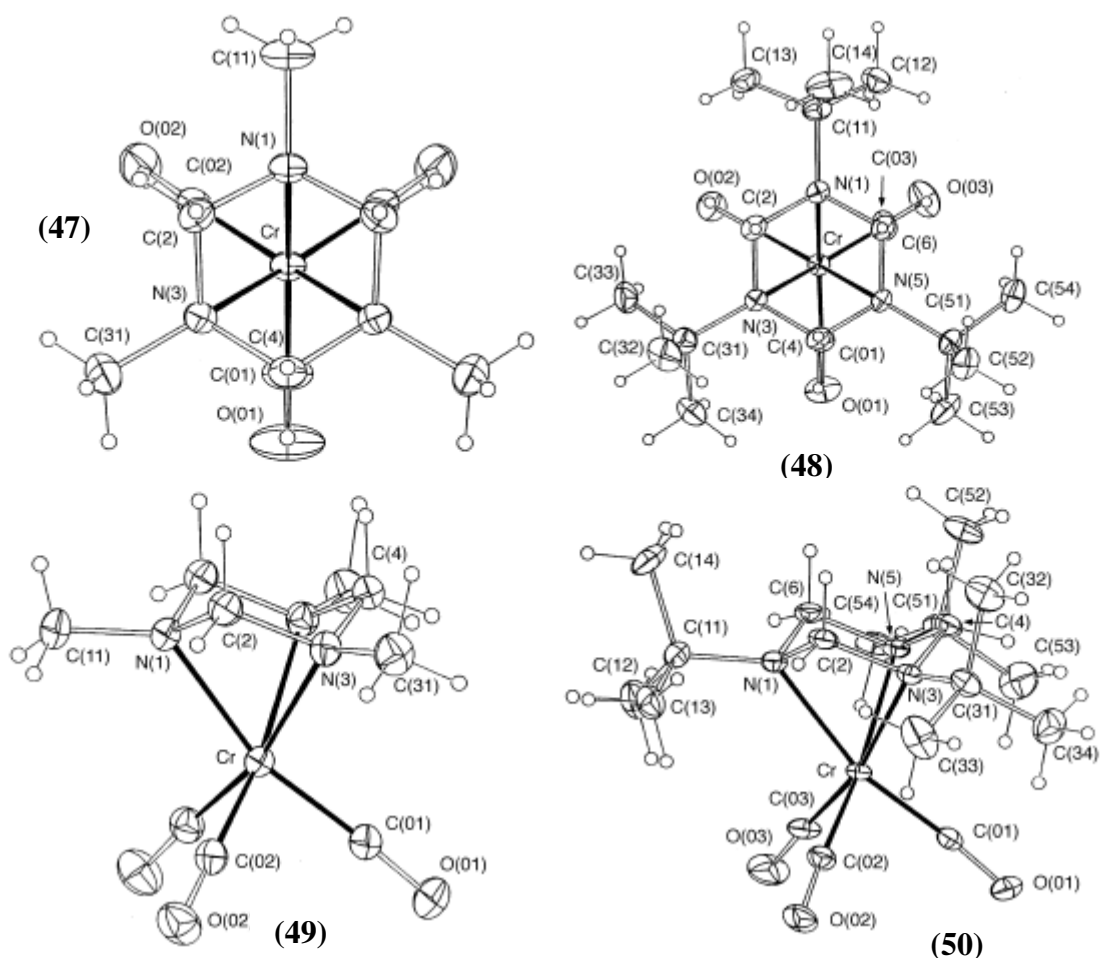


Schéma II.19 Groupes labiles des TACs [78]

Quand environ 1 équivalent de l'hétérocycle R<sup>1</sup> a été ajouté à une solution du complexe hétérocyclique R<sup>2</sup> dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO à température ambiante, une réaction d'échange de ligand s'est produite pour produire le complexe hétérocyclique R<sup>1</sup> et l'hétérocycle R<sup>2</sup> libre, si R<sup>1</sup> était plus grand que R<sup>2</sup>. La tendance à l'augmentation de la stabilité thermodynamique avec l'augmentation de la masse du groupe R dans ces complexes était surprenante, étant donné que des groupes R plus grands pourraient être censés rendre la liaison du centre du chrome aux azotes tertiaires plus difficiles. La tendance à la stabilité peut être le reflet de la quantité de souche dans un triazacyclohexane non complexé par rapport au conformation imposée à l'anneau triazacyclohexane par coordination avec une unité Cr(CO)<sub>3</sub>. La conformation préférée pour un triazacyclohexane libre avec des substituants aliphatiques est la conformation I (aee), dans laquelle deux des groupes R occupent des positions équatoriales et le groupe R restant est dans une position axiale [97, 50] (Figure II.38).



**Figure II.38** Projections des complexes de chrome (47), (48), (49), (50) aux pseudo-trois axes des molécules [87]

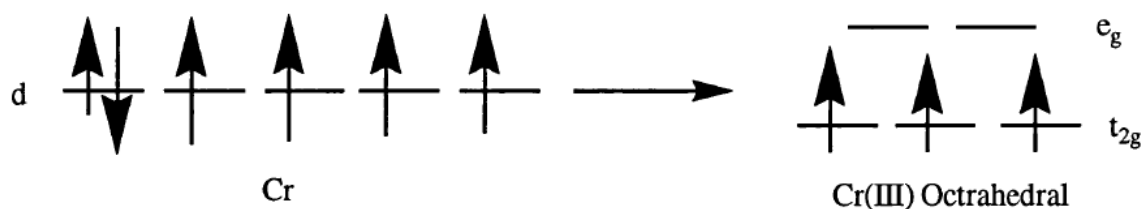
## II.3 Les complexes triazacyclohexanes

### II.3.1 Les complexes de chrome

#### II.3.1.1 Introduction

Au cours des dernières années, de nombreux complexes de chrome se sont avérés catalyser la trimérisation et la tétramérisation sélectives des oléfines [98, 99]. Les catalyseurs de Phillips basé sur le chrome les plus réussis produisent une grande variété de polyoléfines [100, 101]. Les complexes de chrome des triazacyclohexanes étaient des catalyseurs très actifs de polymérisation d'éthylène et ainsi ils peuvent représenter le premier bon système modèle homogène [102]. Il y a eu peu d'études sur le système de type de catalyseur Phillips par rapport à d'autres catalyseurs de polymérisation de métaux de transition.

Le Cr(III) a une configuration d'électrons  $d^3$ . Dans une disposition octaédrique, les trois électrons vont dans des orbitales moléculaires  $t_{2g}$  séparées, car cette configuration est plus favorable que l'appariement de n'importe lequel des électrons. Comme il n'est pas nécessaire d'apparier les électrons, les spins des trois électrons s'alignent les uns sur les autres, d'où le paramagnétisme [29] (**Figure II.39**).



**Figure II.39** Géométrie octaédrique du Cr(III) [29]

Par rapport aux travaux approfondis sur les composés de coordination homogène des premiers métaux de transition qui catalysent la polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta, seuls quelques composés à base de chrome ont été réalisés comme systèmes modèles homogènes pour les catalyseurs Phillips [103]

*Theopold et al.* [104] ont préparé quelques complexes alkylés de chrome, qui sont capables de polymériser l'éthylène. Cependant, le catalyseur de Phillips original est basé sur un alkyle (ou hydrure) de chrome dans la sphère du ligand dur des atomes d'oxygène du silicate [105] et récemment *Flood et al.* [106] ont montré que les complexes méthyliques cationiques de rhodium(III) contenant le ligand dur 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane sont capables de catalyser une polymérisation lente de l'éthylène même dans l'eau.

Récemment, *Kohn et al* ont montré que le 1,3,5-triazacyclohexane  $R_3TAC$  ( $R = Me, iPr$ ), peut être utilisé à la place des 1,4,7-triazacyclononanes pour préparer des complexes de type  $\eta^3$  de trichlorure de chrome [73] dont les structures cristallines des ligands liés  $\eta^3$  ont montré que l'angle N-M-N est de  $62^\circ$  est beaucoup plus petit que dans les complexes de 1,4,7-triazacyclononane, qui devrait encore accroître la réactivité de ces complexes.  $(iPr_3TAC)CrCl_3$ , pourrait être converti en complexe dialkylé  $(iPr_3TAC)CrCl(CH_2SiMe_3)$  **schéma II.20** [73],

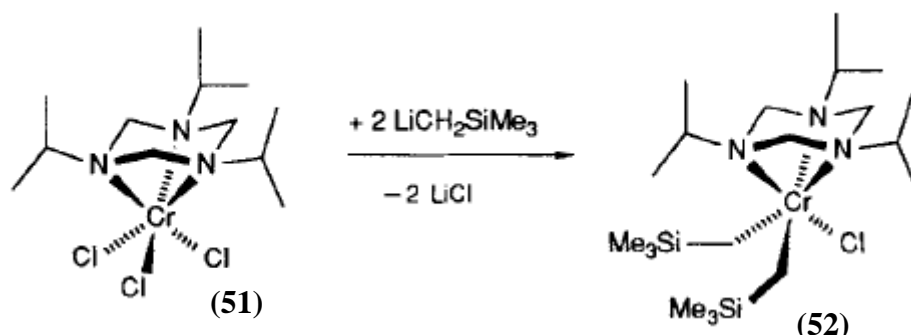


Schéma II.20 Formation du complexe dialcylé [73]

Le complexe dialcylé peut être recristallisé à partir du toluène, la structure cristalline du complexe montre un ligand triazacyclohexane lié de façon  $\eta^3$ . Les liaisons Cr-N trans des groupes alkyles sont beaucoup plus longues (229,2 et 229,8 pm) que les liaisons trans chloro du ligand (218,1 pm) (Figure II.40).

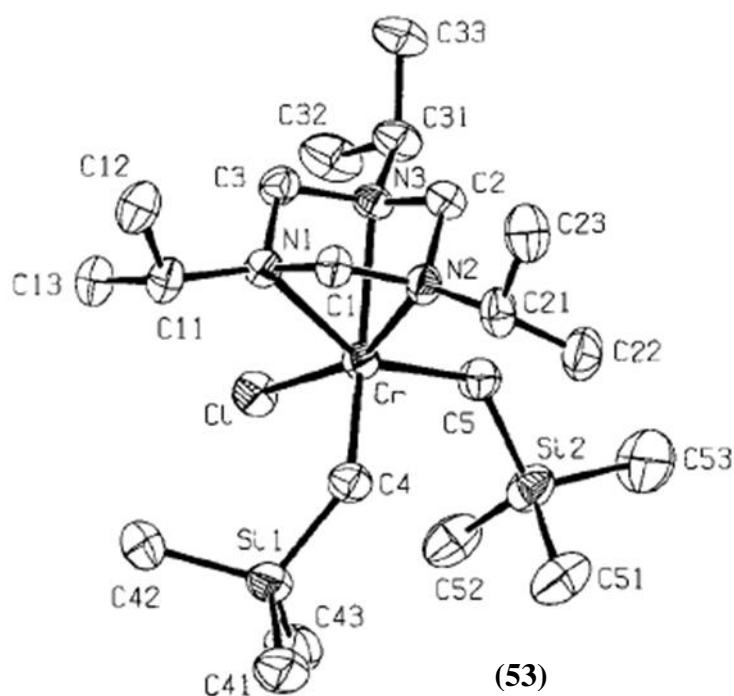


Figure II.40 Structure cristalline du complexe dialcylé (53) [73]

De manière similaire à  $\text{Me}_3\text{TAC}$  et  $\text{iPr}_3\text{TAC}$  [73],  $\text{Bz}_3\text{TAC}$  et  $\text{Cy}_3\text{TAC}$  réagissent avec le  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ , dans le THF pour donner un composé violet  $(\text{R}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$  correspondant, [R

= Bz (55) et Cy (56)] (Schéma I.21). Cependant, ils sont beaucoup plus solubles dans les solvants chlorés (jusqu'à 6 g.l<sup>-1</sup> de (55) et 0,6 g.l<sup>-1</sup> de (56) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le complexe (58) présente une certaine solubilité même dans le THF et doit être précipité par addition d'eau. Les composés sont stables dans l'air et dans l'eau et ne se décomposent pas en dessous de 350°C, l'agitation de (55, 56) avec du NaCH<sub>2</sub>Ph de couleur jaune, produit lentement des solutions brunes de (R<sub>3</sub>TAC)Cr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>, (58, 59) qui peuvent être recristallisées dans le toluène (voir schéma II.21)

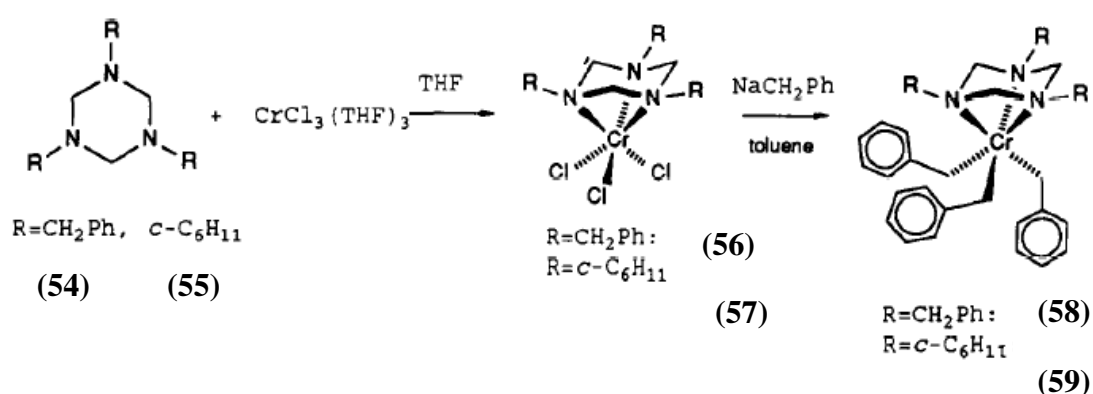


Schéma II.21 formation du complexe alkylé (58), (59) [73]

La structure cristalline aux rayons X de (59) (figure II.41) montre des complexes monomères avec un CyTAC lié de façon  $\eta^3$  avec les groupes benzyle.

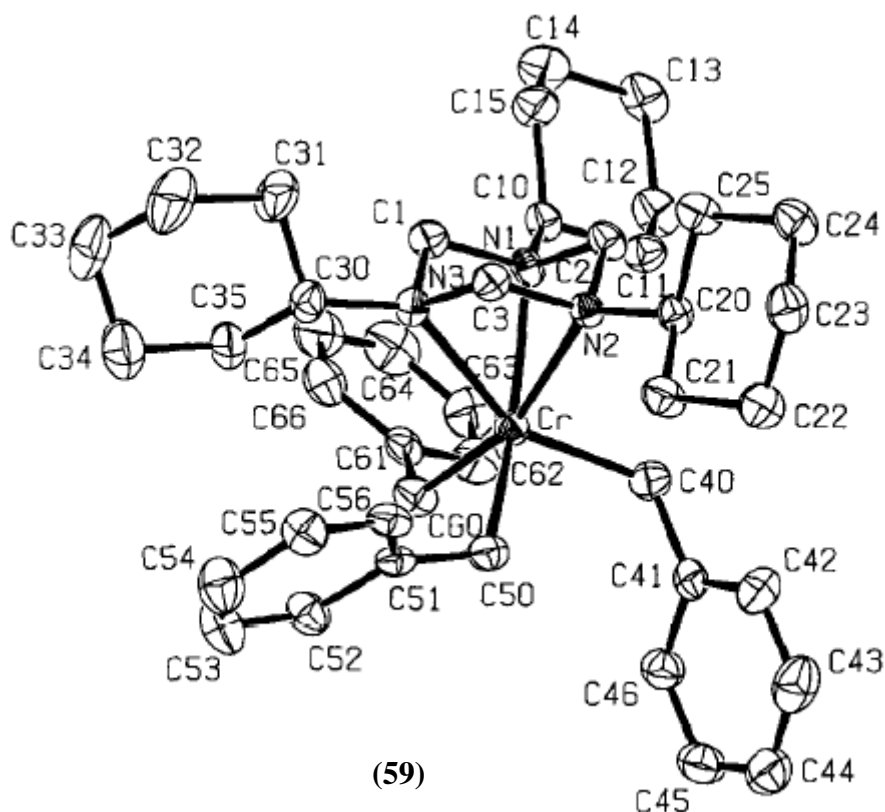


Figure II.41 Structure cristalline du complexe alkylé (59) [73]

La longueur moyenne de liaison Cr-C de 2,12 Å et les angles C-Cr-C de 90°-97° sont similaires aux distances et angles dans [Cp\*Cr-(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(py)] ou [Cp\*Cr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>Li] (2,12-2,17 Å, 93°-100°) [104]. Cependant, les longues liaisons Cr-N (2,28 Å) et les angles N-Cr-N aigus de 61°-62° sont similaires aux distances et angles dans le seul autre complexe triazacyclohexane structurellement caractérisé de Cr<sup>III</sup>(iPrTAC)CrCl(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (229-230 Å trans à C, 60°-63°), et résultent du (ring strain) souche annulaire [72] [4]. Puisque le ligand triazacyclohexane ne présente aucune distorsion sévère, les paires isolées d'azote sont essentiellement orientées parallèles les uns aux autres et ne peuvent pas chevaucher des orbitales de chrome ainsi que d'autres ligands aminés. Cette situation est plus comparable aux ligands Cp où les p-orbitales de liaison métallique sont également parallèles les unes aux autres. En fait, l'angle du cône des atomes donneurs du Cp\* en [Cp\*Cr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>Li] est de 32° [104] par rapport à 36° dans 2b et de 49° beaucoup plus grand dans le complexe de

triazacyclononane ( $n\text{Bu}_3\text{TACN}$ ) $\text{CrCl}_3$ , [92]. Par conséquent, la liaison Cr-C (Cp \*) est également allongée à 2,29 Å (Figure II.42).

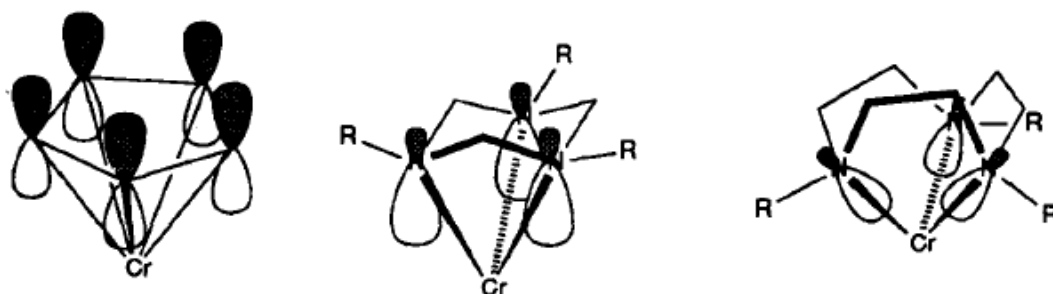


Figure II.42 Comparaison du chevauchement orbitalaire du donneur en Cp,  $\text{R}_3\text{TAC}$  et  $\text{R}_3\text{TACN}$  [73].

## II.3.2 Complexes de cuivre

### II.3.2.1 Introduction

La chimie de coordination du cuivre et des amines a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son importance dans le système biologique ainsi que dans la catalyse [107].

Le Cu(II) a une configuration d'électrons  $d^9$ . Dans une disposition octaédrique, les neuf électrons vont dans des orbitales moléculaires  $t_{2g}$  séparées selon la figure II.43 [141].

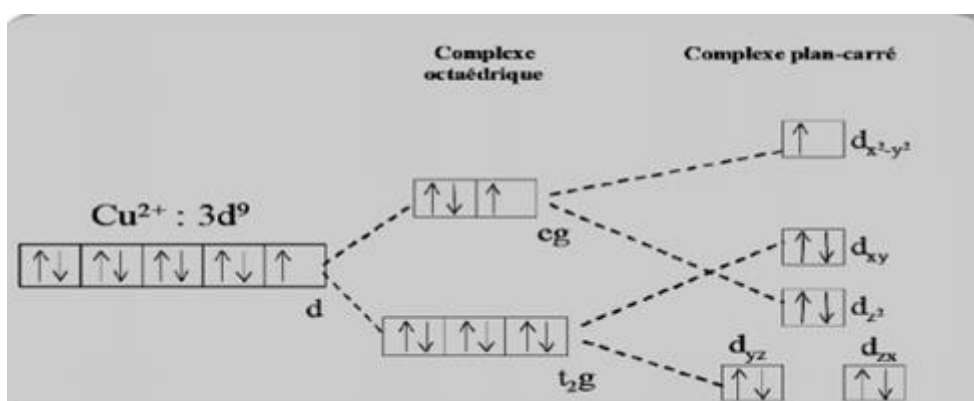
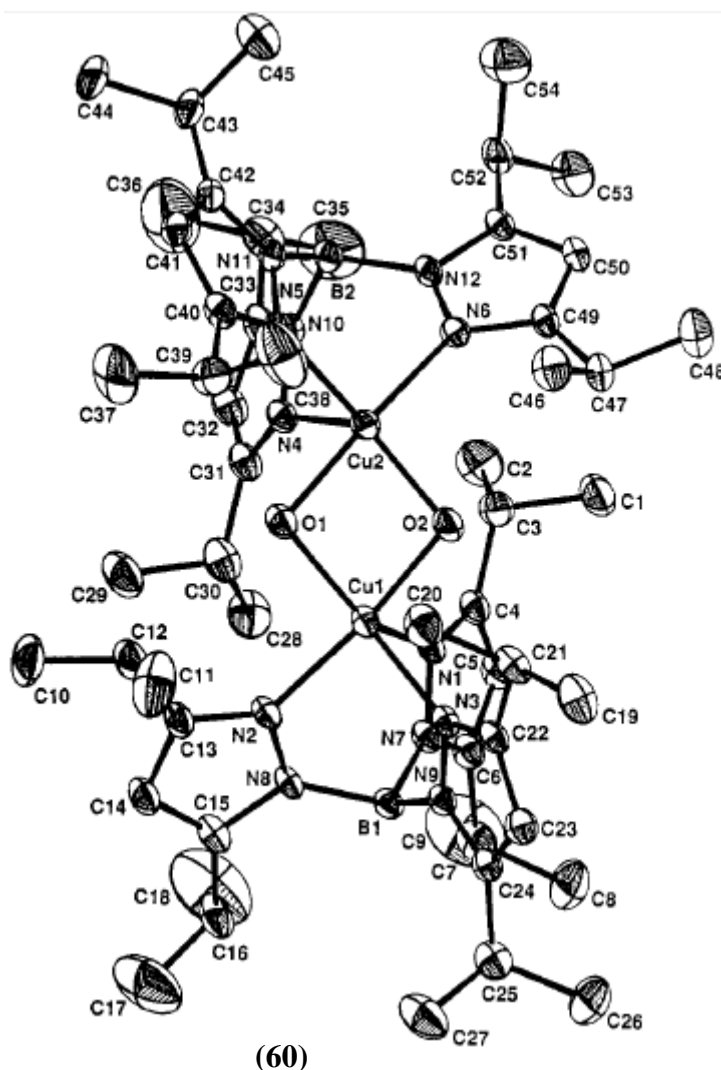


Figure II.43 Géométrie octaédrique du cuivre (II) [141]

Les complexes de cuivre sont largement utilisés comme catalyseurs d'oxydation non seulement dans la recherche en laboratoire mais aussi dans l'industrie [108].

Les complexes de cuivre (I) / (II) avec trois atomes d'azote à coordination faciale jouent un rôle important dans la liaison biologique et l'activation du dioxygène [109]. Un grand nombre

de complexes de cuivre contenant des ligands se liant à trois atomes d'azote ou plus ont été décrits comme des modèles pour les systèmes biologiques, mais seuls quelques-uns ont été structurellement identifiés comme des complexes peroxy ou superoxyo (**Figure II.44**) [110]. Cependant, la plupart des complexes sont incapables de servir de modèles fonctionnels, notamment pour l'oxydation des liaisons C-H aliphatiques, et ce n'est que récemment le complexe dicuivré (II)  $\mu^2-\eta^2 : \eta^2$  peroxy [(LCu)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (L = 1,4,7-triisopropyl-1, 4,7-triazacyclononane) s'est avéré couper une telle liaison C-H [111].



**Figure II.44** Structure cristalline [Cu(HB(3,5-*i*-Pr<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (**60**)

Complexe de cuivre (II)  $\mu^2-\eta^2 : \eta^2$  peroxy [110]

## II.3.2.2 Complexes de cuivre (II)

*Kohn et al* ont montré que le traitement d'une solution concentrée de  $\text{CuCl}_2$  dans l'éthanol avec une quantité équimolaire de  $\text{Me}_3\text{TAC}$  ou de  $\text{iPr}_3\text{TAC}$  provoque la précipitation des complexes verts  $[(\text{Me}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2]_2$  (1) et  $[(\text{iPr}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2]$  (2) selon le schéma II.22. De gros cristaux de (2) peuvent être cultivés par la préparation du composé en  $\text{CHCl}_3$ . La solution au-dessus du  $\text{CuCl}_2$  insoluble devient vert profond et après quelques heures, de gros cristaux commencent à se développer en nageant à la surface [76].

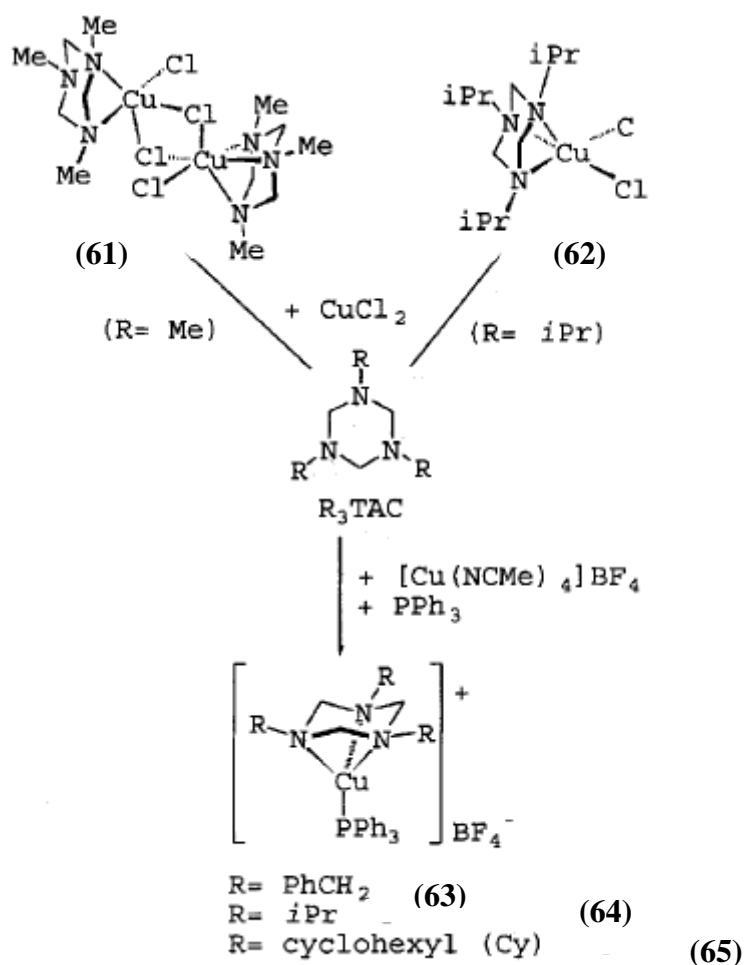
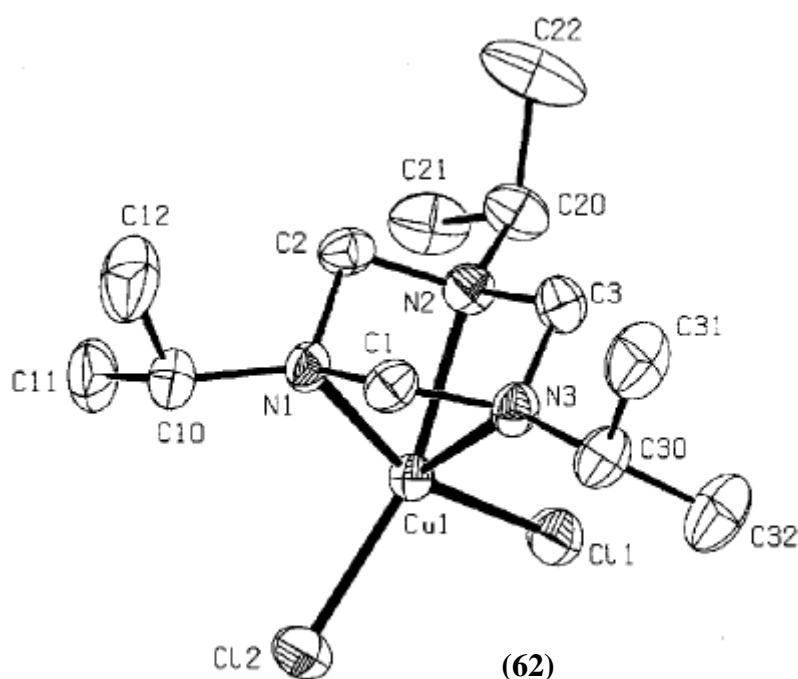


Schéma II.22 Préparation des complexes de cuivre [76]

De même, des cristaux verts contenant (61) ont été cultivés à partir d'une solution brune. En raison de la solubilité beaucoup plus faible de (61) dans le  $\text{CHCl}_3$ , la cristallisation a nécessité quelques semaines, et l'eau et le 1,3,5-trioxane générés par l'hydrolyse du ligand ont été intégrés dans les cristaux. Contrairement à un 1,4,7-triazacyclononane analogue les complexes de triazacyclohexane ne peuvent pas être préparés à partir de solutions aqueuses et

se décomposent dans l'eau. Ainsi, les triazacyclohexanes sont des ligands beaucoup plus faibles que les triazacyclononanes [112].

La structure moléculaire de (62) est représentée sur la **figure II.45**. L'environnement de coordination autour de l'atome de cuivre est une pyramide carrée déformée. Le plan basal est occupé par deux atomes de chlore [Cu-Cl = 2,218 (1) Å] et deux atomes d'azote [Cu-N = 2,103 (3) Å] avec un angle entre les atomes d'azote de seulement 65,5 (1)° et l'atome de cuivre se trouvant dans le plan dans l'écart type. Le troisième atome d'azote du triazacyclohexane s'approche de la position axiale [Cu-N = 2,390 (3) Å] avec un angle de seulement 57 °par rapport au plan basal [76].

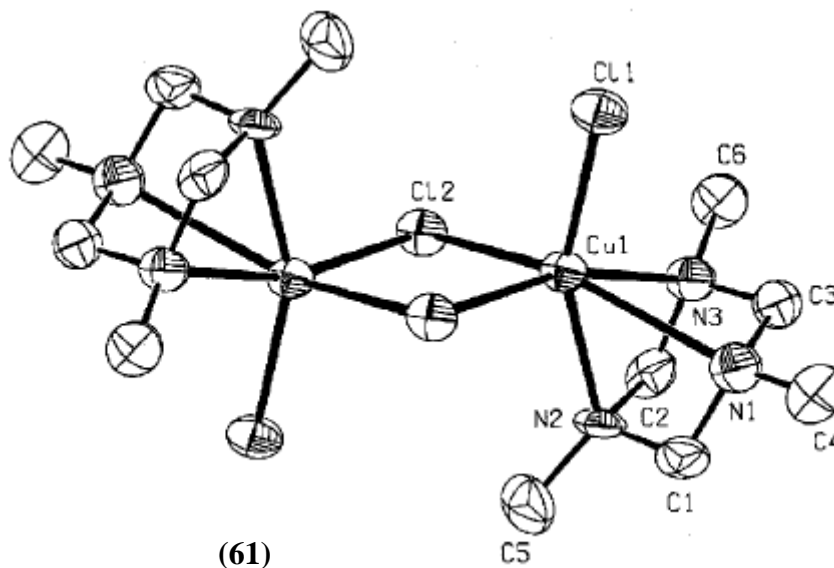


**Figure II.45** Structure moléculaire de [(iPr<sub>3</sub>TAC) CuCl<sub>2</sub>] (62) [76]

Dans le 1,4,7-triazacyclononane étroitement apparenté, les distances Cu-Cl sont plus longues [2.268 (1) et 2.312 (1) Å] et les distances Cu-N plus courtes [2.038 (4), 2.063 (4) et 2.246 (4) Å], indiquant une coordination plus faible par le ligand R<sub>3</sub>TAC [76].

La structure cristalline de (61) est représentée sur la **figure II.46**. La géométrie de coordination est carrée-pyramidale comme dans (62) [Cu-Cl 2,235 (6), 2,261 (3) Å; Cu-N, 2,064 (8), 2,151 (10) et Cu-N, 2,597 (12) Å]. En raison des substituants azotés plus petits, deux complexes sont associés par deux ponts chlore [Cu-Cl 2.707 (5) Å]. Cela provoque le

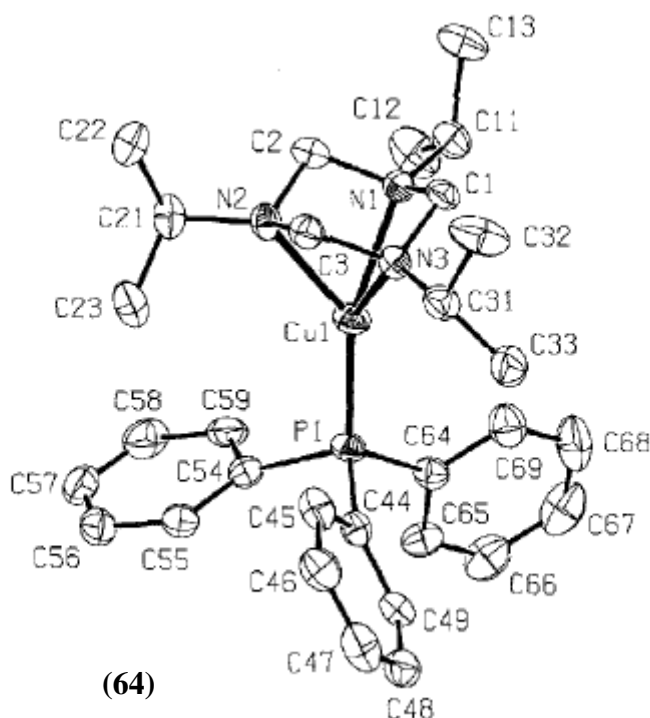
déplacement de l'atome de cuivre hors du plan basal de 0,19 Å vers l'atome de chlore supplémentaire et allonge la liaison Cu-N orientée trans. Cependant, le contact étroit Cu-C2 [2.557 (10) Å] est inchangé et plus court que la liaison Cu-N la plus longue [76].



**Figure II.46** Structure moléculaire de  $[(\text{Me}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2]_2$  (**61**) [76]

### II.3.2.3 Complexes de cuivre (I)

Le traitement de (**61**) avec  $\text{R}_3\text{TAC}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  donne des complexes hautement sensibles à l'oxygène  $[(\text{R}_3\text{TAC})\text{Cu}(\text{NCMe})](\text{BF}_4)$ . La structure moléculaire de (**64**) (**Figure II.47**) montre deux molécules indépendantes avec un environnement de coordination tétraédrique déformé aux centres Cu. L'un contient le triazacyclohexane lié en mode  $\eta^3$  avec des distances Cu-N presque égales [2.176 (5), 2.201 (5), et 2.202 (4) Å], l'autre à un atome d'azote déplacé un peu plus près de l'atome de cuivre [2.150 (4), 2.234 (4) et 2.237 (4) Å].



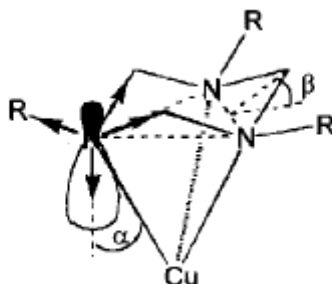
**Figure II.47** Structure moléculaire de l'un des deux cations indépendants sur (64) [76]

#### a- Comparaison des structures

La superposition des plans  $N_3$  des complexes de cuivre étudiés par cristallographie montre que les positions des trois atomes donneurs sont pratiquement superposables.

Ainsi, le ligand triazacyclohexane est un ligand rigide dont la structure cyclique est peu modifiée par les substituants R ou par un mode de coordination différent aux atomes métalliques. Une projection des positions du cuivre sur ces plans montre des modes de coordination entre presque  $\eta^3$ . La distance entre l'atome de cuivre et ce plan n'a qu'une plage étroite de 1,724 à 1,789 Å avec une légère différence entre le  $Cu^I$  tétracoordonné et le  $Cu^{II}$  penta-/hexacoordonné. Ainsi, le cuivre est capable de se déplacer au-dessus du plan  $N_3$  pour répondre à l'exigence électronique similaire au glissement annulaire des complexes  $\pi$  cycliques. En effet, la similarité du  $R_3TAC$  et du  $Cp^*$  a déjà été remarquée auparavant en raison de l'intensité du champ du ligand, de la longueur de la liaison atomique du donneur de métal et de la courbure de l'atome du donneur de métal. Ainsi, le  $R_3TAC$  peut permettre de changer facilement le nombre de coordination et pourrait donc aider les réactions d'oxydoréduction [76].

La comparaison de toutes les structures montre que la distance cuivre-azote dépend de l'angle  $\alpha$  par lequel la paire isolée d'azote s'écarte de la liaison directe Cu-N. La position angulaire de la paire isolée d'azote a été construite à partir des trois liaisons N-C normalisées autour de l'atome d'azote comme indiqué dans la **Figure II.48** [76].



**Figure II.48** Définition des angles  $\alpha$  (paire isolée-N-Cu) et  $\beta$  (entre le  $N_3$  et  $N_2C$ ) [76]

La distance entre les atomes de carbone du cycle et l'atome de cuivre est courte dans toutes les structures. Il y a une dépendance de l'angle d'inclinaison du groupe  $CH_2$  dans l'anneau hors du plan des trois atomes d'azote (**Figure II.46**)

Lorsque la distance Cu-C diminue en dessous de 260 pm, le groupe  $CH_2$  est courbé loin de l'atome de cuivre et hors du plan  $N_3$  de près de  $45^\circ$  au lieu de la plage normale de  $30-40^\circ$ .

Par conséquent, les groupes méthylène les plus proches sont plutôt repoussés qu'attirés par l'atome de cuivre dans les complexes  $Cu^I$  et  $Cu^{II}$  [76].

### b- Conclusion

Les 1,3,5-triazacyclohexanes  $R_3TAC$  peuvent servir de ligands tridentés pour le cuivre (I) et le cuivre (II). En raison de la contrainte cyclique et de la mauvaise direction des paires isolées d'azote, les liaisons Cu-N sont plus faibles que dans les complexes 1,4,7-triazacyclononane [76].

## II.3.3 Etude théorique des Complexes triazacyclohexanes

### II.3.3.1 Introduction

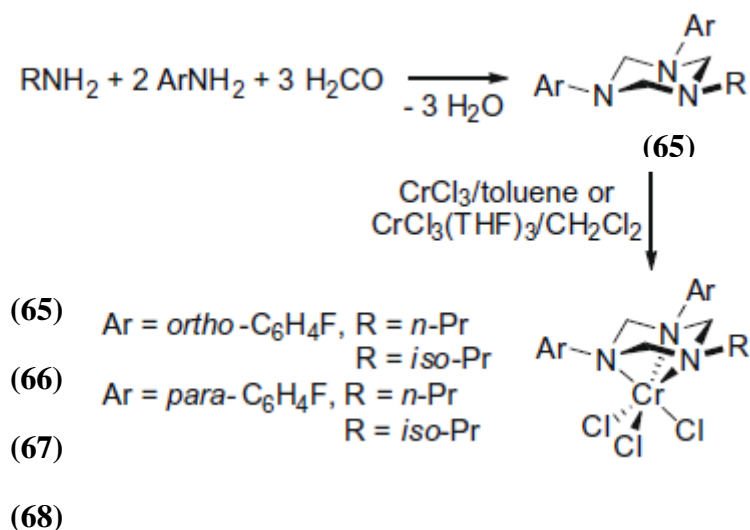
Les 1,3,5-triazacyclohexanes (TAC) sont des ligands tridentés, qui tendent d'adopter une coordination octaédrique dans des complexes métalliques, ils ressemblent à leurs analogues triazacyclononanes, mais ils sont plus facilement synthétisés par simple condensation à partir

d'amines primaires et de formaldéhyde. À l'exception d'exemples récents de complexes  $\text{Ph}_3\text{TAC}$  de  $\text{W}(0)$  [113], leurs complexes métalliques ont jusqu'à présent été limités aux ligands triazacyclohexanes (TAC) portant trois substituants aliphatiques.

Dans le cadre des recherches sur la chimie de coordination des produits N-substitués des 1,3,5-triazacyclohexanes entrepris dans le groupe de Köhn, la coordination des TACs substitués par des groupes aryles (Ar = *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , *para*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , *para*-anisyl et *para*-tolyl) avec  $\text{CrCl}_3$  a été étudié [91], [93], [83], [72], [114] et ont découvert que les complexes se formaient lors de ces réactions sont extrêmement sensibles à l'humidité, et se dissolvent rapidement dans les solvants de coordination sous la décomplexation du ligand du TAC [16] d'où l'étude des ligands TACs substitués de façon non symétrique, portant des substituants aliphatiques et aromatiques [16].

Les réactions du formaldéhyde avec des mélanges équimolaires d'amines primaires aliphatiques et aromatiques ont tendance à donner des triaryl-substitués comme produits majoritaires, indiquant apparemment une réactivité plus élevée des amines aromatiques en formation TACs.

Le Schéma II.23 présente formations des TACs asymétriques et leurs complexes.

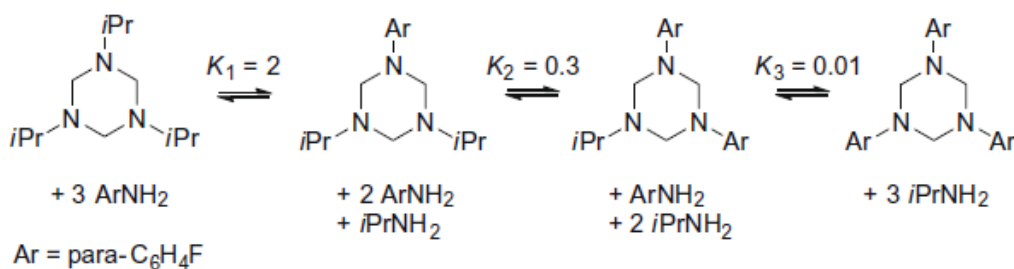


**Schéma II.23** Schéma réactionnel des TACs asymétriques et leurs complexes (65), (66), (67), (68) [16]

Le rendement élevé pour (65) des mélanges réactionnels contenant des rapports amine primaire aromatiques / amine primaires aliphatique différents (1: 2 plutôt que 2:1) étaient surprenants étant donné que les mélanges des deux amines différentes ont tendance à des

mélanges à peu près statistiques de TAC à substitutions asymétriques [93], [115-117]. Par conséquent, toutes les autres combinaisons de triazacyclohexanes à substitution aryle et *i*Pr et certains produits affectés à des intermédiaires contenant des cations iminium à cycle ouvert.

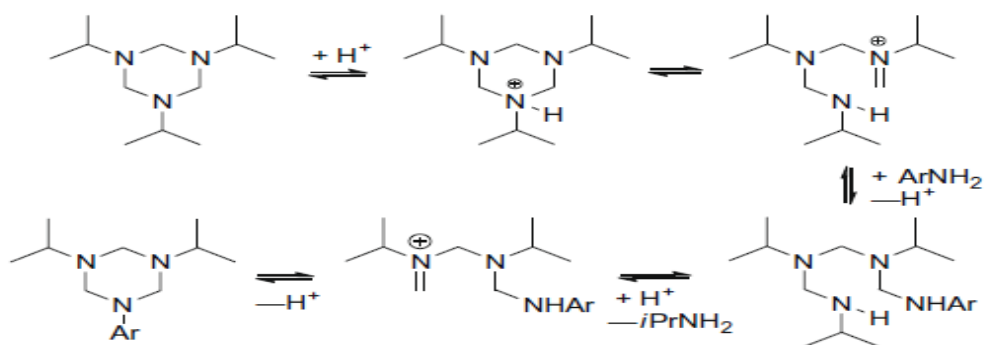
De même, de plus de 95% en poids pur, le produit (68) a montré une redistribution significative de *p*-fluoroaniline en quelques heures et atteint équilibre dans les deux jours contenant  $\text{Ar}_3\text{TAC}$ ,  $\text{Ar}_2\text{iPrTAC}$  et  $\text{Ar}_1\text{iPr}_2\text{TAC}$  dans un rapport de 1: 33: 8 en plus de l'isopropylamine libre, de l'amine aromatique et les produits secondaires / intermédiaires décrits ci-dessous. Ainsi plus des triazacyclohexanes riches en isopropyle sont formés dans le mélange lors de l'ajout de l'amine aromatique (les fragments d'amine aromatique restants se trouvent dans les produits secondaires) qui agit donc avant tout comme un catalyseur pour atteindre la composition d'équilibre. Les concentrations finales d'équilibre permettent une approximation détermination des constantes d'équilibre pour les triazacyclohexanes mixtes possibles dans  $\text{CDCl}_3$  comme indiqué dans le schéma II.24.



**Schéma II.24** Constantes d'équilibres approximatifs pour les triazacyclohexanes différemment substitués [16]

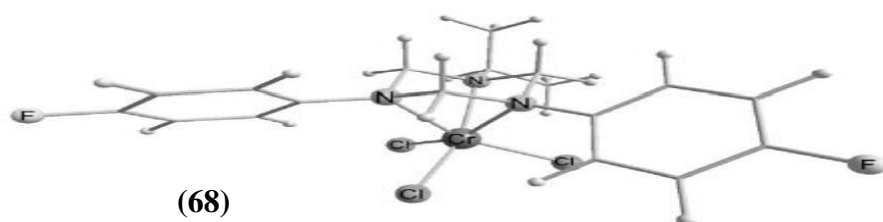
Ainsi, le produit (68) (ou généralement l'amine aromatique contre l'isopropylamine) n'est pas favorisée par la thermodynamique dans cette série. En effet, directement observé par spectroscopie RMN de la solution de réaction éthanol / eau dans le rapport de  $\text{ArNH}_2$ :  $\text{iPrNH}_2$ :  $\text{CH}_2\text{O}$  de 1: 2 : 2 a montré  $\text{Ar}_3\text{TAC}$ ,  $\text{Ar}_2\text{iPrTAC}$  (68),  $\text{Ar}_1\text{iPr}_2\text{TAC}$  et  $\text{iPr}_3\text{TAC}$  (Ar = *p*-fluoroaniline) dans le rapport de 0: 3: 34: 24, en plus un excès d'amine primaire, d'amine aromatique et de certains produits secondaires, avant le produit final (68) a commencé à cristalliser à partir de la solution. Cela correspond à des constantes d'équilibre similaires de  $K_1 = 1,0$  et  $K_2 = 0,1$  dans l'éthanol / eau. La cristallisation à partir de la solution réactionnelle et élimination sous vide d'un excès d'isopropylamine conduit à un produit hautement enrichi en (68) avec un rendement élevé. [16].

La catalyse acide observée a conduit à proposer le mécanisme montré dans le schéma II.25 pour l'échange des N-substituants dans les triazacyclohexanes. Une première exploration de la DFT au niveau de la BP86/SVP indique une ouverture du cycle beaucoup plus facile après la protonation avec des barrières de moins de 20 kcal/mol (Figure II.49).



**Schéma II.25** Mécanisme proposé pour l'échange via des intermédiaires à anneau ouvert [16].

la structure et les liaisons du complexe  $iPr(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$  (**68**) ont été examinées par des méthodes DFT. Ces méthodes donnent la distance Cr-ligand au sein de 2 ppm pour les complexes  $R_3\text{TACCrCl}_3$  (R= alkyle). La figure II.49 représente la structure calculée du complexe (**68**). Les liaisons Cr-N(aniline) (2.18 Å) sont nettement plus longues que la liaison Cr-N*iPr* (2.15 Å) et également par rapport au calcul d' $iPr_3\text{TACCrCl}_3$  (2.14 Å). Ce résultat est soutenu par l'observation expérimentale que les triazacyclohexanes à base d'aniline subissent une substitution de ligand avec un solvant donneur alors que les complexes entièrement substitués par des alkyles sont inertes [16].



**Figure II.49** : Calcul DFT de la structure (**68**) [16]

**II.4 Conclusion**

L'analyse des travaux réalisés sur les triazacyclohexanes et leurs complexes nous a montré que la réaction de complexation dépend de la nature du métal et de celle du ligand, les différents modes de complexation des triazacyclohexanes peuvent être bidenté et tridenté, montrent le pouvoir complexant de ces ligands dû à la présence de sites potentiels donneurs, facilitant leur coordination avec les métaux.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de mettre en évidence de nouveaux ligands dérivés de triazacyclohexanes caractérisés avec une étude analytique, spectroscopique et théorique.

**Chapitre III**

**Partie**

**Expérimentale**

## Chapitre III

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1 techniques et méthodes d'analyse

##### III.1.1 Réactifs et solvants

Les solvants utilisés sont des produits commerciaux :

- Acétone : très inflammable, irritant
- Dichlorométhane : toxique, inflammable, nocif par inhalation
- Chloroforme : toxique, inflammable, nocif par inhalation
- Etherdiéthylique : Extrêmement inflammable, nocif pour la peau,
- n-hexane : inflammable, irritant
- Ethanol : très inflammable

Les réactifs sont des produits commerciaux (Aldrich) :

- Aniline : toxique, corrosif, sensibilisant
- 2-fluoroaniline, 4-fluoroaniline : toxique, corrosif
- Formaldéhyde : toxique, inflammable, corrosif
- propylamine, isopropylamine : toxique, inflammable, nocif
- pentylamine : toxique, inflammable, corrosif
- heptylamine, hexylamine, octylamine : corrosif, irritant, toxique.

##### III.1.2 Appareillages d'analyse physiques et spectrométriques

###### III.1.2.1 Spectroscopie IR et UV/Visible

- Les spectres infrarouges des produits synthétisés sont établis dans l'intervalle 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  avec l'utilisation d'un spectrophotomètre type **SHIMADZU HYPER, FTIR-8201 PC**.
- Les échantillons à l'état solide sont mélangés avec le bromure de potassium (KBr) anhydre et analysés sous forme de pastilles.
- Les spectres Ultraviolets Visibles sont réalisés avec l'emploi d'un spectrophotomètre type **SHIMADZU UV 16A**.

### II.1.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés par spectromètre **BRUKER (500MHz)**, Spectromètre **BRUKER (400MHz)** et Spectromètre **BRUKER (300MHz)** dans  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ .

Les notations suivantes expriment les différents types de couplage :

s : singulet,      d : doublet,      q : quadruplet  
t : triplet,      m : multiplet

### III.1.2.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (**C, H, N, S**) est réalisée en utilisant un analyseur élémentaire **Flash EA 1112** série Thermo Finnigan piloté par le logiciel **Eager 300** à l'université européenne de Renne Spectropole.

#### Conditions expérimentales

Température four CHNS : 970°C

Gaz vecteur : Hélium

Débit du gaz pour analyse CHNS : 140 ml/min

Détecteur : catharomètre

### III.1.2.4 Spectroscopie de masse ESI/MS

Les spectres de masse (**ESI-MS**) ont été effectuées avec un spectromètre de masse de type **SYNAPT G2 HDMS (Waters)** équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique (API) assistée pneumatiquement. L'échantillon a été ionisé en mode electrospray positif dans les conditions suivantes : tension electrospray : 2.8 kV ; tension d'orifice : 20V ; débit du gaz de nébulisation (azote) : 100 L/h. Le spectre de masse (MS) a été obtenu avec un analyseur temps de vol (TOF).

#### • Méthode

L'échantillon est dissous dans 300  $\mu\text{L}$  de Dichlorométhane puis dilué au 1/10 dans une solution de méthanol à 0.1 mM de chlorure sodium et à 0.1 mM d'acétate de potassium. La solution est introduite dans une d'ionisation par infusion (pompe pousse-seringue) Harvard Apparatus) à un débit de 10  $\mu\text{L}$ .

### III.1.2.5 Diffraction des rayons X

Diffraction des rayons X : Le cristal a été maintenu à 293 K pendant la collecte des données, Un cristal approprié des TACs a été sélectionné et monté sur un diffractomètre **AtlasS2 SuperNova, Dual**. En utilisant **Olex2 [118]**, la structure a été résolue avec le programme de solution de structure **ShelXT [119]** en utilisant la phase intrinsèque et affinée avec le package de raffinement **ShelXL [120]** en utilisant la minimisation des moindres carrés.

La structure cristalline a été visualisée par **ORTEP3 [121]** et **MERCURY [122]**. Des analyses ont également été effectuées par **PLATON [123]**.

- Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil de mesure de point de fusion numérique «**Electrothermal Digital Melting Points Apparatus IA9200**».
- Les chromatographies analytiques (**CCM**) ont été effectuées sur des plaques **Merck** en Aluminium recouvertes de gel de silice **60F254** (épaisseur 0,2 mm) et révélées par une lampe UV (**365-254 nm**) et un bain iodique.

### III.1.3 Activité Antimicrobienne

L'activité antimicrobienne *in vitro* de la molécule : **1,3-bis (4-fluorophényl) -5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane** a été déterminée par la méthode de diffusion sur disque [124-127] .

Pour les analyses, des cultures des micro-organismes suivants ont été utilisées: *Staphylococcus aureus* est une bactérie anaérobie facultative à **Gram positif** (rond) également connue sous le nom de "staphylocoque doré" qui agit généralement comme une bactérie commensale, c'est une cause fréquente d'infections cutanées [128], *Escherichia coli* est une bactérie intestinale (**gram négatif**) des mammifères, très courante chez l'homme, *Escherichia coli* peut être pathogène entraînant une gastro-entérite [129].

*Pseudomonas aeruginosa*, est une bactérie à **Gram négatif** du genre Pseudomonas. Il peut, dans certaines conditions, être pathogène. Très résistante, de plus en plus souvent responsable des infections nosocomiales, elle est l'une des bactéries les plus difficiles à traiter cliniquement [130].

Le composé **1,3-bis (4-fluorophényl)-5-butyl-1,3,5-triazinane** a été testé pour son activité antibactérienne:

*Staphylococcus aureus* et *E. coli* sont très sensibles au composé cité à une concentration de **8 mg / ml** et par contre *P. aeruginosa* est sensible au même composé.

### III.1.4 Etude théorique

#### III.1.4.1 Détails de calculs

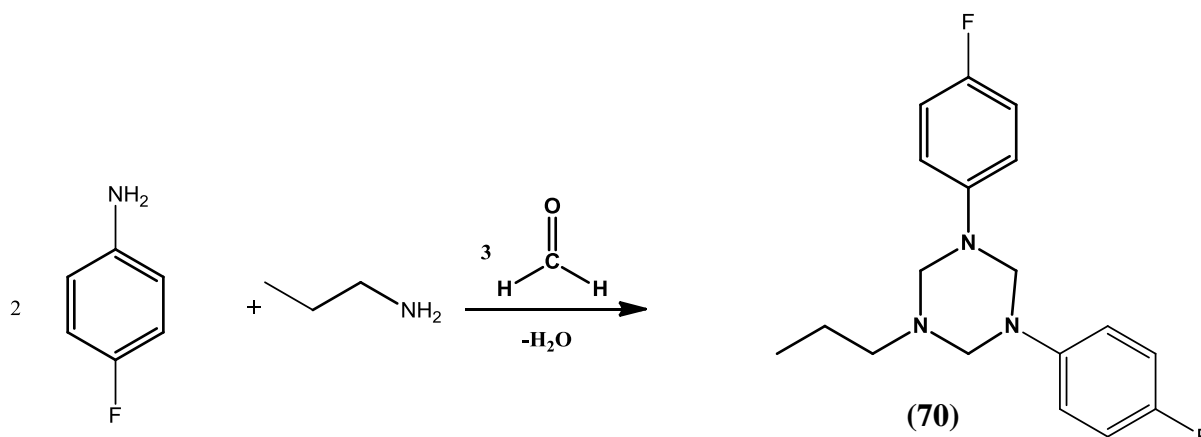
Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) [131], ont été réalisés avec le programme ADF [132], développé par Baerends et al [132]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 [133] et Perdew86 [134] (BP). L'ensemble des travaux regroupés dans ce travail a été effectué en utilisant la base TZP qui s'est révélée très efficace pour cette catégorie de complexes. Les structures moléculaires ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [135].

## III.2 SYNTHÈSES DES TRIAZACYCLOHEXANES

### III.2.1 Triazacyclohexanes asymétriques

#### III.2.1.1 Synthèse du 1,3-bis(*p*-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane (70)

[136]



**Schéma III.26** Synthèse de 1,3-bis(*p*-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane (70)

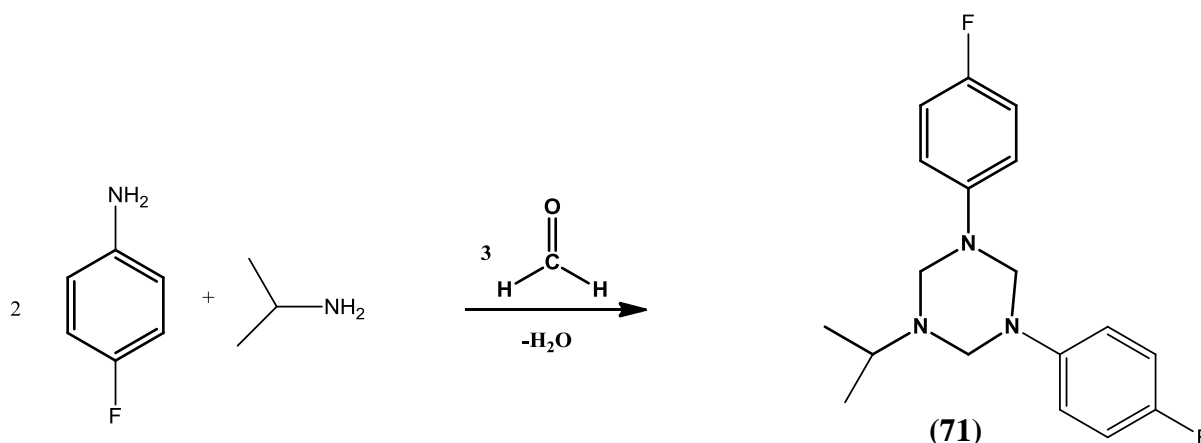
Le mélange du *n*-propylamine (0.82 ml, 10 mmol) et parafluoroaniline (1.91 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.63 g qui s'est solidifiée immédiatement. La recristallisation de ce produit a été faite dans *n*-hexane, les cristaux ainsi formés sont sous forme d'aiguilles transparentes de (*p*-Fph)<sub>2</sub> PrTAC selon le schéma III.26 avec un rendement de 93%.

**Analyse**La masse: **2.63 g**Le rendement: **93 %**Formule chimique: **C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>**Masse Exacte: **317,38****Rf** : 0.62 (dichlorométhane).**Point de fusion** : 121°C

**FT-IR (KBr,  $\nu$  /cm<sup>-1</sup>):** 3087-3068 (=C-H), 2965-2867 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1610, 1498, 1470, 1380 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1378 (CH<sub>3</sub>asym), 1376 (CH<sub>3</sub> sym), 1276 (C-N), 1218(C-F), 754 (C-H, Ar).

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  max nm) :** 275.

### III.2.1.2 Synthèse du 1,3-bis(*p*-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71) [53]



#### Schéma III.27 Synthèse de 1,3-bis(*p*-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71)

Le mélange d'isopropylamine (0.86 ml, 10 mmol) et parafluoroaniline (1.91 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.71 g qui s'est solidifié immédiatement. La recristallisation de ce produit a été faite dans L'acétronitrile CH<sub>3</sub>CN, les cristaux ainsi formé sont sous forme d'aiguilles transparentes de (*p*-Fph)<sub>2</sub>iPrTAC selon le schéma III.27 avec un rendement de 96%.

**Analyse**La masse: **2.71 g**Le rendement: **96 %**Formule chimique: **C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>**Masse Exacte: **317,17**

Rf: 0.64 (dichlorométhane).

Point de fusion : **131.3°C**

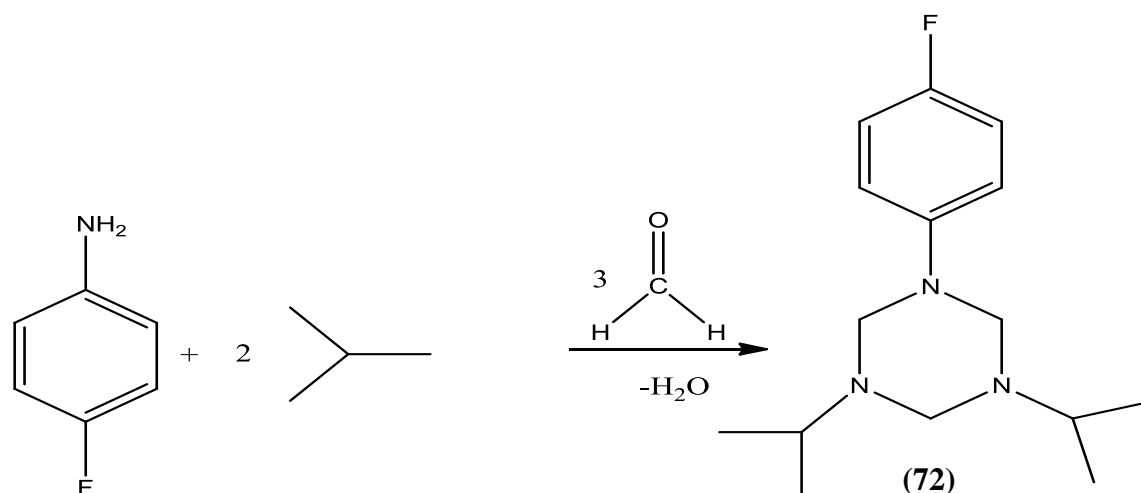
Analyse Élémentaire % : Calculée : C, 68.12 ; H, 6.67 ; N, 13.24

Trouvée : C, 68.70 ; H, 6.32 ; N, 12.93.

**FT-IR (KBr,  $\nu$  /cm<sup>-1</sup>):** 3058-3048 (=C-H), 2964-2867 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1637, 1506, 1470, 1380 (C=C, Ar), 1459 (CH<sub>2</sub>sym), 1378 (CH<sub>3</sub>asym), 1376(CH<sub>3</sub>sym), 1280 (C-N), 1216(C-F), 754 (C-H, Ar).

ESI-MS (m/z, Da) : [M+Na]<sup>+</sup>, à m/z 340.[2M+Na]<sup>+</sup> m/z 657.**III.2.1.3 Synthèse du 1,3-diisoprpyyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (72)**

[16]

**Schéma III. 28** Synthèse du 1,3-diisoprpyyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (72)

Le mélange d'isopropylamine (1.72 ml, 20 mmol) et parafluoroaniline (0.981 ml, 10 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse

2.17 g qui s'est solidifié au cours de 5 jours. La recristallisation de ce produit a été faite dans n-hexane, les cristaux ainsi formés sont sous forme d'aiguilles transparentes de (iPr)<sub>2</sub>p-FphTAC selon le schéma III.28 avec un rendement de 96 %.

### Analyse

La masse: 2.17 g

Le rendement: 96 %

Formule chimique: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>FN<sub>3</sub>

Masse Exacte: 265.37

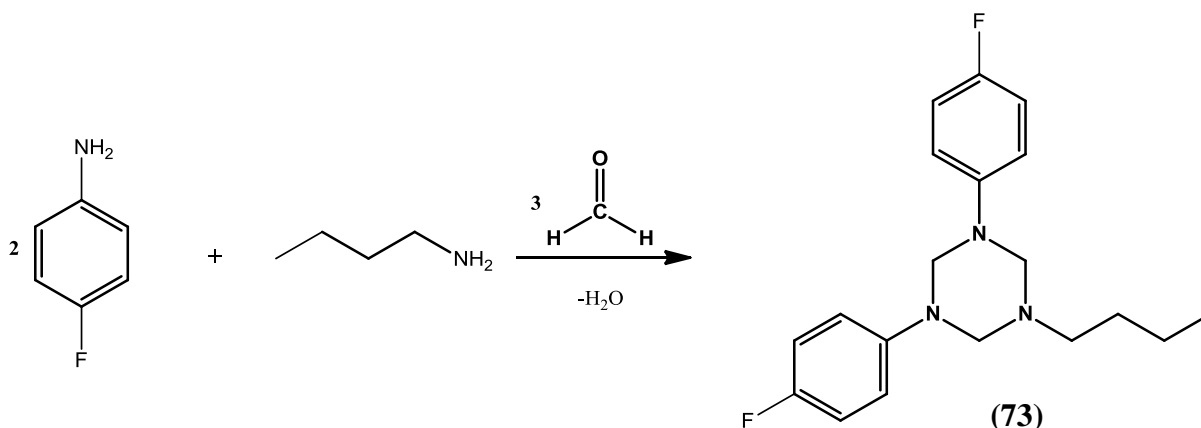
R<sub>f</sub>: 0.48 (dichlorométhane).

Point de fusion : 129.8°C

FT-IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3058.55-3019 (=C-H), 2964-2867 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1637, 1508, 1461 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1378 (CH<sub>3</sub>asym), 1376(CH<sub>3</sub>sym), 1280 (C-N), 1216(C-F), 747 (C-H, Ar).

### III.2.1.4 Synthèse du 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)

[137]



#### Schéma III.29 Synthèse de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)

Le mélange de n-butylamine (1 ml, 10 mmol) et parafluoroaniline (1.91 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.44 g qui s'est solidifié au cours de quelques jours. La recristallisation de ce produit a été faite

dans 50% n-hexane, 50% dichlorométhane, les cristaux ainsi formé sont sous forme de plaquettes transparentes de (*p*-Fph)<sub>2</sub>BuTAC selon le schéma III.29 avec un rendement de 83%.

### Analyse

La masse: 2.44 g

Le rendement: 83 %

Formule chimique: C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

Masse Exacte: 331.19

R<sub>f</sub>: 0.57 (dichlorométhane).

Point de fusion : 110°C

Analyse Élémentaire % : Calculée : C, 69.86 ; H, 6.25 ; N, 12.52

Trouvée : C 69.18 ; H, 6.22 ; N, 12.42.

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3080-3066 (=C-H), 2954-2850 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1612, 1596, 1496, 1380 (C=C, Ar), 1461 (CH<sub>2</sub>sym), 1378 (CH<sub>3</sub>asym), 1370 (CH<sub>3</sub> sym), 1279 (C-N), 1200 (C-F), 758 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** 0,90 (-CH<sub>3</sub>, t, 3H); 1,31(-CH<sub>2</sub> -,m, 2H); 1,44 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, m, 2H); 2,57 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-N, t, 2H); 4,22 (alkyl-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 4H); 4,67(N-Ar-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 2H); 6,92- 7,00 (H-Ar, m, 8H).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, δ ppm) :** 14.32 (CH<sub>3</sub>-CH); 20,95 (CH<sub>3</sub>-CH-); 30.20 (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 52.36 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-N) ; 70.69 (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 72,43 (Ar-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 115,93 (CH=C-N); 119,84 (CH=C-);146,23 (=C-N) ; 156.8-159.24 (C-F).

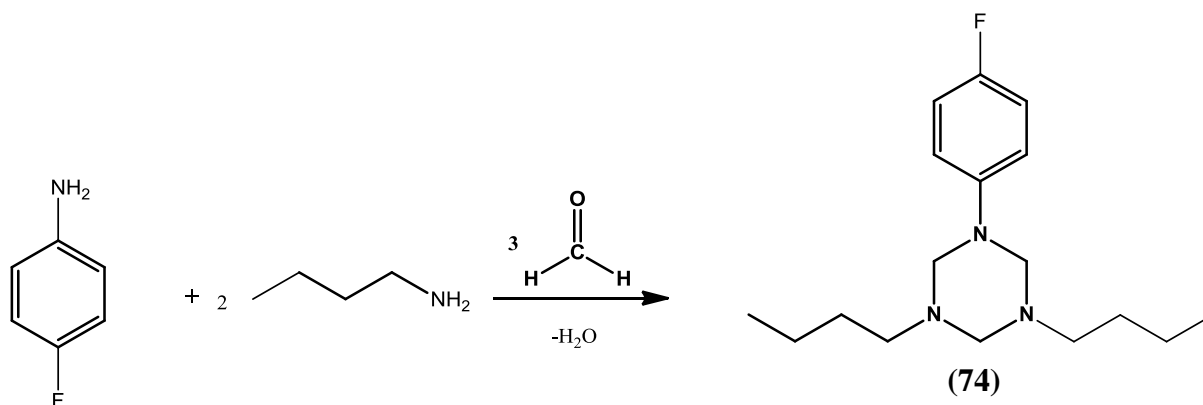
**ESI-MS (m/z, Da) :** [M+H]<sup>+</sup>, à m/z 332

[M+Na]<sup>+</sup>, à m/z 354.

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ max nm) : 280.

### III.2.1.5 Synthèse du 1,3-dibutyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (74)

[138]



**Schéma III. 30a** Synthèse de 1,3-dibutyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (**74**)

Le mélange de n-butylamine (2 ml, 20 mmol) et parafluoroaniline (0.953 ml, 10 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 1.79 g. La recristallisation de ce produit a été faite dans 50% n-hexane, 50% dichlorométhane, les cristaux ainsi formé sont sous forme de plaquettes transparentes de (Bu)<sub>2</sub>p-FphTAC selon le schéma III.30a avec un rendement de 72%.

### Analyse

*La masse: 1.79 g*

*Le rendement: 72 %*

*Formule chimique: C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>FN<sub>3</sub>*

*Masse Exacte: 293.23*

*R<sub>f</sub>: 0.55 (dichlorométhane).*

*Point de fusion : 116.2°C*

**Analyse Élémentaire % :** Calculée : C, 69.86 ; H, 6.25 ; N, 12.52

Trouvée : C, 69.18 ; H, 6.22 ; N, 12.42

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3066-3037 (=C-H), 2926-2859 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1616, 1502, 1496, 1380 (C=C, Ar), 1455 (CH<sub>2</sub>sym), 1378 (CH<sub>3</sub>asym), 1370 (CH<sub>3</sub> sym), 1263 (C-N), 1220 (C-F), 748 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** 0,90 (-CH<sub>3</sub>, t, 6H); 1,32 (-CH<sub>2</sub>-, m, 4H); 1,34

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, qu, 4H); 2,57 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-N, t, 4H); 4,22 (alkyl-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 4H); 4,67(N-Ar-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 2H); 6,91-7,00 (H-Ar, m, 4H).

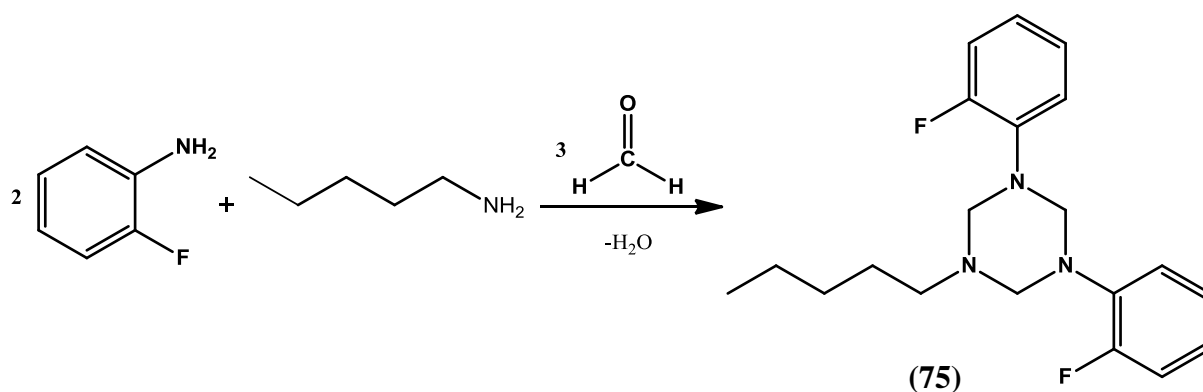
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, δ ppm) :** 14.32 (CH<sub>3</sub>-CH); 20,95 (CH<sub>3</sub>-CH-); 30.20 (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 52.36 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-N) ; 70.69 (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 72,43 (Ar-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 115,94 (CH=C-N); 119,83(CH=C-); 146,23 (=C-N) ; 156.86 -159.24 (C-F).

**ESI-MS (m/z, Da) :** [M+Na]<sup>+</sup>, détecté à m/z 354.

[M+K]<sup>+</sup> détecté à m/z 370.

### III.2.1.6 Synthèse du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-pentyl-1,3,5-triazacyclohexane (75)

[139]



#### Schéma III. 30b Synthèse de 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-pentyl-1,3,5-triazacyclohexane (75)

Le mélange de n-pentylamine (1.16 ml, 10 mmol) et orthofluoroaniline (1.91 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.78 g qui s'est solidifié au cours de deux jours. La recristallisation de ce produit a été faite dans le dichlorométhane, les cristaux ainsi formé sont sous forme d'aiguilles transparentes de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC selon le schéma III.30b avec un rendement de 90%.

#### Analyse

La masse: 2.78 g

Le rendement: 90 %

Formule chimique: C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

Masse Exacte: 345.43

R<sub>f</sub>: 0.52 (dichlorométhane).

Point de fusion : 123-125°C

**FT-IR (KBr,  $\nu$  /cm<sup>-1</sup>):** 3087-3066 (=C-H), 2958-2871 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1598, 1496 (C=C, Ar), 1461 (CH<sub>2</sub>sym), 1376 (CH<sub>3</sub>asym), 1370 (CH<sub>3</sub>sym), 1280 (C-N), 1201 (C-F), 754 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H ( CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm):** 0,88 (-CH<sub>3</sub>, t, 3H); 1,51(-CH<sub>2</sub>-,m, 6H); 2,58 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-N, t, 2H); 4,28 (alkyl-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 4H); 4,73 (N-Ar-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 2H); 6,86-7,28 (H-Ar, m, 8H).

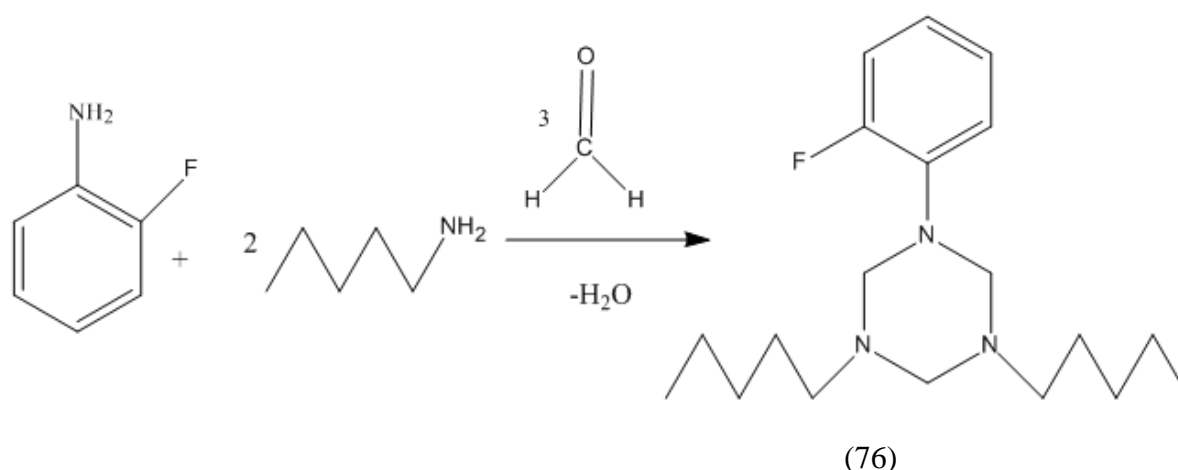
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 11.90 (CH<sub>3</sub>-CH); 20,62 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-); 54.07 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 69.58 (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 71.23 (Ar-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 115,30 (CAr-H); 120.07-122.65 (C, Ar-H); 124.50-126.53 (C-F).

**RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 376.46MHz,  $\delta$  ppm):** -125.64- -123.69 2F (d).

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\max}$  nm):** 238.

### III.2.1.7 Synthèse du 1,3-dipentyl-5-(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (76)

[138]



#### Schéma III. 31 Synthèse de 1,3-dipentyl-5-(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (76)

Le mélange de n-pentylamine (2.32 ml, 20 mmol) et orthofluoroaniline (0.955 ml, 10 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce

mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage  $\text{MgSO}_4$ , après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de poids 1.77 g. La recristallisation de ce produit a été faite dans dichlorométhane, les cristaux ainsi formé sont sous forme d'aiguilles transparentes pour former le **(Pen)<sub>2</sub>o-FphTAC** selon le **schéma III.31** avec un rendement de 70%.

### Analyse

La masse: **1.77 g**

Le rendement: **70 %**

Formule chimique:  **$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{FN}_3$**

Masse Exacte: **321.48**

R<sub>f</sub>: 0.53 (dichlorométhane).

Point de fusion : 120.9°C

**FT-IR (KBr,  $\nu$  / $\text{cm}^{-1}$ ):** 3066-3037 (=C-H), 2960-2871 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1630, 1500 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1376 (CH<sub>3</sub>asym), 1370 (CH<sub>3</sub>sym), 1276 (C-N), 1220 (C-F), 754 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm):** 0,88 (-CH<sub>3</sub>, m, 6H); 1,45 (-CH<sub>2</sub>-, m, 12H); 2,61 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-N, t, 4H); 4,64 (alkyl-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 4H); 4,75 (N-Ar-CH<sub>2</sub>-N-Ar, s, 2H); 7,25 (H-Ar, m, 4H).

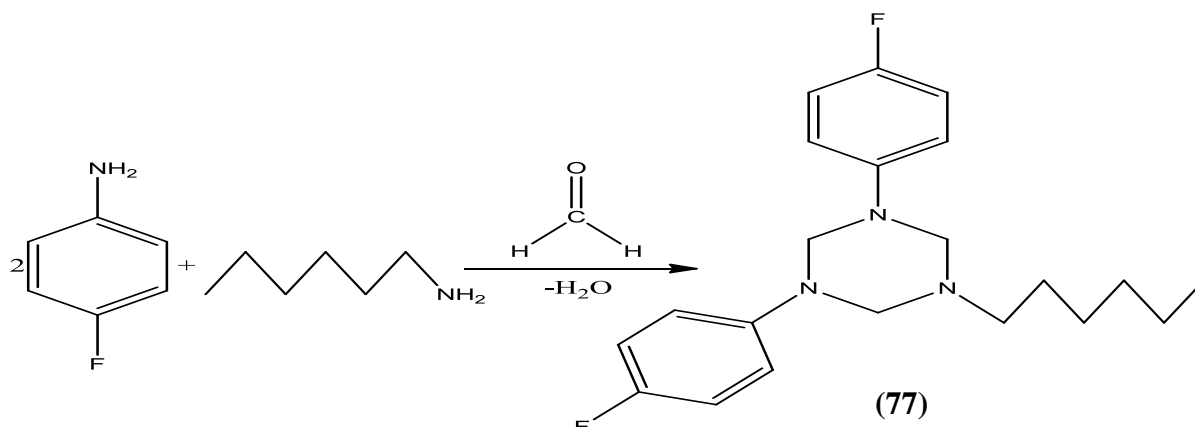
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 11.87 (CH<sub>3</sub>-CH); 20,92 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-); 54.07 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 69.51 (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 71.24 (Ar-N-CH<sub>2</sub>-N-Ar); 115,86 (CAr-H); 122.44-124.87 (C, Ar-H); 154.60-156.56 (C-F);

**RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 376.46MHz,  $\delta$  ppm):** -122.90- -125.04 2F

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  max nm): 240.

### III.2.1.8 Synthèse du 1,3-bis (4-fluorophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane (77)

[138]



**Schéma III. 32** Synthèse du 1,3-bis (4-fluorophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane (**77**)

Le mélange de n-hexylamine (1.31 ml, 10 mmol) et parafluoroaniline (1.89 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 3.04 g de (*p*-Fph)<sub>2</sub>HexTAC selon le schéma III.32 avec un rendement de 91.84%.

### Analyse

La masse: **3.04 g**

Le rendement: **91.84 %**

Formule chimique: **C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>**

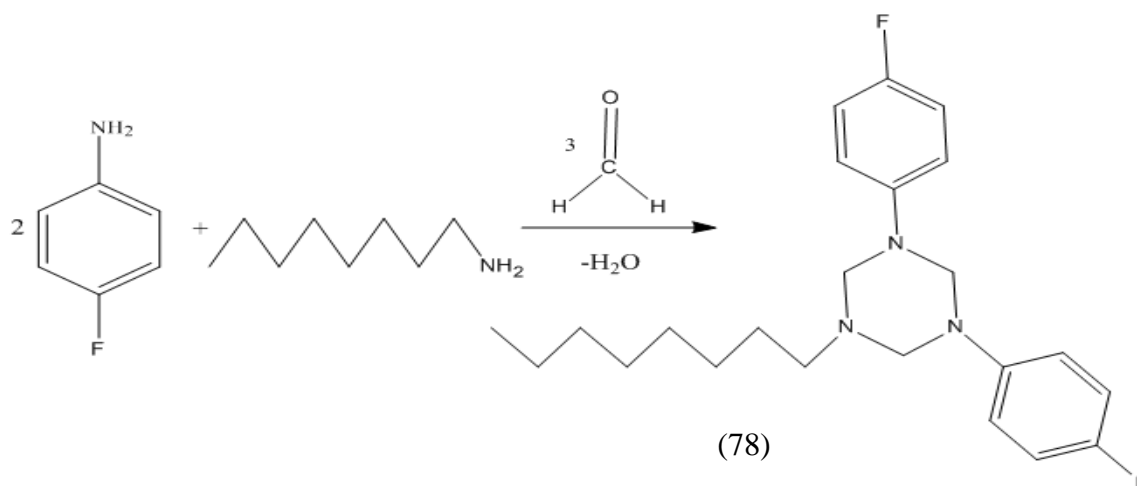
Masse Exacte: **359.46**

R<sub>f</sub>: 0.61 (dichlorométhane).

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3060-3030 (=C-H), 2962-2867 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1620, 1500 (C=C, Ar), 1458 (CH<sub>2</sub>sym), 1375 (CH<sub>3</sub>asym), 1370 (CH<sub>3</sub>sym), 1275 (C-N), 1200 (C-F), 754 (C-H, Ar).

### III.2.1.9 Synthèse du 1,3-bis (4-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazacyclohexane (**78**)

[138]



**Schéma III.33** Synthèse du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazacyclohexane (**78**)

Le mélange de n-octylamine (1.65 ml, 10 mmol) et parafluoroaniline (1.89 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 3.34 g de (p-Fph)<sub>2</sub>OctTAC selon le schéma III.33 avec un rendement de 95.1%.

### Analyse

La masse: **3.34 g**

Le rendement: **95.1 %**

Formule chimique: **C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>**

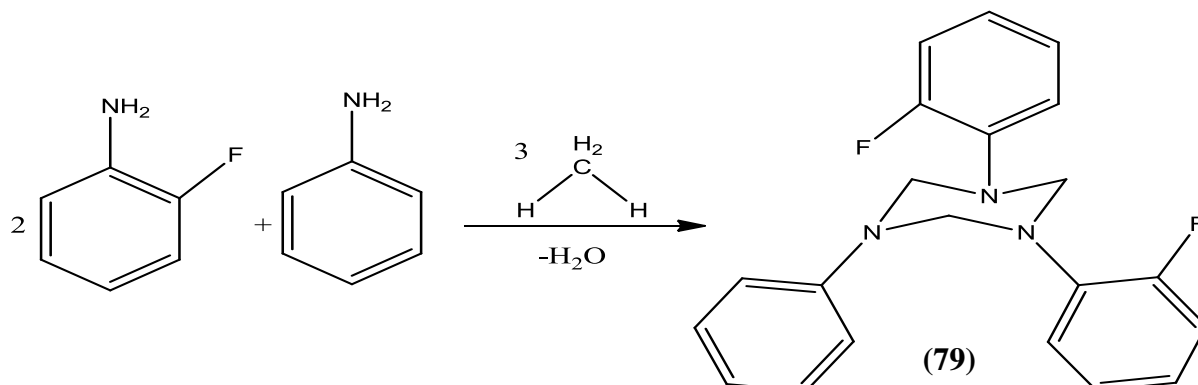
Masse Exacte: **387.51**

R<sub>f</sub>: 0.80 (dichlorométhane).

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3065-3034 (=C-H), 2965-2875 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1620, 1500 (C=C, Ar), 1488 (CH<sub>2</sub>sym), 1367 (CH<sub>3</sub>asym), 1365(CH<sub>3</sub>sym), 1263 (C-N), 1220(C-F), 758 (C-H, Ar).

### III.2.1.10 Synthèse du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-phenyl-1,3,5-triazacyclohexane (79)

[16]



#### Schéma III. 34 Synthèse du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-phenyl-1,3,5-triazacyclohexane (79)

Le mélange d'aniline (0.91 ml, 10 mmol) et orthofluoroaniline (1.92 ml, 20 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.98 g, la recristallisation du produit a été dans 50 % n-hexane et 50 % dichlorométhane de (*o*-Fph)<sub>2</sub> PhTAC selon le schéma III.34 avec un rendement de 75.59 %.

#### Analyse

La masse: **2.98 g**

Le rendement: **75.59 %**

Formule chimique: **C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>**

Masse Exacte: **351.39**

R<sub>f</sub>: 0.86 (dichlorométhane).

Point de fusion : **119.5°C**

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3066-3025 (=C-H), 2967-2859 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1637, 1504 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1278 (C-N), 1222 (C-F), 752 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** 4,84 (ph-N-CH<sub>2</sub>-N-ph, m, 2H); 4,90 (N-*o*-Fph-CH<sub>2</sub>-N-ph, m, 4H); 6,86 (H-ph, m, 5H); 7, 024 (H-*o*-F-ph, m, 6H); 7.00 (H-*o*-Fph, m, 2H)

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ max nm):** 265.

## III.2.1.11 Synthèse du 1,3-diphényl-5-(2-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane (80)

[16]

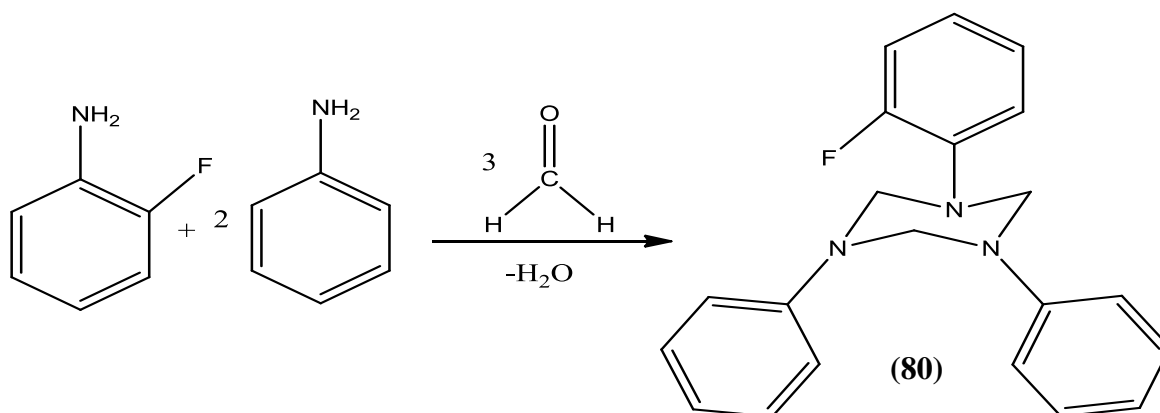


Schéma III. 35 Synthèse du 1,3-diphényl-5-(2-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane (80)

Le mélange d'aniline (1.83 ml, 20 mmol) et orthofluoroaniline (0.97 ml, 10 mmol) est agité pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.81 g, la recristallisation du produit a été dans 50 % n-hexane et 50 % dichlorométhane de **(Ph)<sub>2</sub>o-FphTAC** selon le schéma III.35 avec un rendement de 94.56 %.

**Analyse***La masse:* 2.98 g*Le rendement:* 94.56 %*Formule chimique:* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>*Masse Exacte:* 333.40*R<sub>f</sub>:* 0.81 (dichlorométhane).*Point de fusion :* 124.4°C

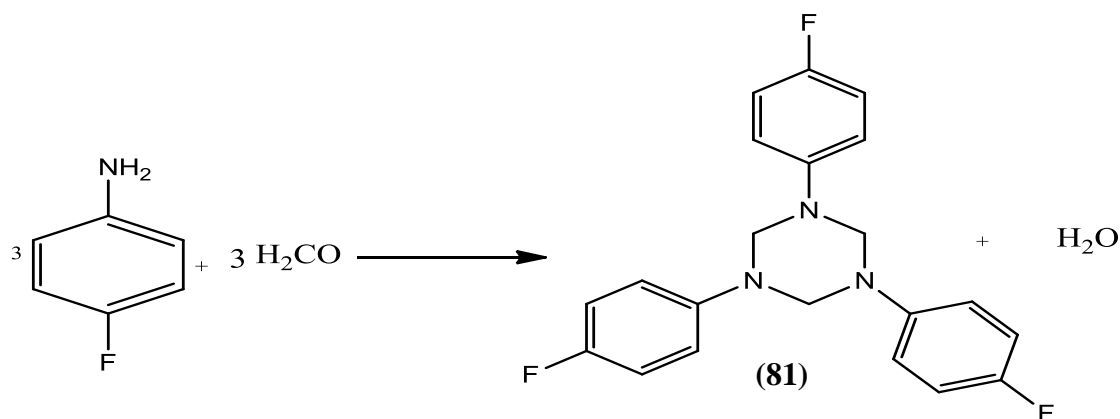
**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3064-3030 (=C-H), 2940-2844 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1596, 1500 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1280 (C-N), 1226 (C-F), 752 (C-H, Ar).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** 4,78- 4,91 (-N-CH<sub>2</sub>-N, m, 6H); 6,57 (H-*o*-Fph ,m,2H); 6,92 (H-ph, m, 5H) ; 6,93(H-*o*-Fph,m,4H); 6,99 (H-*o*-Fph, m, 2H).

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ max nm): 260.

### III.2.2 SYNTHÈSE ORGANIQUE DES 1, 3, 5-TRAZACYCLOHEXANES SYMÉTRIQUES

#### III.2.2.1 Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (81) [23]



**Schéma III. 36** Synthèse du 1,3,5-tri(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (81)

La parafluoroaniline (2.88 ml, 30 mmol) est agitée pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.55 g, la recristallisation du produit a été faite dans le chloroforme de (*p*-Fph)<sub>3</sub>TAC selon le schéma III.36 avec un rendement de 88.85%.

#### Analyse

La masse: 2.55 g

Le rendement: 88.85 %

Formule chimique: C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>

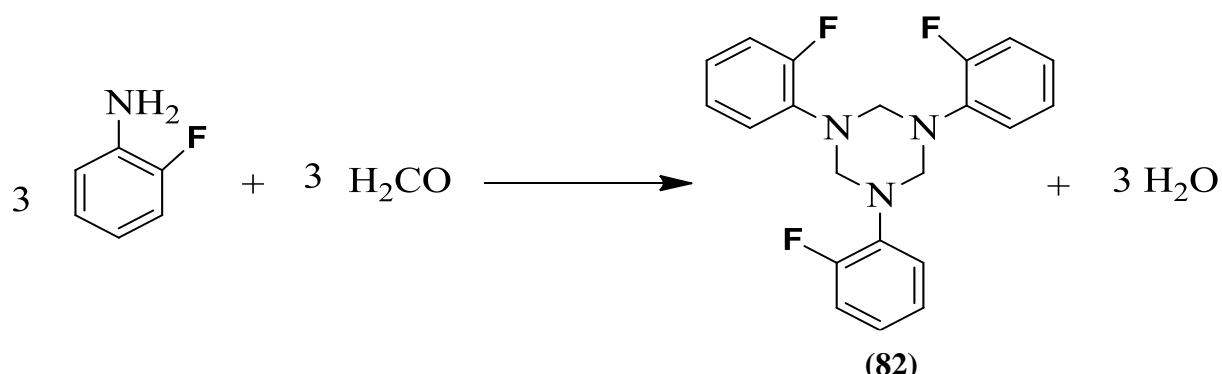
Masse Exacte: 369.15

R<sub>f</sub>: 0.89 (dichlorométhane).

Point de fusion : 160 °C [23]

FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>): 3048 (=C-H), 2923-2827 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1579, 1498 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1238 (C-N), 1201(C-F), 720 (C-H, Ar).

## III.2.2.2 Synthèse du 1,3,5-tri(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (82) [140]



**Schéma III. 37** Synthèse du 1,3,5-tri(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (**82**)

L'ortho-fluoroaniline (2.90 ml, 30 mmol) est agitée pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron de masse 2.70 g, la recristallisation du produit a été faite dans le chloroforme de (*o*-Fph)<sub>3</sub>TAC selon le schéma III.37 avec un rendement de 81.08%.

### Analyse

La masse: **2.70 g**

Le rendement: **81.08 %**

Formule chimique: **C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>**

Masse Exacte: **369.15**

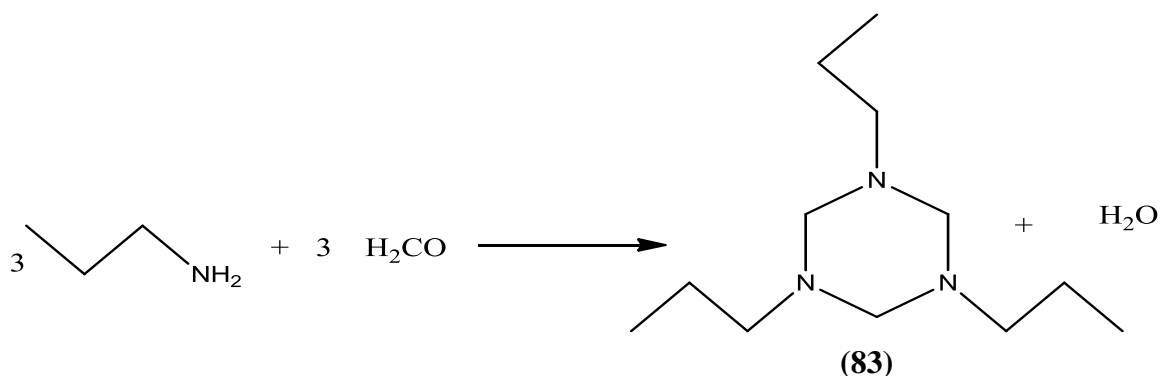
R<sub>f</sub>: 0.88 (dichlorométhane).

Point de fusion : **176 °C [23]**

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 3040 (=C-H), 2900-2820 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1570, 1490 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1230 (C-N), 1200(C-F), 720 (C-H, Ar).

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>max</sub> nm) :** 230.

## III.2.2.3 Synthèse du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (83) [17]

**Schéma III.38** Synthèse du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**83**)

La propylamine (2.90 ml, 30 mmol) est agitée pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaldéhyde (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur transparentes de masse 3.02 g de (Pr)<sub>3</sub>TAC selon le schéma III.38 avec un rendement de 90.69%.

**Analyse**

La masse: **3.02 g**

Le rendement: **90.69%**

Formule chimique: **C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>**

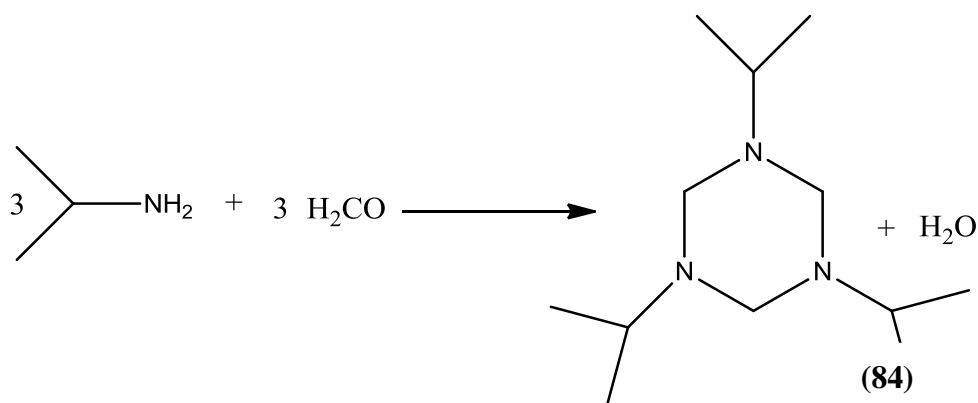
Masse Exacte: **213.36**

R<sub>f</sub>: 0.67 (dichlorométhane).

FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>): 2958-2850 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1579, 1461 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1260 (C-N), 1200(C-F), 758 (C-H, Ar).

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>max</sub> nm) : 248.

## III.2.2.4 Synthèse du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (84) [17]



**Schéma III. 39** Synthèse de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**84**)

L'isopropylamine (2.55 ml, 30 mmol) est agitée pendant 12 heures à une température ambiante avec l'eau (10 cm<sup>3</sup>), l'hydroxyde de potassium (1.18 g, 30 mmol) et un excès de formaline (6 ml, 37%). L'extraction de ce mélange a été faite par dichlorométhane, on lui a additionné un agent de séchage MgSO<sub>4</sub>, après filtration simple puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur transparentes de masse 1.69 g de (iPr)<sub>3</sub>TAC selon le schéma III.39 avec un rendement de 95.48 %.

#### Analyse

La masse: **2.55 g**

Le rendement: **95.48%**

Formule chimique: **C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>**

Masse Exacte: **213.36**

R<sub>f</sub>: 0.62 (dichlorométhane).

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>):** 2958-2827 (C-H, CH<sub>2</sub>), 1579, 1461 (C=C, Ar), 1450 (CH<sub>2</sub>sym), 1260 (C-N), 1200 (C-F), 758 (C-H, Ar).

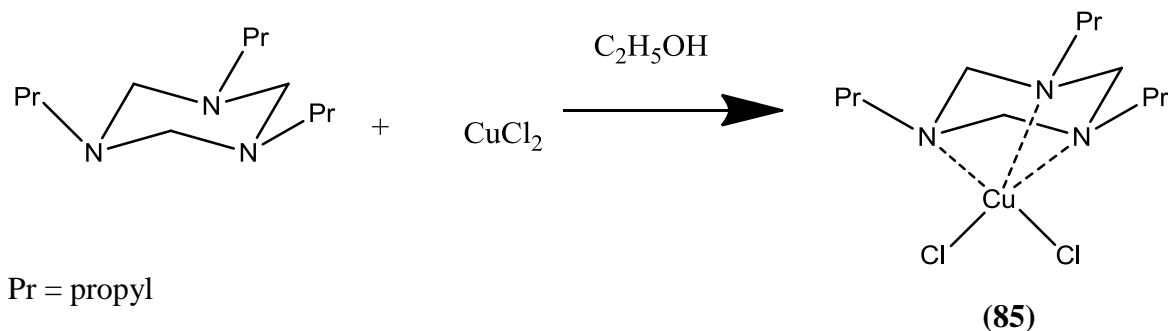
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>max</sub> nm) :** 231.

### III.3 Synthèse des complexes des ligands triazacyclohexanes

#### III.3.1 Synthèse des complexes de cuivre (II)

##### III.3.1.1 Préparation des complexes R<sub>3</sub>TAC CU (II)

##### III.3.1.1.1 Essai de préparation du complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>] (**85**) [76]



**Schéma III.40** Essai de préparation du complexe [(Pr<sub>3</sub>TACCuCl<sub>2</sub>)] **(85)**

Le traitement de solution concentrée de CuCl<sub>2</sub> anhydre (540 mg, 4,01 mmol) dans l'éthanol avec une quantité équimolaire de Pr<sub>3</sub>TAC **(83)** (0.63 g, 2,02 mmol) provoque précipitation d'un solide vert de poids 0.36 g, soit un rendement de 57.14 % de [(Pr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>] selon le schéma III.40.

Après une série d'essais, la recristallisation de ce produit a été faite dans le CHCl<sub>3</sub>, de gros cristaux peuvent être cultivés mais instables à l'air libre.

#### Analyse

*Poids* : 0.36g.

*Couleur* : Vert.

*Rendement* : 57.14%.

*Point de fusion* : 182°C.

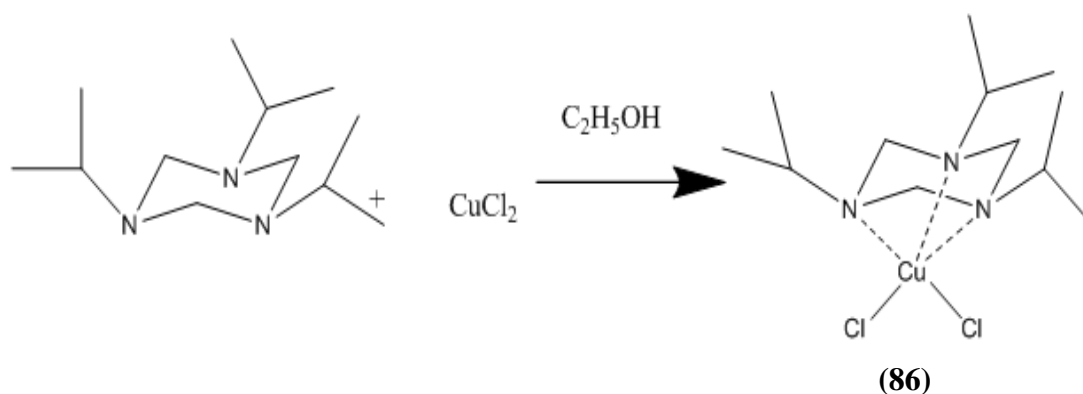
*Formule chimique*: C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>

*Masse Moléculaire* : **346.09**

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>)**: 2964.05-2875.34 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1263.49(C-N); 474.40 (Cu-N).

**ESI-MS (m/z, Da)** : 212.2 ; 309.5

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>, λ nm)**: 252, 382, 520.

III.3.1.2 Essai de préparation du complexe [(iPr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>] (86) [76]Schéma III.41 Essai de préparation du complexe (86) [(iPr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>]

Le traitement de solution concentrée de CuCl<sub>2</sub> anhydre (540 mg, 4,01 mmol) dans l'éthanol avec une quantité équimolaire de iPr<sub>3</sub>TAC (84) (0.63 g, 2,02 mmol) provoque précipitation d'un solide vert de poids 0.27g soit un rendement de 42.28 % de couleur vert cristallin pour former [(iPr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>] selon le schéma III.41

Après une série d'essais, La recristallisation de ce produit a été faite dans le CHCl<sub>3</sub>, de gros cristaux peuvent être cultivés mais instables à l'air libre.

**Analyse**

*Poids* : 0.27g.

*Couleur* : Vert.

*Rendement* : 42.28 %.

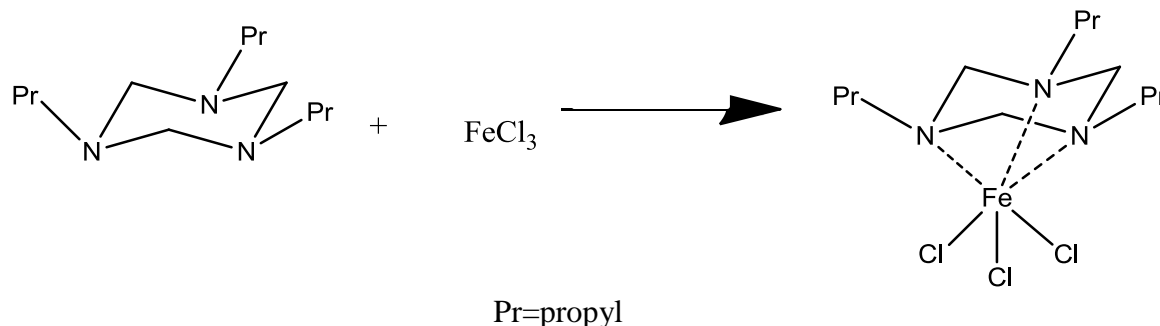
*Point de fusion* : 162°C.

*Formule chimique*: C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>

*Masse Moléculaire* : 346.09

**FT-IR (KBr, ν /cm<sup>-1</sup>)**: 2964.05-2875.34 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1251.58(C-N); 480.18 (Cu-N).

**ESI-MS (m/z, Da)** : 346.9

III.3.2 Préparation des complexes R<sub>3</sub>TAC Fe (III)III.3.2.1 Essai de préparation du complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (87) [17]Schéma III.42 Essai de préparation du complexe (87) [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (87)

0,34 g ( $M = 313,22 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,10 mmol) de Pr<sub>3</sub>TAC (83) sont mélangés à 0,18 g ( $M = 162,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,10 mmol) de FeCl<sub>3</sub> anhydre dans 20 ml d'éther diéthylique. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, un précipité marron se forme, le solvant est éliminé sous vide. Enfin, l'excès de ligand est éliminé par lavage à l'éther. Rendement : 0,23 g ( $M = 374,06 \text{ g mol}^{-1}$ , 67.64 %) de [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (schéma III.42).

Après une série d'essais, La recristallisation de ce produit a été faite dans le DMSO, les cristaux ainsi formés sont sous formes de plaquettes jaunes mais instables à l'air libre.

**Analyse**

*Poids* : 0.23 g.

*Couleur* : Jaune

*Rendement* : 67.64 %.

*Point de fusion* : 195 °C.

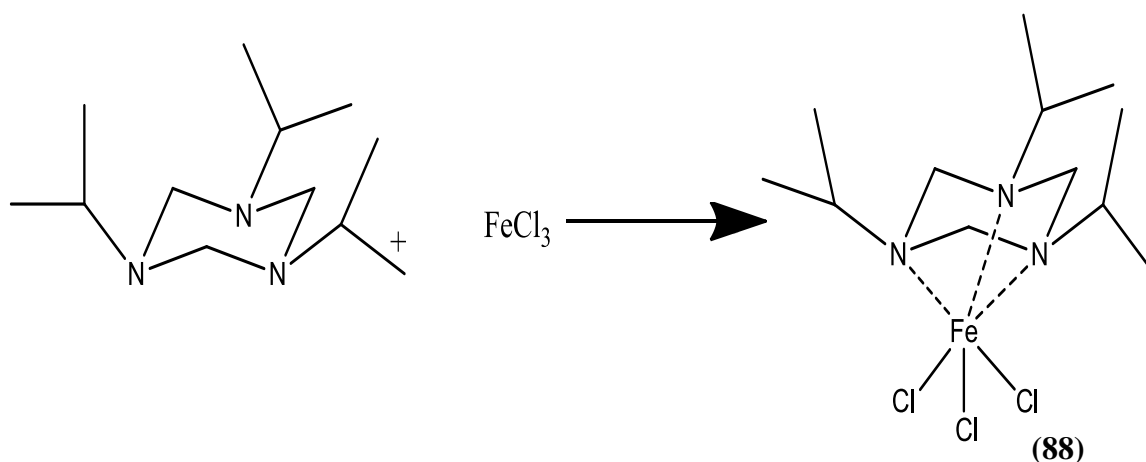
*Formule chimique*: C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>FeCl<sub>3</sub>

*Masse Moléculaire* : 374.06

**FT-IR (KBr,  $\nu / \text{cm}^{-1}$ )**: 2960-2800 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1260(C-N); 540 (Fe-N).

**ESI-MS (m/z, Da)** : 303.5.

**UV/Vis (H<sub>2</sub>O,  $\lambda \text{ nm}$ )** : 263, 437, 632.

III.3.2.2 Essai de préparation du complexe [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (88) [17]Schéma III.43 Essai de préparation du complexe (88) [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>]

0,47 g ( $M = 313,22 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,10 mmol) de iPr<sub>3</sub>TAC (84) sont mélangés à 0,18 g ( $M = 162,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,10 mmol) de FeCl<sub>3</sub> anhydre dans 20 ml d'éther diéthylique. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, un précipité marron se forme, le solvant est éliminé sous vide. Enfin, l'excès de ligand est éliminé par lavage à l'éther. Rendement : 0,22 g ( $M = 374,06 \text{ g mol}^{-1}$ , 46,80 %) de [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (schéma III.43).

Après une série d'essais, La recristallisation de ce produit a été faite dans le DMSO, les cristaux ainsi formés sont sous forme de plaquettes jaunes mais instable à l'air libre.

**Analyse**

*Poids* : 0.22 g.

*Couleur* : jaune

*Rendement* : **46.80 %**.

*Formule chimique*: C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>CFeCl<sub>3</sub>

*Masse Moléculaire* : **374.06**

*Point de fusion* : 228 °C.

**FT-IR (KBr,  $\nu / \text{cm}^{-1}$ )**: 2960-2800 (C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1250 (C-N); 540 (Fe-N).

**UV/Vis (H<sub>2</sub>O,  $\lambda \text{ nm}$ )** : 258, 437, 720.

### III.4 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

#### III.4.1 Paramètres structurales de (73)

##### III.4.1.1 Etude cristallographique

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal transparent, sous forme de plaquette et de dimensions ( $0.24 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) a révélé que le composé  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{N}_3$  (73) cristallise dans le groupe d'espace Pnma du système *orthorhombique*, avec les paramètres de la maille :  $a = 22.5555$  (2) Å,  $b = 12.65808$  (15) Å,  $c = 6.20202$  (5) Å. avec  $Z = 4$  et  $V = 1770.74$  (4) Å<sup>3</sup>.

##### III.4.1.2 Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre à quatre cercles SuperNova (double source), avec un détecteur CCD type AtlasS2, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du Cu ( $\lambda = 1.54184$  Å), La structure de a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du programme *CrysAlis PRO* 1.171.39.44a. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau (Tab. IV.14).

#### III.4.2 Paramètres structurales de (71)

##### III.4.2.1 Etude cristallographique

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal transparent, sous forme d'aiguilles et de dimensions ( $0.3 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$ ) a révélé que le composé  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$  (71) cristallise dans le groupe d'espace Pnma du système *orthorhombique*, avec les paramètres de la maille :  $a = 19.3426$  (5) Å,  $b = 13.5753$  (4) Å,  $c = 6.3918$  (2) Å. avec  $Z = 4$  et  $V = 1678.37$  (8) Å<sup>3</sup>.

##### III.4.2.2 Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre à quatre cercles SuperNova (double source), avec un détecteur CCD type AtlasS2, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du Cu ( $\lambda = 1.54184$  Å), La structure de a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du programme *CrysAlis PRO* 1.171.39.44a. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau (Tab. IV.18).

**III.5 Conclusion**

En conclusion de ce chapitre, nous avons synthétisé une nouvelle série de dérivés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques.

Ces dernières ont été préparées via une réaction condensation mixte des alkylamines et ou arylamines dans milieu fortement basiques.

Ces composés ont été obtenus avec de bons rendements et leurs structures ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles Infrarouge IR, la spectrométrie UV/Visible et RMN du proton et du carbone (pour certains produits) et la spectrométrie de masse ESI/MS, ainsi une étude structurale a été menée pour quelques nouvelles molécules.

Ensuite, une réaction de complexation des ligands triazacyclohexanes symétriques a été faite avec quelques métaux de transition.

Les complexes synthétisés ont été obtenus avec des rendements relativement bas et leurs structures ont été élucidés par les méthodes spectroscopiques telles que l'infrarouge IR et UV/Visible et la spectrométrie de masse ESI/MS.

D'après les résultats du test bactériologique d'un nouveau triazacyclohexanes synthétisé, on peut conclure que ce produit a prouvé effectivement une activité biologique importante.

**Chapitre IV**  
**Résultats et**  
**Discussions**

## Chapitre IV

### IV. SYNTHÈSE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRIS (SUBSTITUÉS)-1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANES

#### IV.1 Introduction

Les composés triazacyclohexanes constituent une classe importante de composés hétérocycliques présentant diverses applications dans différents domaines ; que ce soit en cristallographie, en chimie de surface, en chimie biologique, ou encore en industrie chimique [16].

Dans un autre côté, Les triazinanes constituent une catégorie de ligands très importante en chimie de coordination car ils ont une grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes présentent plusieurs centres d'intérêt, en raison de la diversité de leurs structures et de leurs propriétés électroniques. De plus, ils offrent une large gamme d'applications, notamment en biologie [72].

Cette partie de ce travail est consacrée à la synthèse de nouvelles molécules de ligands triazacyclohexanes présentant ainsi une cavité riche en électrons pour accueillir des ions métalliques. Le choix de s'orienter vers ces molécules hétérocycliques est basé sur la volonté de contrôler les propriétés structurales en exploitant leur réactivité vis-à-vis des métaux de transition. A cet effet nous avons choisis ces ligands pour étudier leur complexation vis-à-vis du Cuivre et du Fer.

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse de ces ligands ainsi que les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation. La **figure IV.50** illustre les TACs préparés dans le cadre de cette étude.

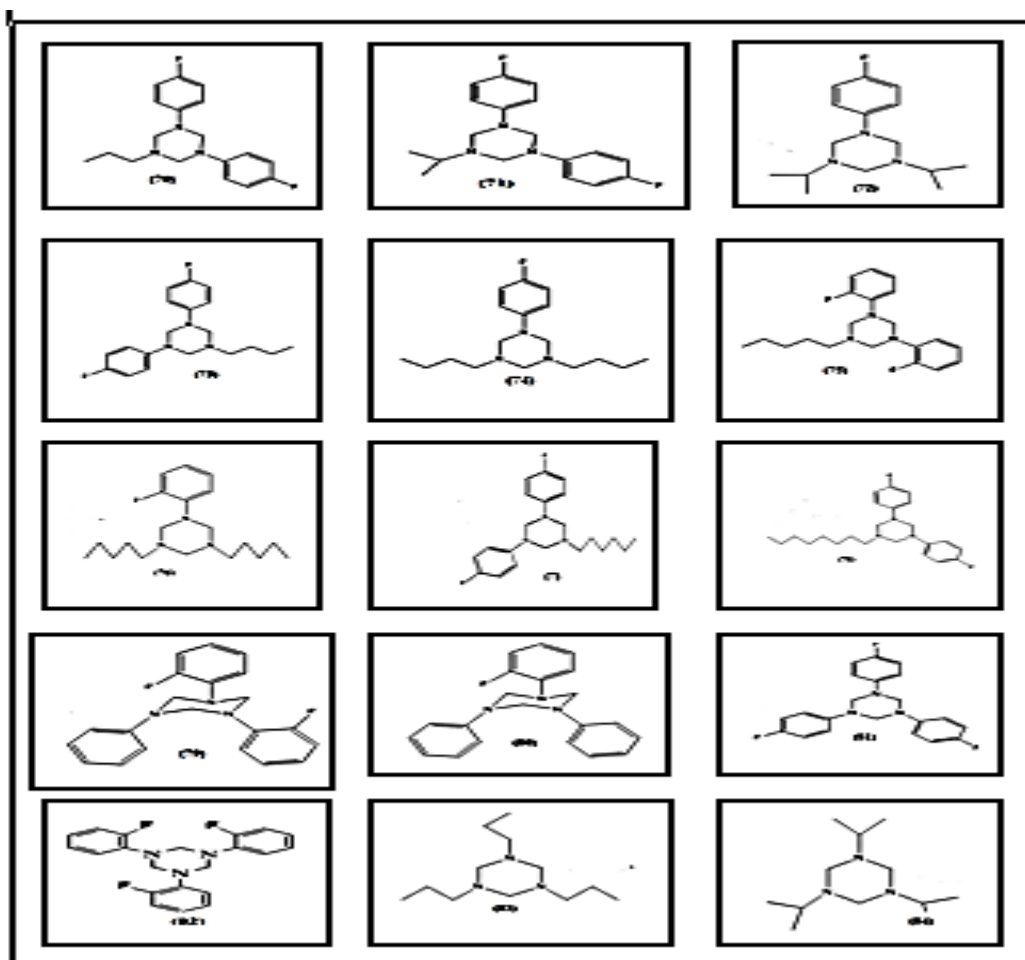


Figure IV.50 Structures chimiques des triazacyclohexanes synthétisés

## IV.2 Synthèse des ligands triazacyclohexanes

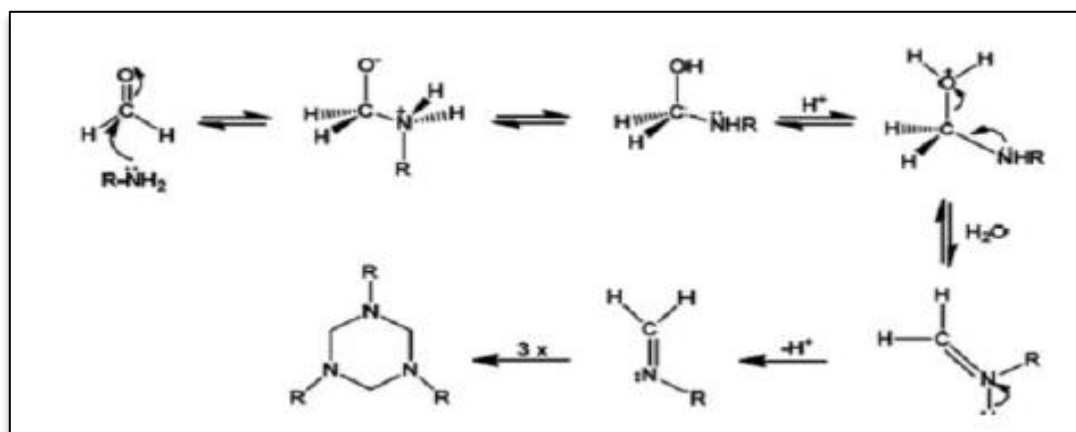
La synthèse des ligands triazacyclohexanes a été effectuée entre une amine primaire et de la formaldéhyde via une réaction de condensation dans des conditions bien déterminées.

### IV.2.1 Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane

Généralement la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à base d'amines primaires se procède en trois étapes :

Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque d'espèces nucléophiles sur le carbone du carbonyl du formaldéhyde suivi par une déshydratation en formant un imine qui se trimérise en 1,3,5-triazacyclohexane (schéma IV.44) [126].

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 [32].

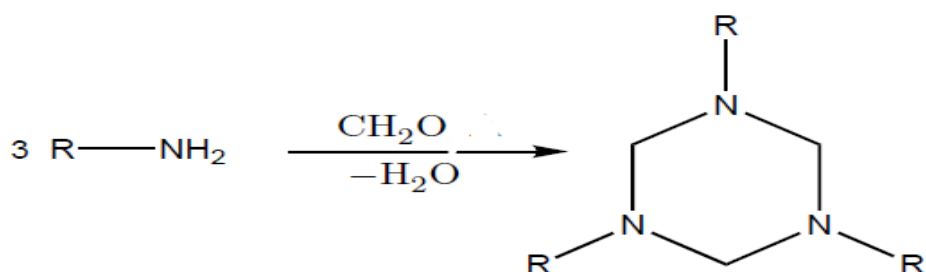


**Schéma IV.44** Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-triazacyclohexanes [140]

## IV.2.2 Synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes symétriques $Ar_3TAC$ et $R_3TAC$

### IV.2.2.1 La synthèse

Les composés triazacyclohexanes symétriques ont été synthétisés à partir de  $R_3NH_2$  et de la formaldéhyde via une réaction de condensation de trois équivalents arylamines ou alkylamines primaires avec trois équivalents de formaldéhydes dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant (**Schéma IV.45**).



(81) :  $R = 4\text{-F-ph}$

(82) :  $R = 2\text{-F-ph}$

(83) : R= Pr

(84) : R= iPr

**Schéma IV.45** Mécanisme réactionnel général d'obtention des triazacyclohexanes symétriques [17]

#### IV.2.2.2 Propriétés physiques

- ❖ Tous les triazacyclohexanes synthétisés à partir d'arylamine et de formaldéhyde sont des solides sous forme de cristaux blancs de forme plaquette ou aiguilles.
- ❖ Tous les triazacyclohexanes synthétisés à partir d'alkylamine et de formaldéhyde sont des liquides transparents.
- ❖ Les points de fusion varient entre 160 et 176°C.
- ❖ Les rendements d'Ar<sub>3</sub>TACs symétriques sont élevés entre 81 et 95%.
- ❖ Les rendements d'R<sub>3</sub>TACs symétriques sont aussi élevés et entre 90 et 95%.

#### 3. Caractérisation par CCM

La pureté des TACs obtenus a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) : en préparant un éluant de 100 % de dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les composés ont été révélés sous lumière ultraviolette puis un bain iodique. Une seule tâche concentrée relative est observée pour chaque TAC avec un facteur de rétention allant de 0.62 à 0,89. (**Tableau IV.1**)

**Tableau IV.1** Point de fusion, Rendement et R<sub>f</sub> des TACs symétriques

réf	TAC synthétisé	Masse (g/mol)	Formule Brute	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	R <sub>f</sub>
(81)	( <i>p</i> -Fph) <sub>3</sub> TAC	369.15	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	160	88.85	0.89
(82)	( <i>o</i> -Fph) <sub>3</sub> TAC	369.15	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	176	81.08	0.88
(83)	(Pr) <sub>3</sub> TAC	213.36	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	/	90.69	0.67
(84)	(iPr) <sub>3</sub> TAC	213.36	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	/	95.48	0.62

#### 4. Caractérisation par spectroscopie FT/IR

Le spectre FT/IR des (*p*-Fph)<sub>3</sub>TAC (**figure IV.51**) et (*o*-Fph)<sub>3</sub>TAC (**figure IV.52**) donnent les absorbances suivantes :

$\nu = 3048 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  (=C-H, aromatique)

$\nu = 2923\text{-}2827 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$  (CH<sub>2</sub>, alkyle).

$\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la Vibration de déformation symétrique de  $\delta_s(\text{CH}_2)$  (CH<sub>2</sub>, alkyle)

$\nu = 1579\text{-}1498 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C=C})$  (C=C-, aromatique)

$\nu = 1230\text{-}1238 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-N})$

$\nu = 1201 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-F})$  (C-F-, aromatique)

$\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta(\text{C-H, Ar})$  (aromatique) hors du plan (**Tableau IV.2**).

**Tableau IV.2** L'analyse par FT/IR des TACs aryles symétriques

(cm <sup>-1</sup> )	(=C-H)	(CH <sub>2</sub> )	(C=C)	(C-F)	(C-N)	(C-H,Ar)
<b>(<i>p</i>-ph)<sub>3</sub>TAC</b>	3048	2923- 2827 1450	1579 1498	1201	1238	720
<b>(<i>o</i>-Fph)<sub>3</sub>TAC</b>	3040	2900- 2820 1450	1570 1490	1200	1230	720

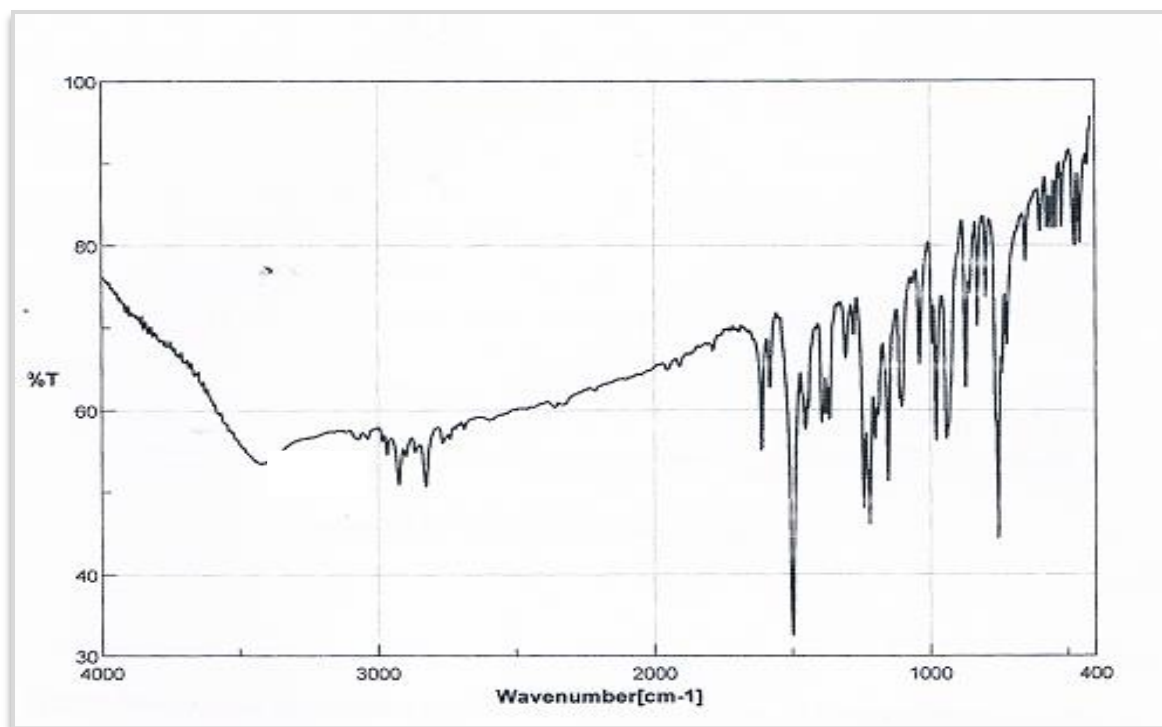


Figure IV.51 Spectre FT/IR du (*o*-Fph)<sub>3</sub>TAC

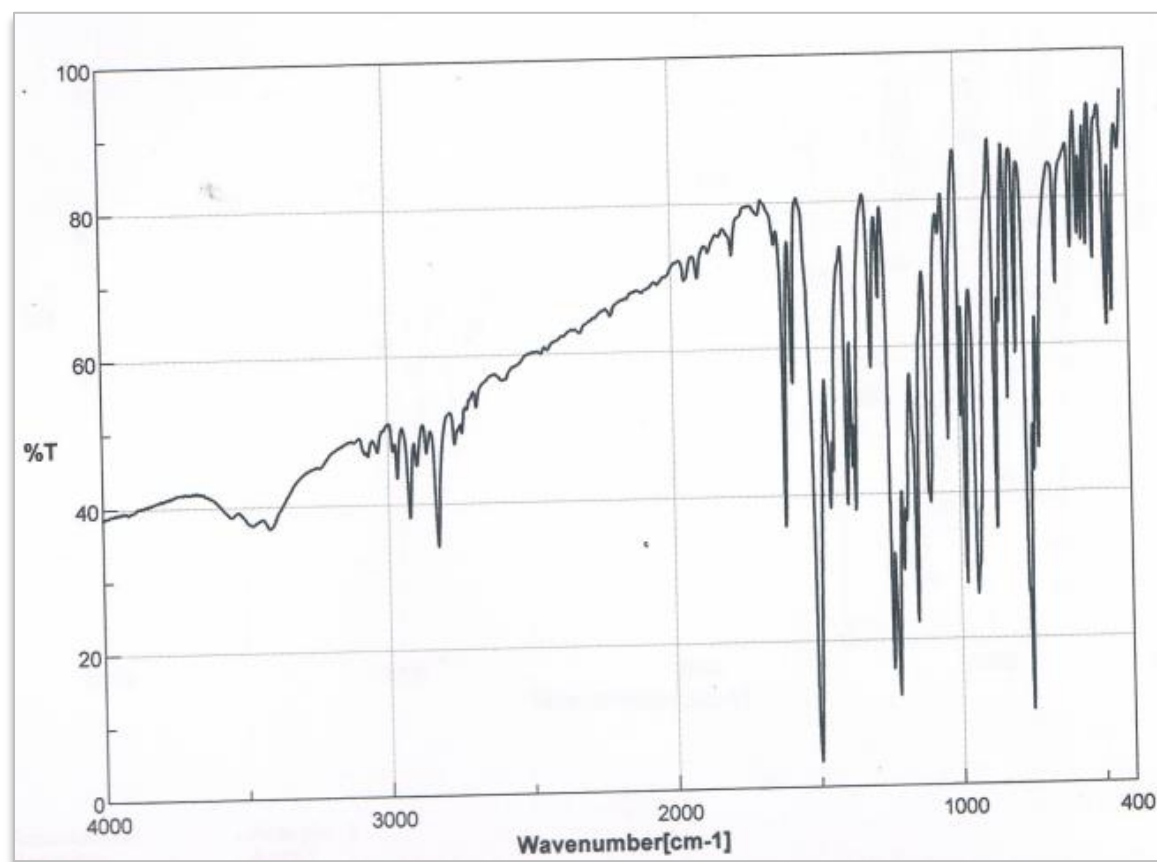


Figure IV.52 Spectre FT/IR du (*p*-Fph)<sub>3</sub>TAC

Le spectre **FT/IR** des (Pr)<sub>3</sub>TAC (**83**) et (iPr)<sub>3</sub>TAC (**84**) donnent les absorbances suivantes:

$\nu = 2958-2871\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$  ( $\text{CH}_2$ , alkyle) et  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_3)$  ( $\text{CH}_3$ , alkyle).

$\nu = 1461\text{cm}^{-1}$  correspond à la Vibration de déformation symétrique de  $\delta_s(\text{CH}_2)$  ( $\text{CH}_2$ , alkyle).

$\nu = 1370\text{cm}^{-1}$  correspond à la Vibration de déformation symétrique de  $\delta_s(\text{CH}_3)$  ( $\text{CH}_3$ , alkyle).

$\nu = 1260\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-N})$

$\nu = 1200\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-F})$  (C-F-, aromatique)

$\nu = 758\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta(\text{C-H, Ar})$  (aromatique) hors du plan.

Les spectres **FT/IR** des ligands TACs symétriques sont représentés par la **figure IV.53** et la **figure IV.54** et leurs bandes d'absorptions sont regroupées dans le **tableau IV.3** ci-dessous.

**Tableau IV.3** L'analyse par FT/IR des TACs alkyles symétriques

( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{CH}_2$ )	( $\text{CH}_3$ )	(C-F)	(C-N)	(C-H,Ar)
<b>(Pr)<sub>3</sub>TAC</b>	2958-2850 1461	2922-2871 1370	1200	1260	758
<b>(iPr)<sub>3</sub>TAC</b>	2958-2850 1461	2922-2871 1370	1200	1260	758

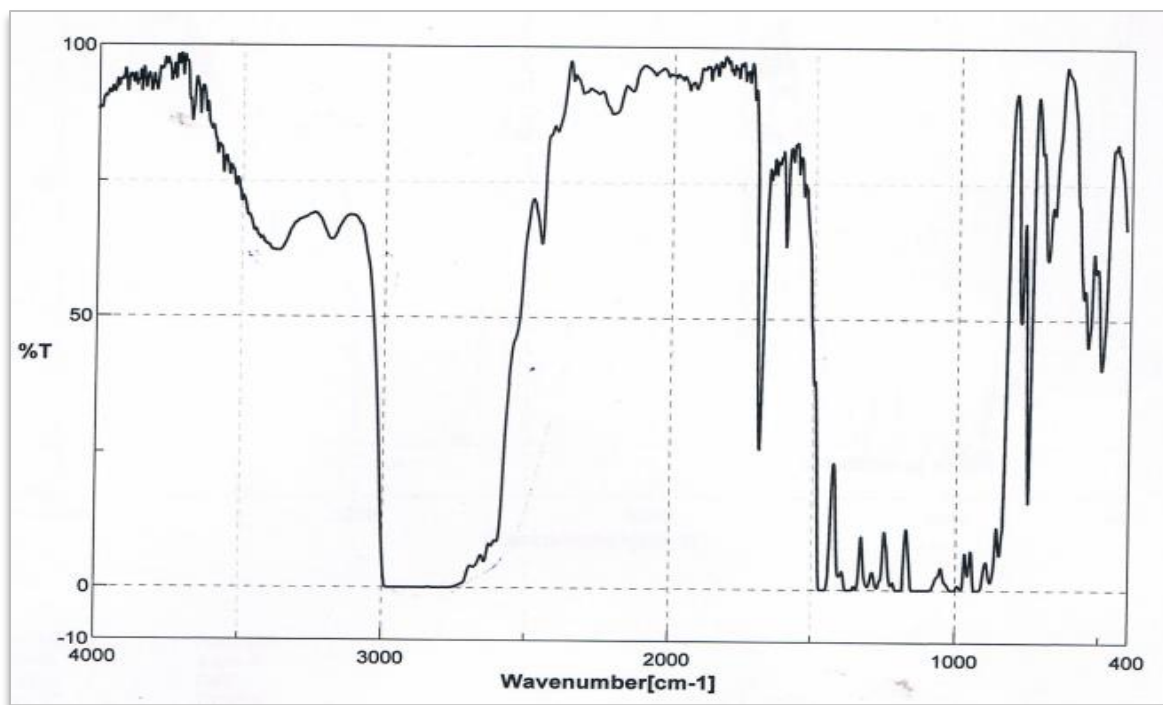


Figure IV.53 Spectre FT/IR de (Pr)<sub>3</sub>TAC

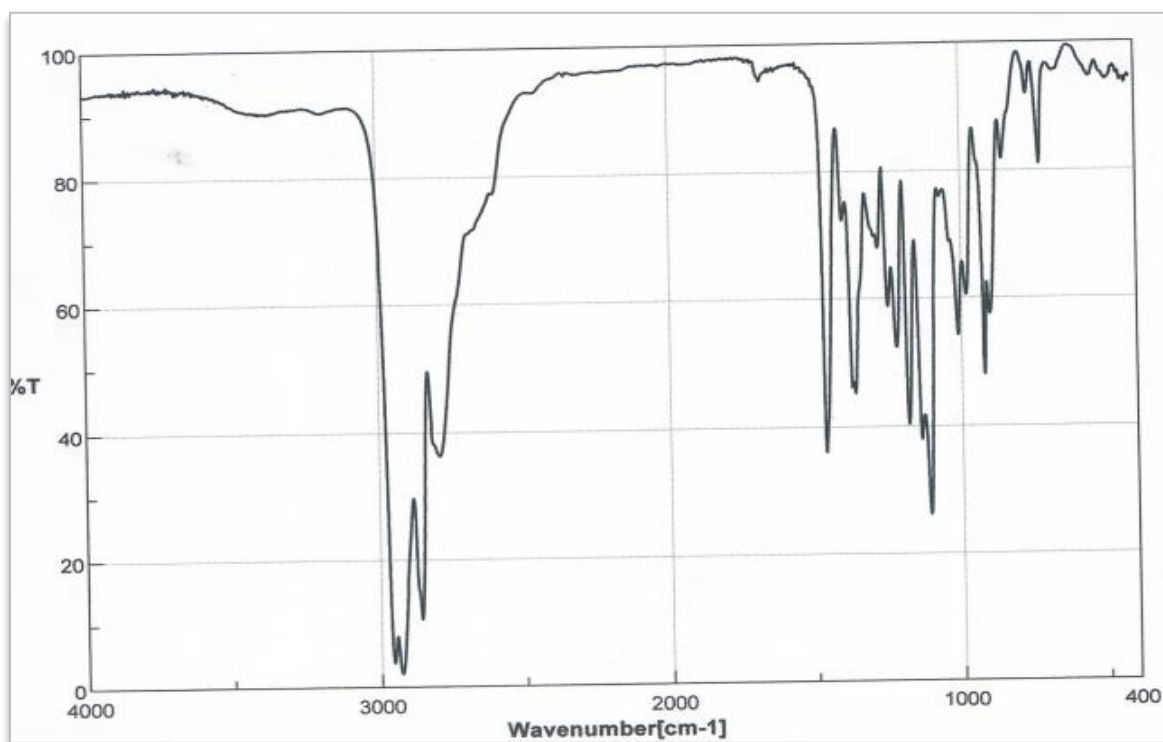
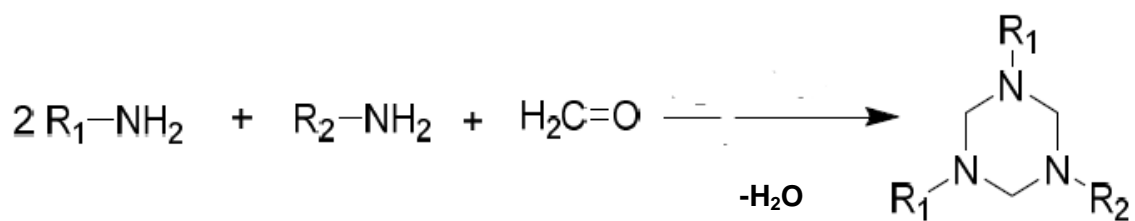


Figure IV.54 Spectre FT/IR de (iPr)<sub>3</sub>TAC

## IV.2.3 Synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques

## IV.2.3.1 La synthèse

La synthèse des triazacyclohexanes asymétriques ont été préparés à partir d'arylamines et d'alkylamine et de la formaline par la réaction de condensation mixte de deux équivalents d'arylamines et un équivalent d'alkylamine ou deux équivalents d'alkylamines et un équivalent d'arylamine avec trois équivalents de formaldéhyde dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant (**Schéma IV.46**).



- (70) :  $R_1= 4\text{-F-ph}$        $R_2= \text{Pr}$   
 (71) :  $R_1= 4\text{-F-ph}$        $R_2= \text{iPr}$   
 (72) :  $R_1= \text{iPr}$        $R_2= 4\text{-Fph}$   
 (73) :  $R_1= 4\text{-F-ph}$        $R_2= \text{Bu}$   
 (74) :  $R_1= \text{Bu}$        $R_2= 4\text{-F-ph}$   
 (75) :  $R_1= 2\text{-F-ph}$        $R_2= \text{Pen}$   
 (76) :  $R_1= \text{Pen}$        $R_2= 2\text{-F-ph}$   
 (77) :  $R_1= 4\text{-Fph}$        $R_2= \text{Hex}$   
 (78) :  $R_1= 4\text{-Fph}$        $R_2= \text{Oct}$   
 (79) :  $R_1= 2\text{-Fph}$        $R_2= \text{C}_6\text{H}_5$   
 (80) :  $R_1= \text{C}_6\text{H}_5$        $R_2= 2\text{-F-ph}$

**Schéma IV.46** Mécanisme réactionnel général de la synthèse des triazacyclohexane asymétriques [138]

## IV.2.3.2 Activité Antimicrobienne

L'activité antimicrobienne *in vitro* du 1,3-bis(4-fluorophényl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane a été déterminée par la méthode de diffusion sur disque [124-128].

Pour ces analyses, des cultures les micro-organismes suivants ont été utilisées: *Staphylococcus aureus* (gram positif) [129], *Escherichia coli* (gram négatif) [130]. *P.aeruginosa* (gram négatif) du genre Pseudomonas [131].

### 1. La culture

Pour l'étude de la sensibilité des bactéries utilisées pour les tests antimicrobiens, la gélose Mueller Hinton est utilisée et pour le maintien et l'isolement des souches bactériennes, L'agar nutritif est utilisé [125].

### 2. Préparation de la pré-culture

Dans des boîtes de Pétri contenant de la gélose nutritive, les souches bactériennes testées ont été cultivées. Après 18 h d'incubation à 37 ° C, la préparation des suspensions bactériennes a été réalisée pour chaque microorganisme dans 10 ml de sérum physiologique stérile et avec une densité optique de 1Mc Farland [126].

### 3. Test de sensibilité (méthode de diffusion sur milieu gélosé)

Pour développer le test de sensibilité, différentes concentrations du composé sont obtenues dans le DMSO (0,5, 1, 2, 4 et 8 mg / ml). Les concentrations utilisées dans le criblage ont été choisies après avoir déterminé les CMI de chaque composé. L'agar est coulé puis les plaques inoculées sont incubées 24 h à 37 ° C. Des contrôles négatifs ont été préparés en utilisant du DMSO utilisé pour dissoudre le composé à tester. La gentamicine a été utilisée comme standard pour l'activité antimicrobienne. Après le temps d'incubation, l'activité antimicrobienne a été évaluée en mesurant la zone d'inhibition contre les organismes testés et comparée à celle de l'étalon. Les activités antimicrobiennes étaient exprimées en zones de diamètre d'inhibition en millimètres (mm) [124-126].

La sensibilité aux différentes taches a été classée par le diamètre de la zone d'inhibition (en mm) dont le diamètre du disque a été mesuré pour chaque traitement: Diamètre inférieur à 8 mm: non sensible; Diamètre de 9-14 nm: sensible; Diamètre 15-19 nm: très sensible; Diamètre supérieur à 20 nm: extrêmement sensible [128].

Les résultats présentés dans le **tableau IV.5** ont montré que *Staphylococcus aureus* et *E. coli* sont très sensibles au **1,3-bis (4-fluorophényl) -5-butyl-1,3,5-triazinane** à une concentration de **8 mg / mL** alors que *P. aeruginosa* est sensible à notre composé.

**Tableau IV.4** Activité antibactérienne de la gentamicine exprimée en tant que diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque.

Taches bactériennes	gentamicine
<i>E.Coli</i>	30.5
<i>S.aureus</i>	24.5
<i>P.aeruginosa</i>	26.5

**Tableau IV.5** Activité antibactérienne du 1,3- bis (4-fluorophényl) -5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane en tant que diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque.

Taches bactériennes	Concentrations				
	0.5 mg/ml	1 mg/ml	2 mg/ml	4 mg/ml	8mg/ml
<i>E.Coli</i>	/	/	/	/	19.5
<i>S.aureus</i>	/	/	/	/	18
<i>P.aeruginosa</i>	/	/	/	/	9

On peut conclure que :La *Staphylococcus aureus* et l'*E. coli* sont très sensibles au **1,3-bis(4-fluorophényl)-5-butyl-1,3,5-triazinane** à une concentration de 8 mg /ml tandis que la *P. aeruginosa* est sensible à notre composé.

#### IV.2.3.3 Propriétés physiques

- ❖ Les TACs asymétrique synthétisés à partir d'arylamines, d'alkylamines et de formaline sont des solides sous formes d'aiguilles ou plaquettes.
- ❖ Le point de fusion entre 90 et 132°C.
- ❖ Le rendement est élevé des TACs asymétrique entre 70 et 96 %

##### 1. Caractérisation par CCM

La pureté des TACs asymétriques obtenues a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) : en préparant un éluant de 100% de dichlorométhane. Les composés ont été révélés sous lumière ultraviolette puis un bain iodique. Une seule tâche concentrée relative est observée pour chaque TAC avec un facteur de rétention allant de 0.41 à 0.86. (**Tableau IV.6**).

Tableau IV.6 Point de fusion, Rendement et  $R_f$  des TACs asymétriques

Réf	TAC synthétisé	Masse (g/mol)	Formule brute	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	$R_f$ (CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> )
(70)	( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> Pr TAC	317.38	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	121	93	0.62
(71)	( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> iPr TAC	317.38	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	131.3	96	0.64
(72)	( <i>iPr</i> ) <sub>2</sub> <i>p</i> -Fph TAC	265.37	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> FN <sub>3</sub>	129.8	96	0.48
(73)	( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> Bu TAC	331.19	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	110	83	0.57
(74)	( <i>Bu</i> ) <sub>2</sub> <i>p</i> -Fph TAC	293.23	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> FN <sub>3</sub>	116.2	72	0.57
(75)	( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> Pen TAC	345.43	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	123-125	90	0.52
(76)	(Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -Fph TAC	321.48	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> FN <sub>3</sub>	120.9	70	0.53
(77)	( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> Hex TAC	359.46	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	/	91.84	0.61
(78)	( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> Oct TAC	387.51	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	/	95.1	0.80
(79)	( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> ph TAC	351.39	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	119.5	75.59	0.86
(80)	(ph) <sub>2</sub> <i>o</i> -Fph TAC	333.40	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub>	124.4	94.56	0.81

## 2. Caractérisation par spectroscopie FT/IR

Les spectres FT/IR des triazacyclohexanes asymétriques de type Ar<sub>2</sub>R<sub>1</sub>TAC donnent les bandes d'absorption suivantes :

$\nu = 3087\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  (=C-H, aromatique)

$\nu = 2958\text{-}2871\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$  (CH<sub>2</sub>, alkyle) et  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_3)$  (CH<sub>3</sub>, alkyle)

$\nu = 1450\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation symétrique

$\delta_s(\text{CH}_2)$  (CH<sub>2</sub>, alkyle)

$\nu = 1378\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation symétrique  $\delta_s(\text{CH}_3)$  (CH<sub>3</sub>, alkyle)

$\nu = 1630\text{-}1598\text{-}1470\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C=C})$  (C=C-)

$\nu = 1276\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-N})$

$\nu = 1200\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{C-F})$  (C-F, aromatique)

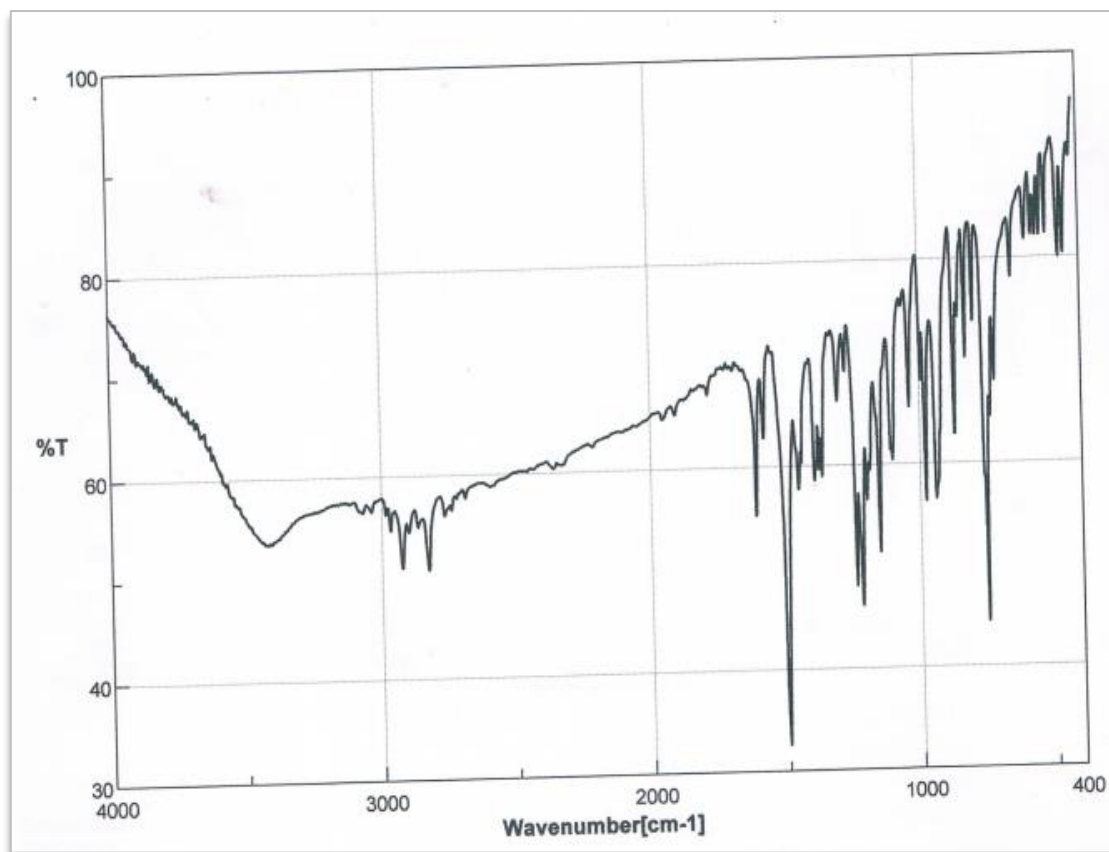
$\nu = 754\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta(\text{C-H, Ar})$  (aromatique) hors du plan.

Les spectres FT/IR des TACs asymétriques sont représentés par les figures IV. 55 à 65 et leurs bandes d'absorptions sont regroupées dans le tableau IV.7 ci-dessous.

**Tableau IV.7** L'analyse par FT/IR des TACs asymétriques

(cm <sup>-1</sup> )	(=C-H)	(CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH)	(C=C)	(C-F)	(C-N)	(C-H, Ar)
<b>(p-Fph)<sub>2</sub> PrTAC (70)</b>	3087-3068	2965-2867 1450	1610 1498	1218	1276	754
<b>(p-Fph)<sub>2</sub> iPr TAC (71)</b>	3058-3048	2964-2867 1459	1637 1506	1216	1280	757

<b>(iPr)<sub>2</sub>p-FphTAC (72)</b>	3058-3019	2964-2867 1461	1508 1637	1216	1280	747
<b>(p-Fph)<sub>2</sub>BuTAC (73)</b>	3080-3066	2954-2850 1496	1612 1598	1200	1279	758
<b>(Bu)<sub>2</sub>p-Fph TAC(74)</b>	3066-3037	2929-2859 1455	1616 1502	1220	1263	748
<b>(o-Fph)<sub>2</sub> Pen TAC(75)</b>	3087-3066	2958-2871 1496	1598- 1496	1201	1280	754
<b>(Pen)<sub>2</sub>o-Fph TAC(76)</b>	3066-3037	2960-2871 1450	1630 1500	1220	1276	754
<b>(p-Fph)<sub>2</sub>Hex TAC (77)</b>	3060-3030	2962-2967 1458	1620 1500	1200	1275	754
<b>(p-Fph)<sub>2</sub> Oct TAC (78)</b>	3065-3034	2962-2975 1488	1620 1500	1220	1263	758
<b>(o-Fph)<sub>2</sub>phTAC (79)</b>	3066-3025	2967-2859	1637	1222	1278	752
<b>(ph)<sub>2</sub> o-FphTAC (80)</b>	3064-3030	2940-2844	1596	1226	1280	752



**Figure IV.55** Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub>PrTAC (70)

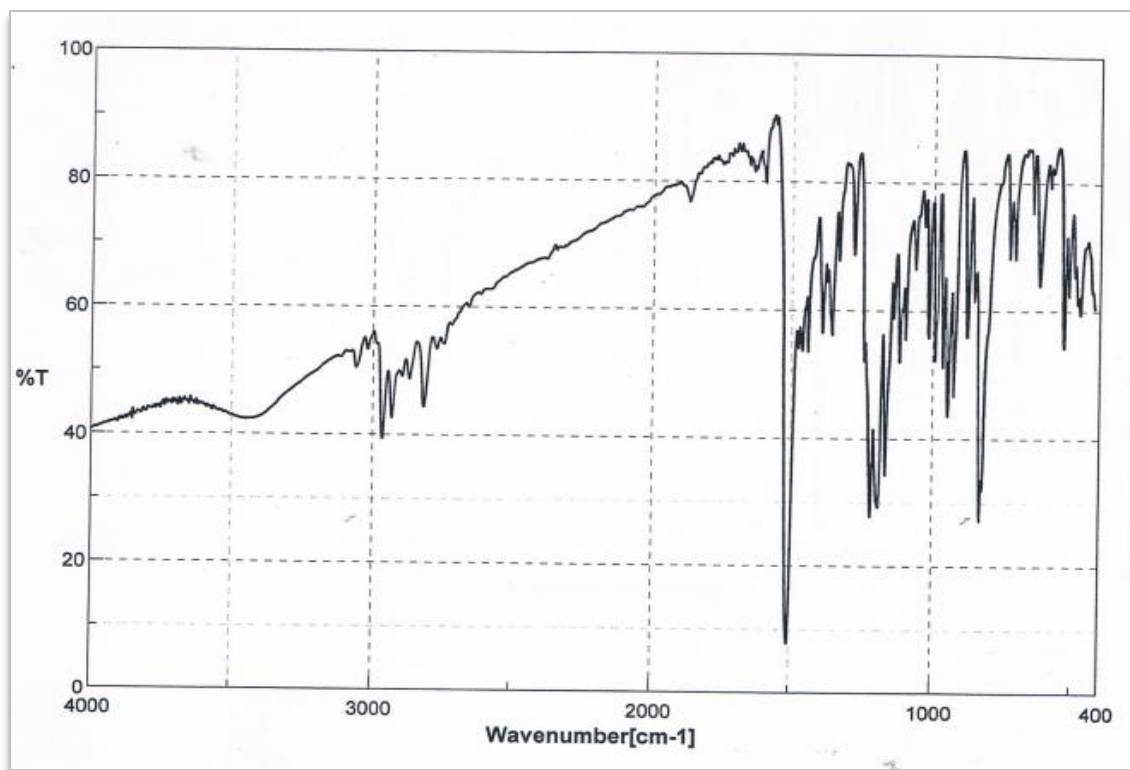


Figure IV.56 Spectre FT/IR de  $(p\text{-Fph})_2\text{iPrTAC}$  (71)

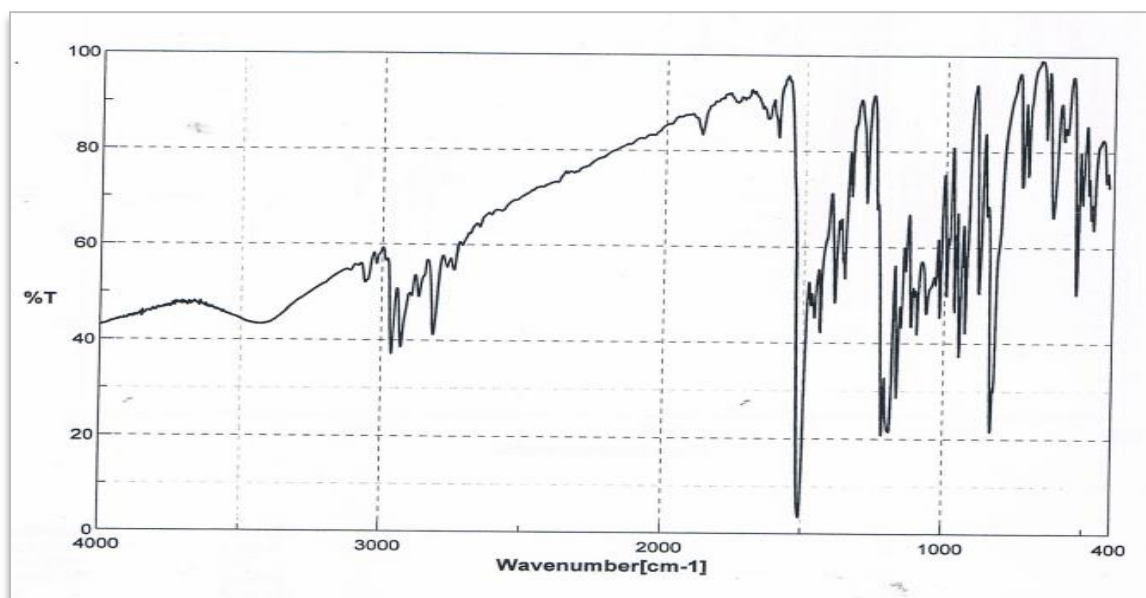


Figure IV.57 Spectre FT/IR de  $(\text{iPr})_2p\text{-FphTAC}$  (72)

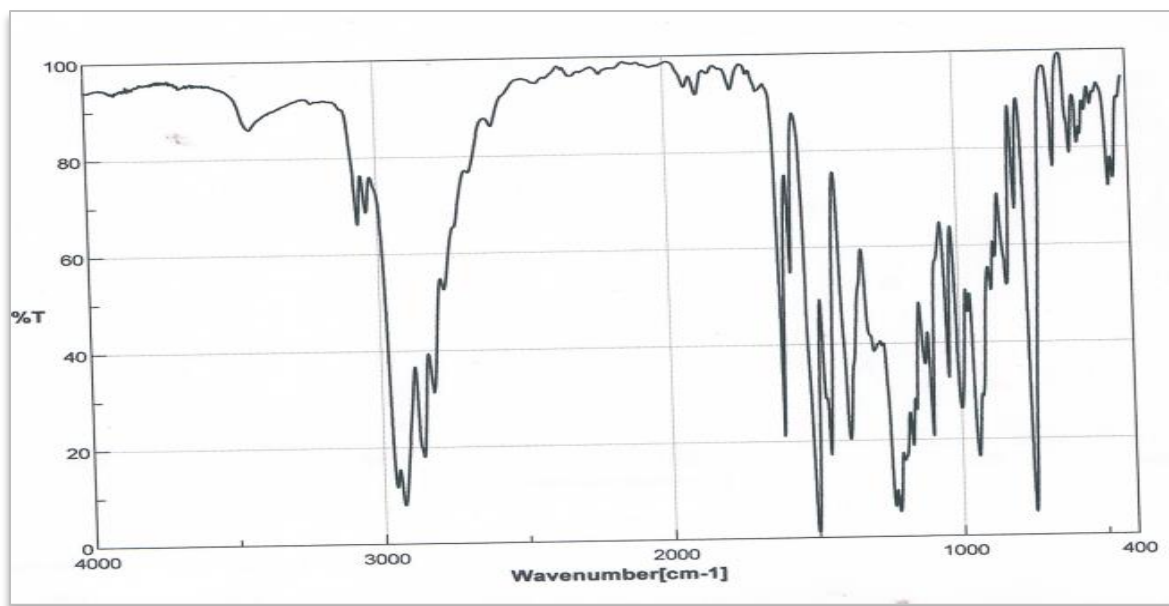


Figure IV.58 Spectre FT/IR de  $(p\text{-Fph})_2$  BuTAC (73)

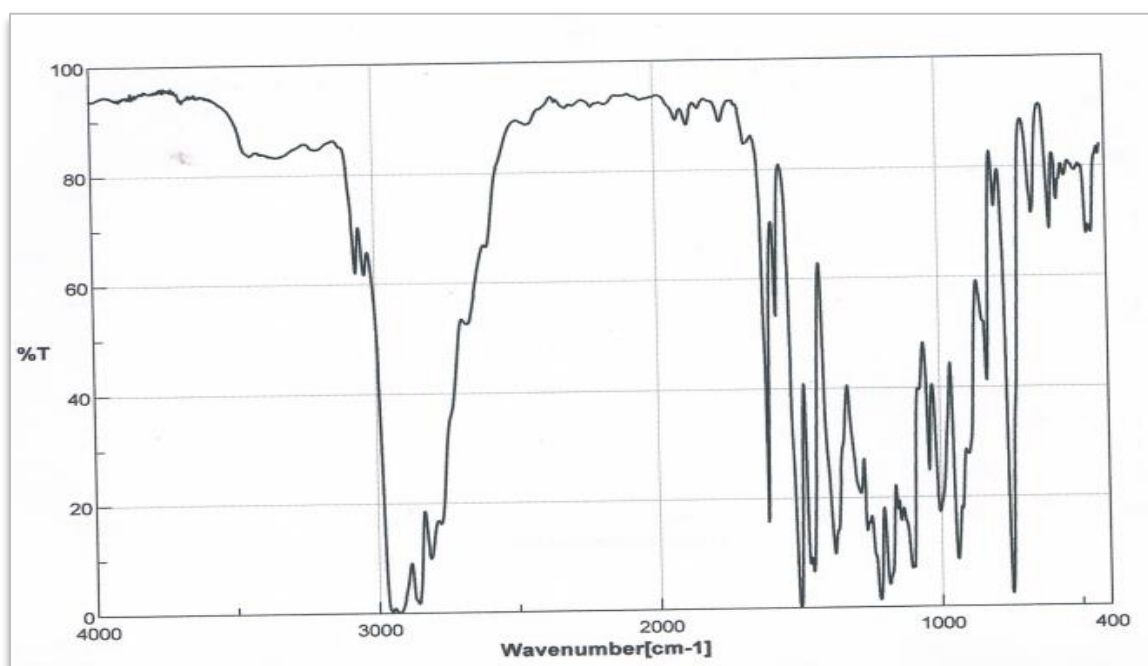


Figure IV.59 Spectre FT/IR de  $(\text{Bu})_2p\text{-FphTAC}$  (74)

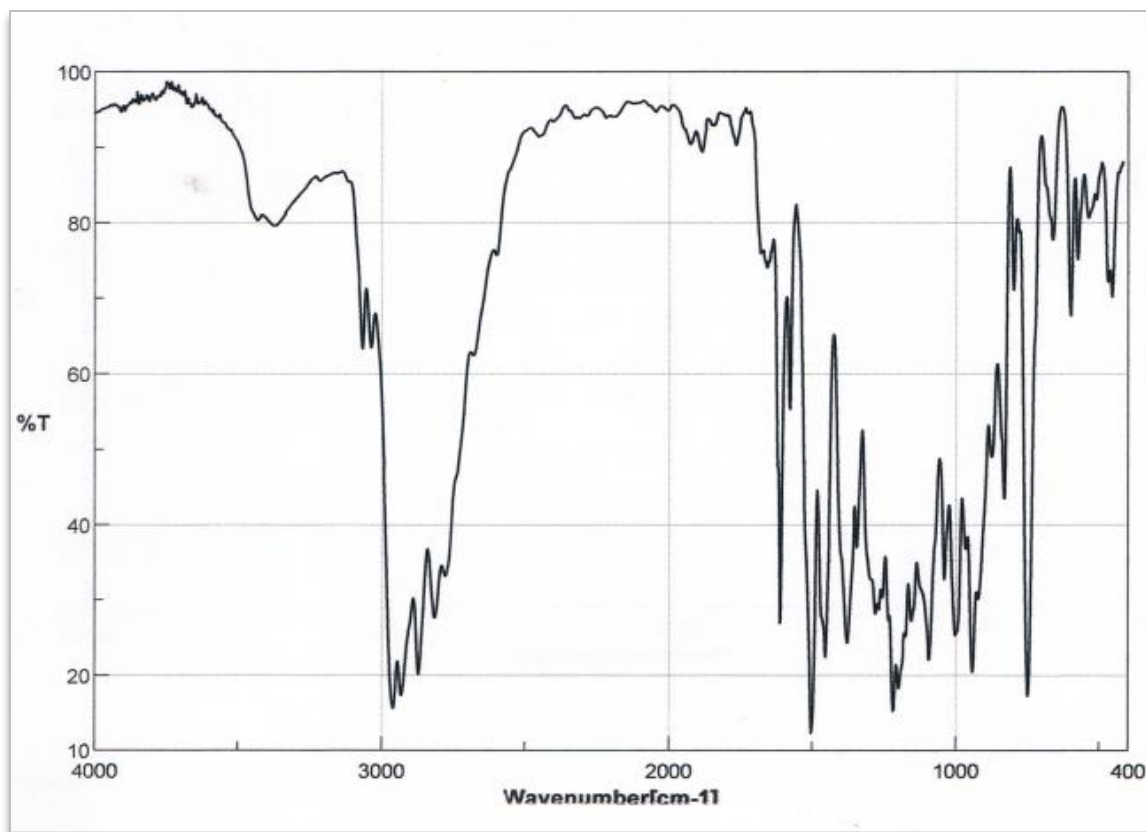


Figure IV.60 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> PenTAC (75)

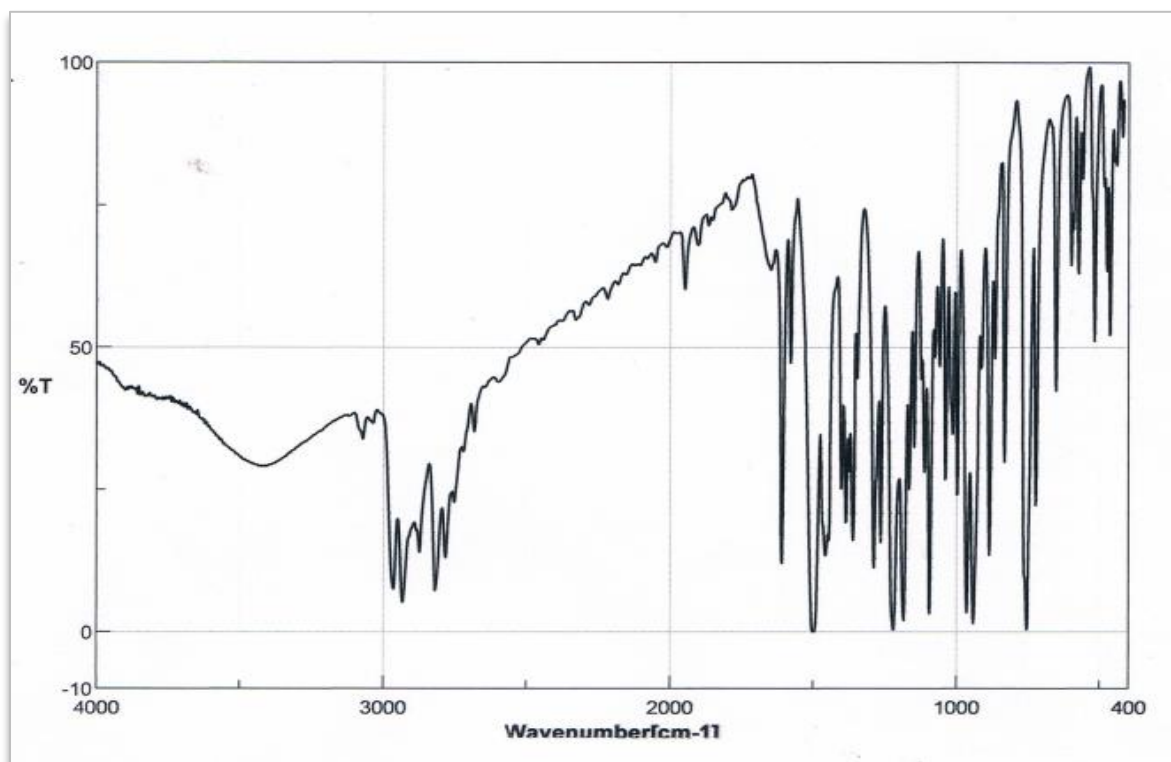


Figure IV.61 Spectre FT/IR de (Pen)<sub>2</sub>p-FphTAC (76)

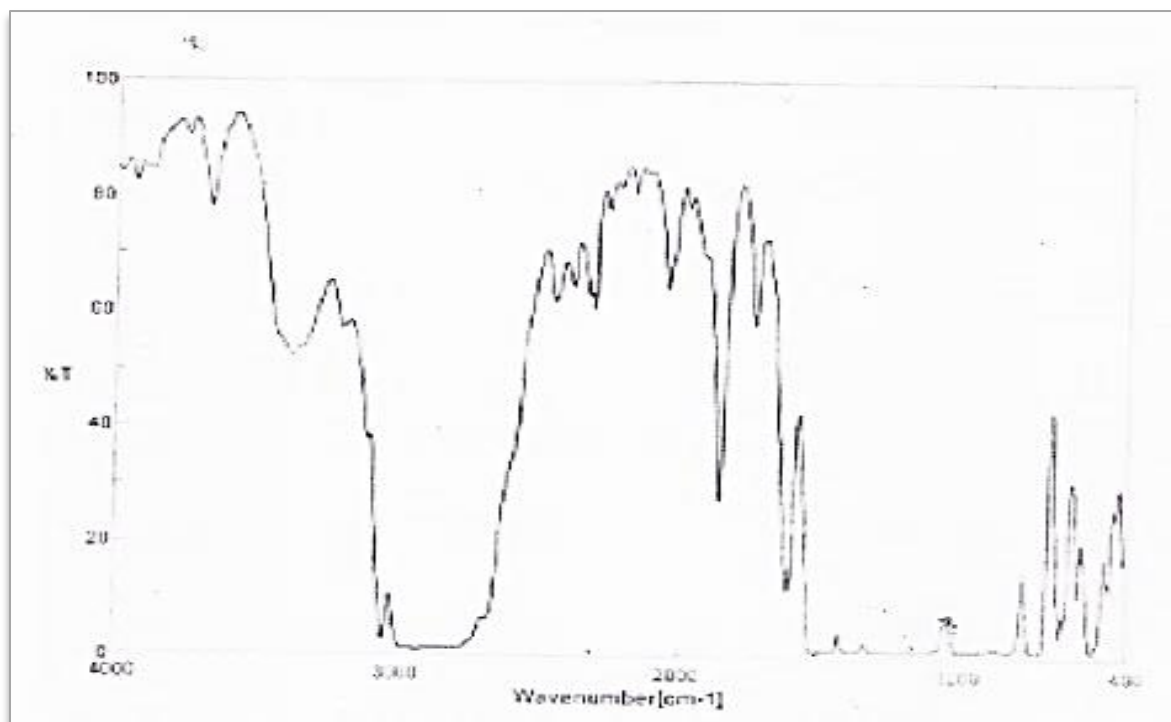


Figure IV.62 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> HexTAC (77)

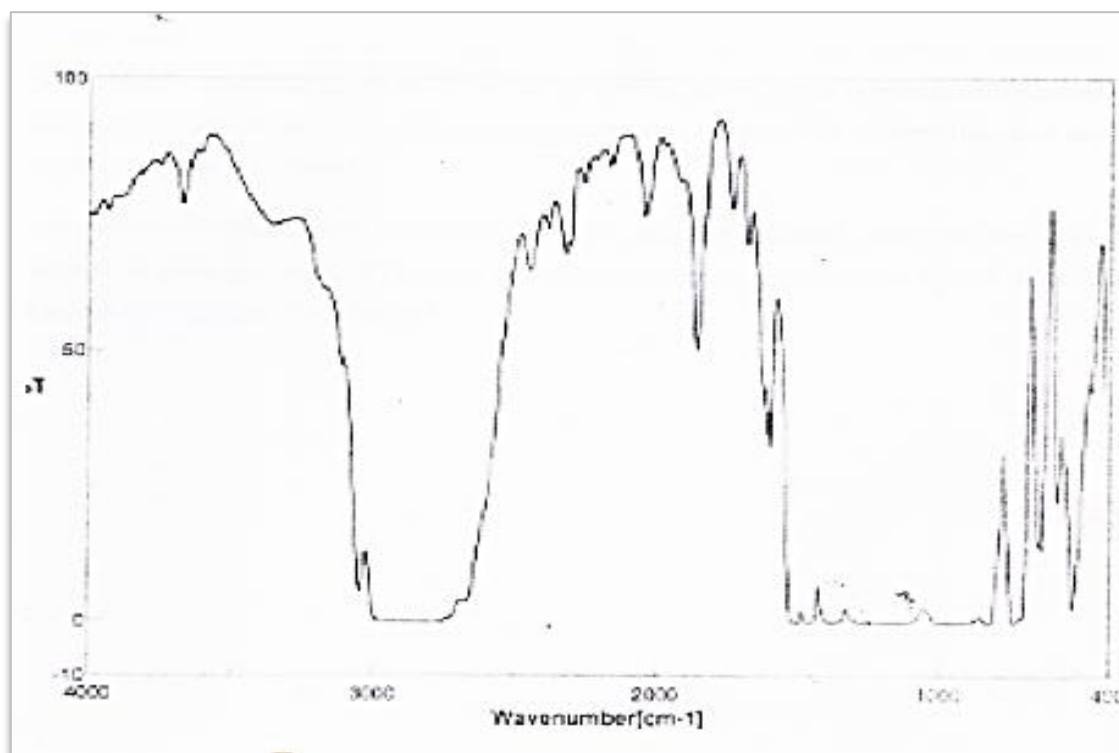


Figure IV.63 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> OctTAC (78)

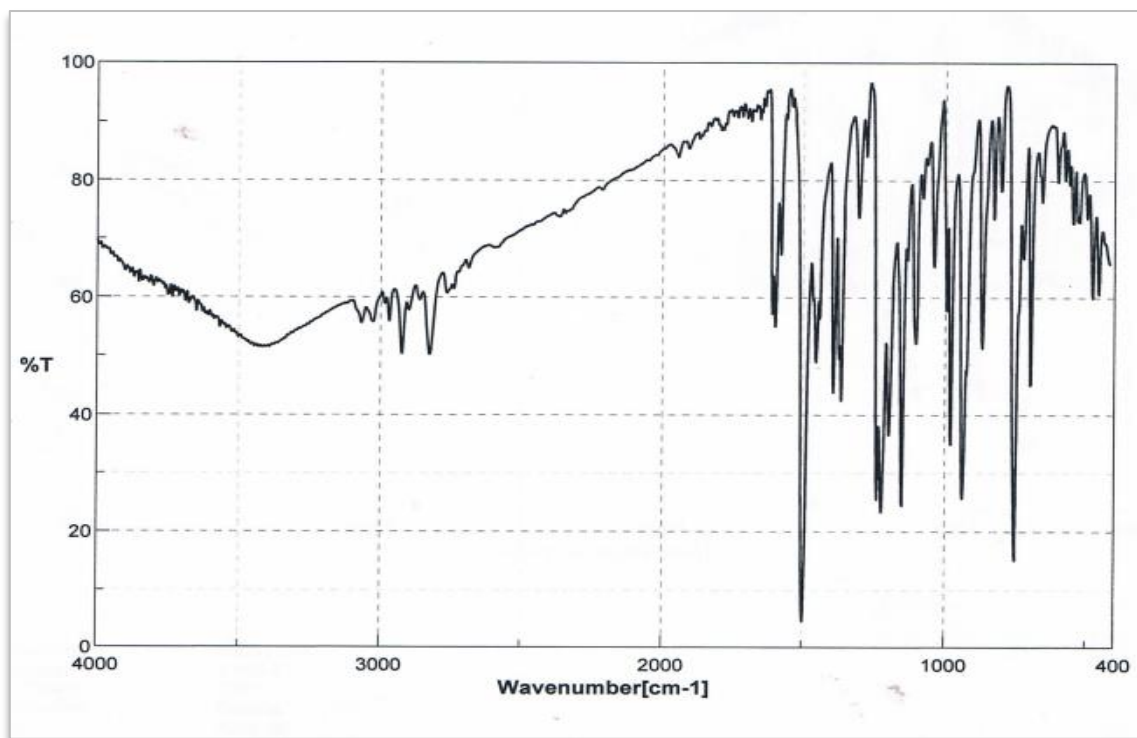


Figure IV.64 Spectre FT/IR de (o-Fph)<sub>2</sub> phTAC (79)

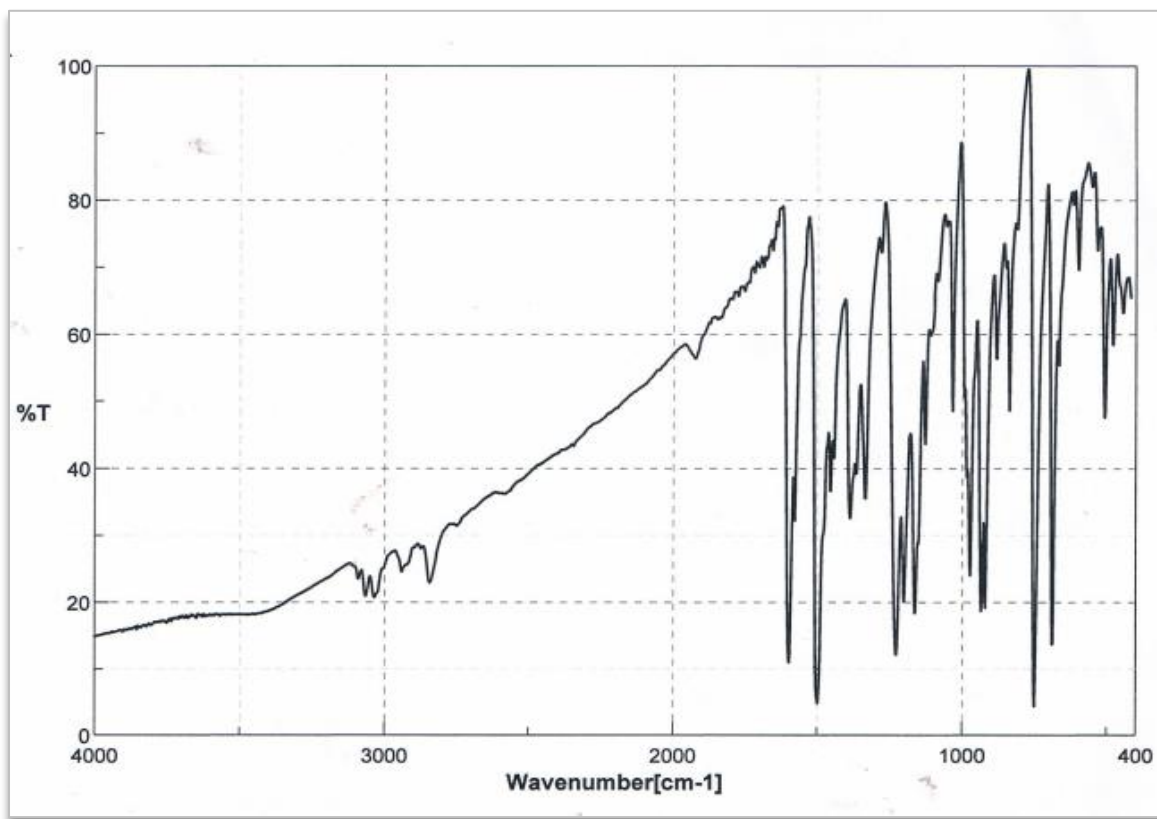


Figure IV.65 Spectre FT/IR de (ph)<sub>2</sub>o-FphTAC (80)

### 3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les spectres RMN proton des composés 1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques (**73**), (**74**), (**75**), (**76**) de type  $\text{Ar}_2\text{R}_1\text{TAC}$  montrent 3 groupes de signaux à 6 déplacements:

- ❖ Deux signaux des protons de groupe alkyles apparaissent entre 0.88-2.58 ppm
- ❖ Deux signaux des protons du cycle triazacyclohexane (-N- $\underline{\text{CH}_2}$ -N-) apparaissent entre 4.22-4.67 ppm
- ❖ Deux déplacements des protons de cycle aryle (H, Ar) apparaissent entre 6.46-7.36 ppm.

Cependant, les spectres RMN proton des composés (**79**), (**80**) de type  $\text{Ar}_2\text{Ar}_1\text{TAC}$  montrent deux groupes de signaux à 4 déplacements:

- ❖ Deux déplacements des protons du cycle triazacyclohexane (-N- $\underline{\text{CH}_2}$ -N-) apparaissent entre 4.78 et 4.90.
- ❖ Deux déplacements des protons du cycle aromatique (H, Ar) apparaissent entre 6.75 et 7.02.

Les spectres RMN proton des ligands TACs asymétriques sont représentés par les **figures IV. (66 à 71)** et leurs déplacements chimiques sont regroupés dans le **tableau IV.8** ci-dessous.

**Tableau IV.8** L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  des TACs asymétriques

Les signaux de RMN $^1\text{H}$ dans $\text{CDCl}_3$			
	$\delta(\text{H}_{\text{alkyle}})$ ppm	$\delta$ (-N- $\underline{\text{CH}_2}$ -N-) ppm	$\delta(\text{H}_{\text{Aryle}})$ ppm
$(p\text{-Fph})_2\text{Bu TAC}$	0.90 (t, 3H)		
<b>(73)</b>	1.31 (m, 2H)	4.22 (s, 4H)	6.92-7.00 (m, 8H)
	1.44 (m, 2H)	4.67 (s, 2H)	
	2.57 (t, 2H)		

( <i>Bu</i> ) <sub>2</sub> <i>p</i> -FphTAC <b>(74)</b>	0.90 (t, 6H) 1.32 (m, 4H) 1.34 (qu, 4H) 2.57 (qu, 4H)	4.22 (s, 4H) 4.67 (s, 2H)	6.91-7.00 (m, 4H)
( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> PenTAC <b>(75)</b>	0.88 (t, 3H) 1.51 (qu, 6H) 2.58 (t, 2H)	4.28 (s, 4H) 4.73 (s, 2H)	6.86-7.28 (m, 8H)
(Pen) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC <b>(76)</b>	0.88 (m, 6H) 1.45 (m, 12H) 2.61 (t, 4H)	4.64 (s, 4H) 4.75 (s, 2H)	7.27 (m, 8H)
( <i>o</i> -Fph) <sub>2</sub> phTAC <b>(79)</b>		4.84 (m, 2H) 4.90 (m, 4H)	6.86 (m, 5H) 7.024 (m, 6H) 7.029 (m, 2H)
(ph) <sub>2</sub> <i>o</i> -FphTAC <b>(80)</b>		4.78 -4.91 (m, 6H)	6.57 (m, 2H) 6.92 (m, 5H) 6.93 (m, 4H) 6.99 (m, 2H)

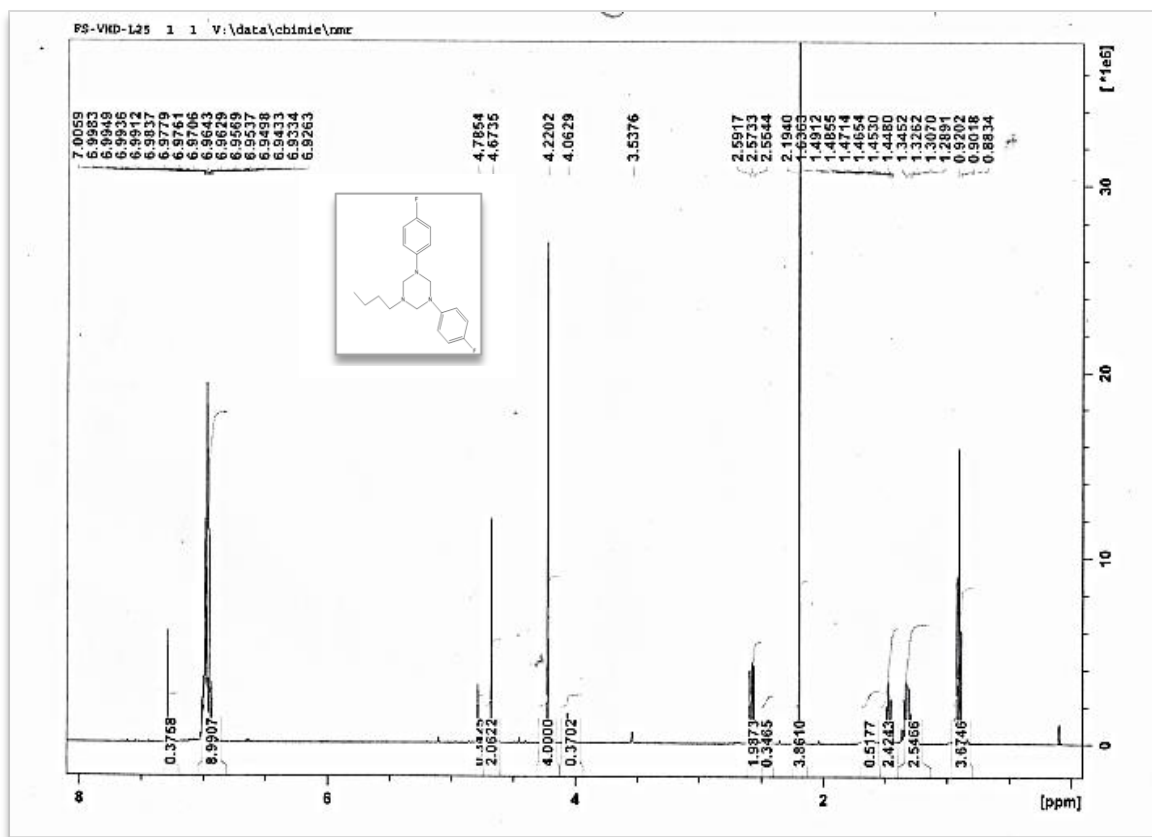


Figure IV.66 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (p-Fph)<sub>2</sub>-BuTAC (73)

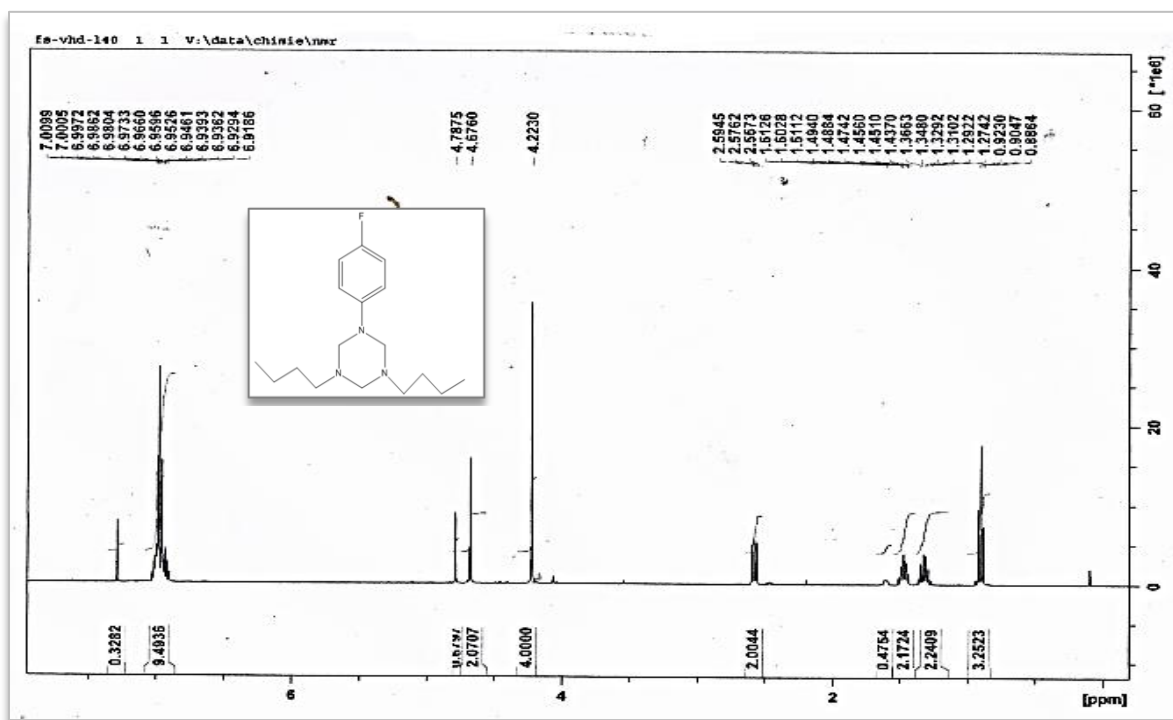
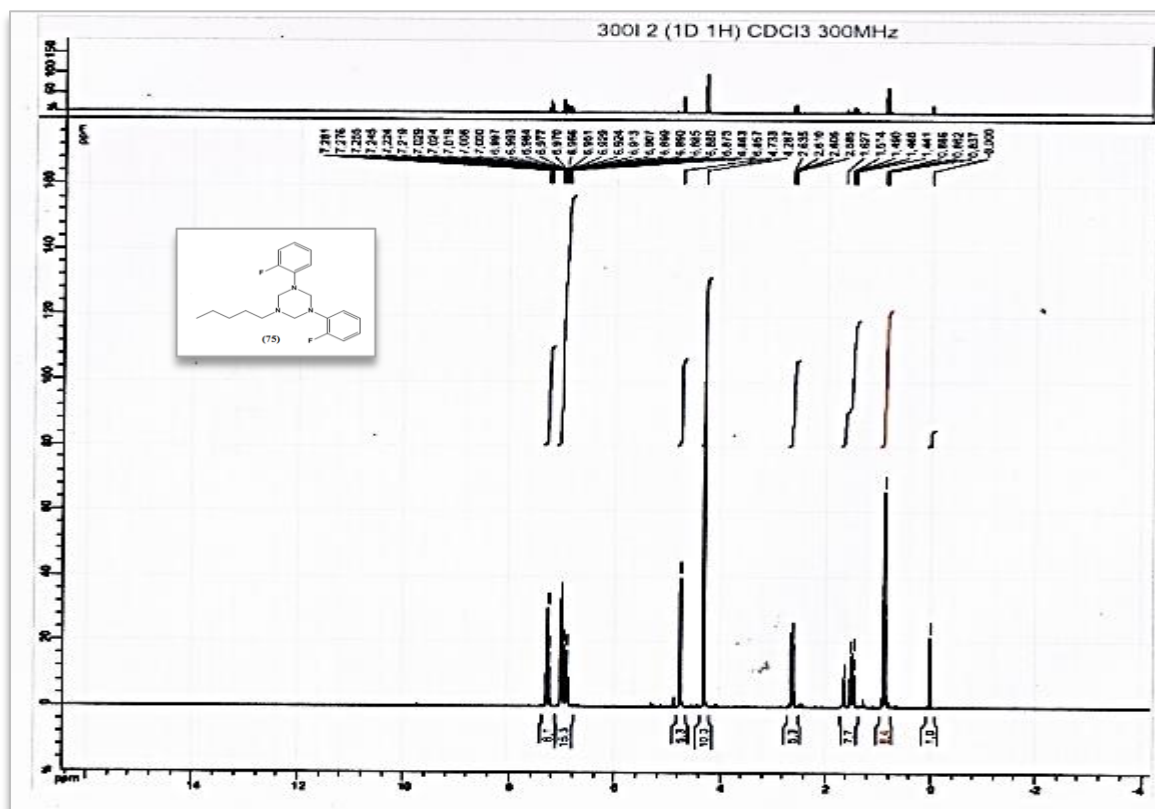
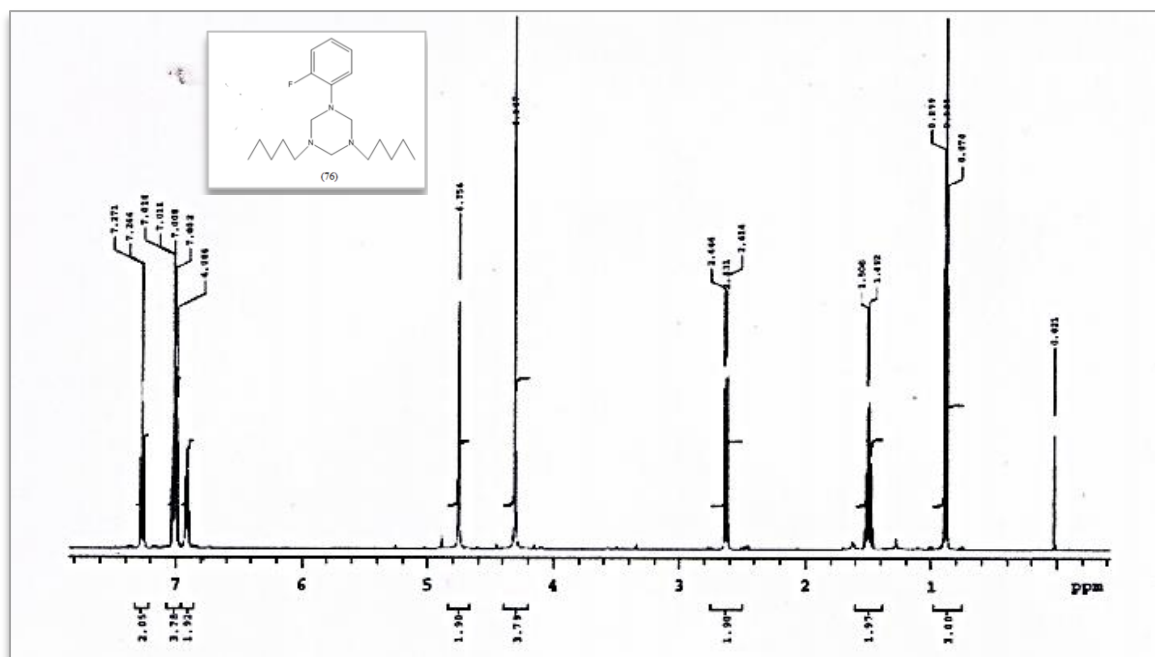


Figure IV.67 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (Bu)<sub>2</sub>-p-FphTAC (74)

Figure IV.68 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)Figure IV.69 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (Pen)<sub>2</sub>o-Fph TAC (76)

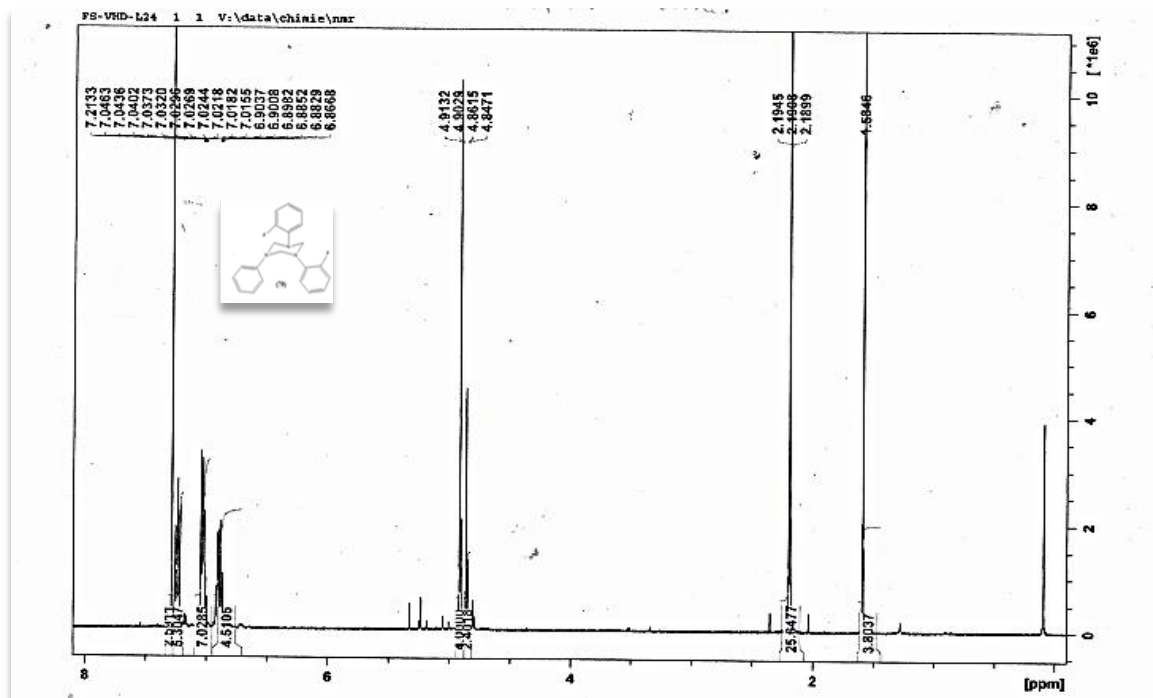


Figure IV.70 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (o-Fph)<sub>2</sub>phTAC (79)

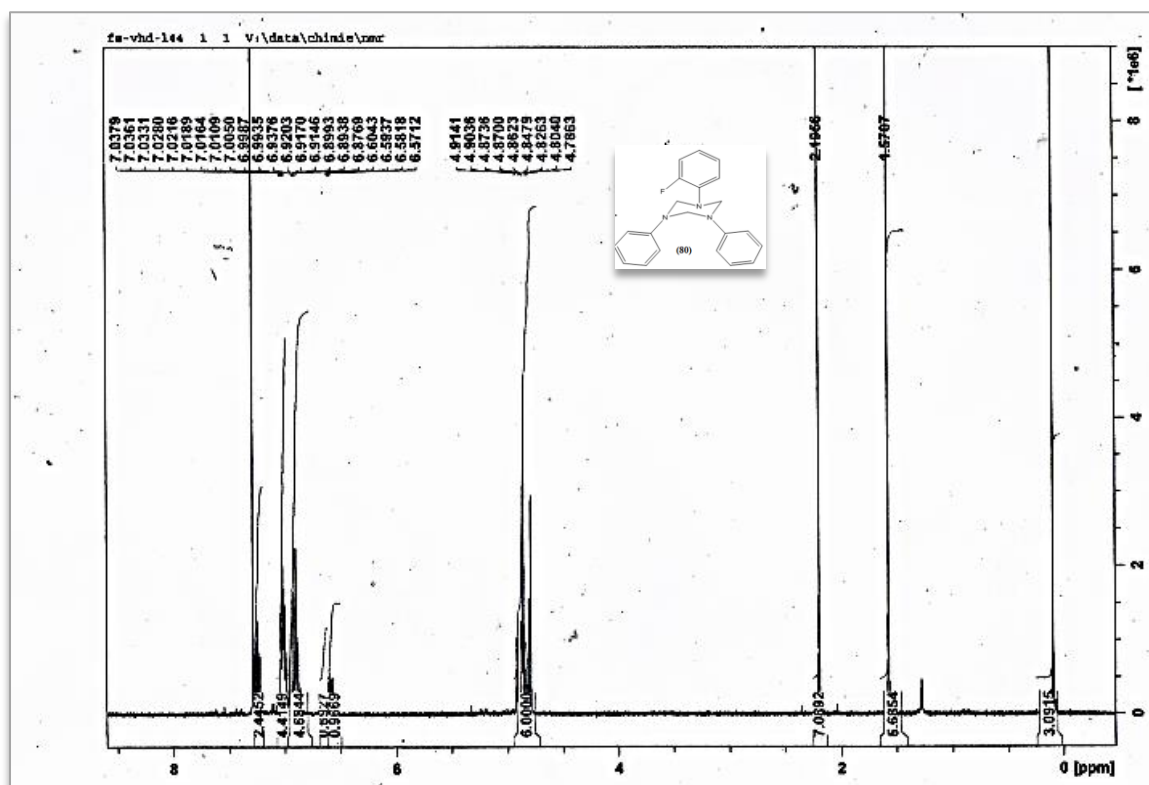


Figure IV.71 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (Ph)<sub>2</sub>o-FphTAC (80)

4. Caractérisation par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ 

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des 1,3,5-triazacyclohexanes asymétriques (**73**), (**74**), (**75**), (**76**) de type  $\text{Ar}_2\text{R}_1\text{TAC}$  et (**79**) de type  $\text{Ar}_2\text{Ar}_1\text{TAC}$  donne :

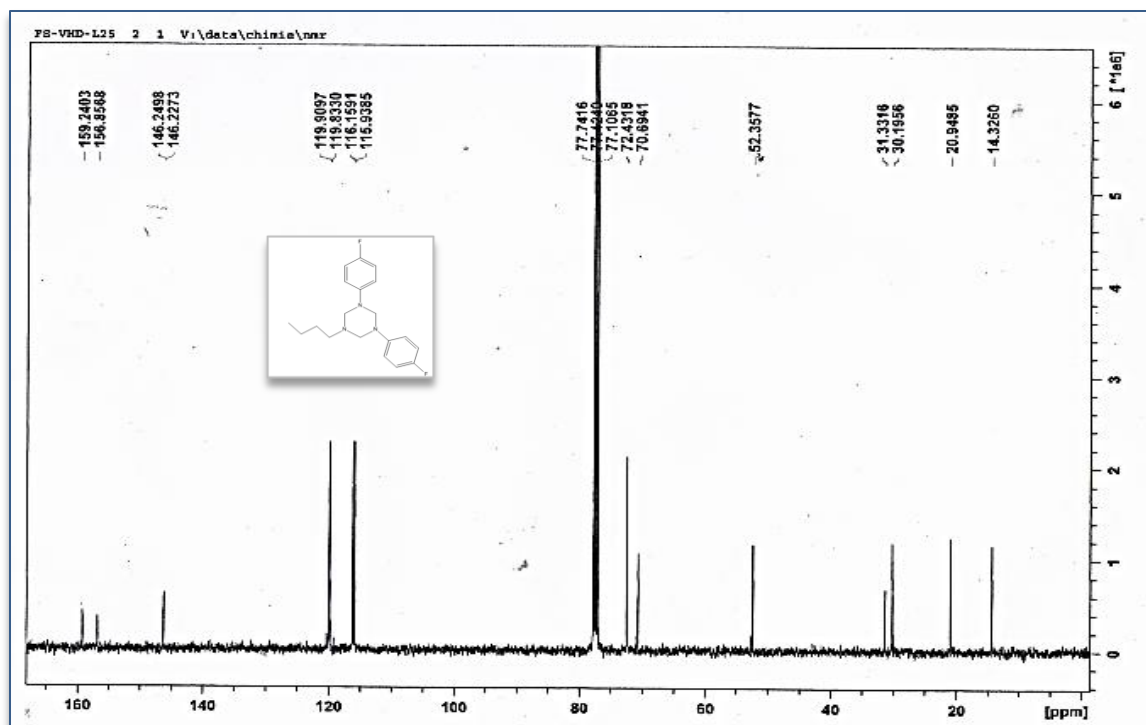
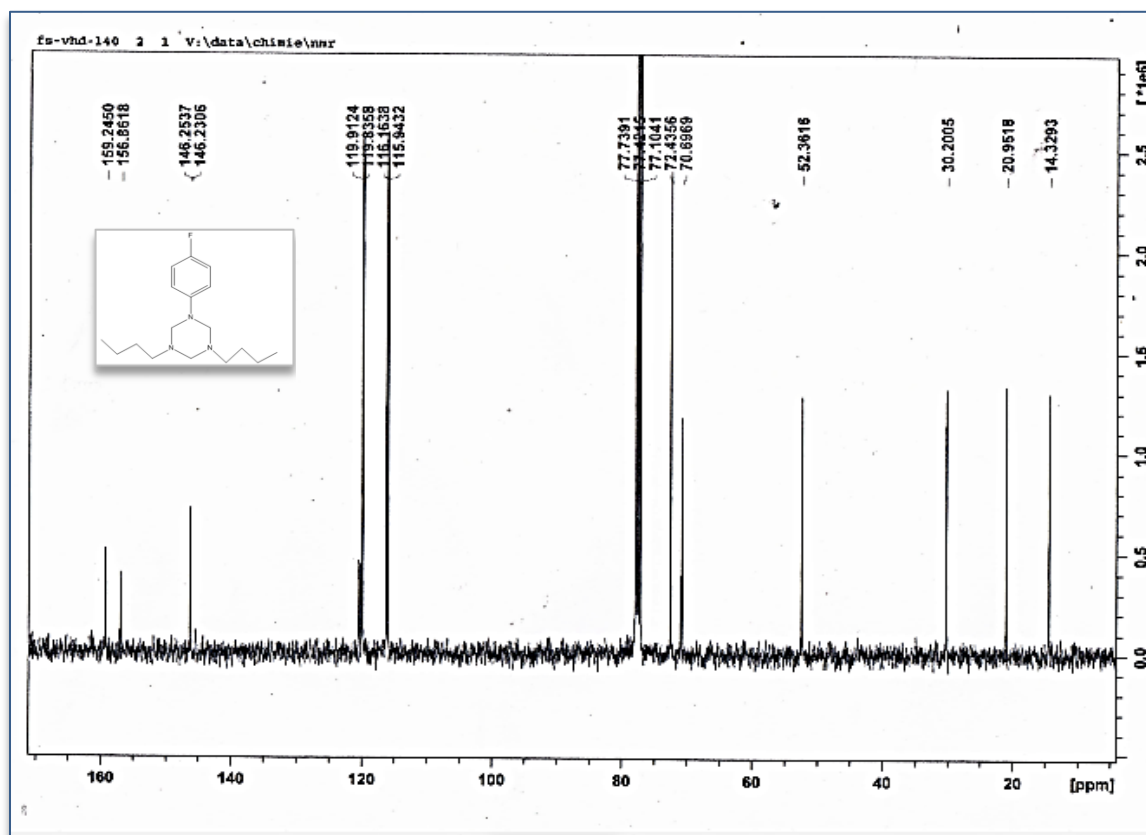
- Les carbones de cycle aryle ( $\text{C}=\text{C}$ ) apparaissent entre 115-146 ppm
- Les carbones de cycle triazacyclohexane ( $-\text{N}-\text{C}\text{H}_2-\text{N}-$ ) apparaissent entre 70 -76 ppm
- Les carbones des groupes alkyles apparaissent entre 11-54 ppm

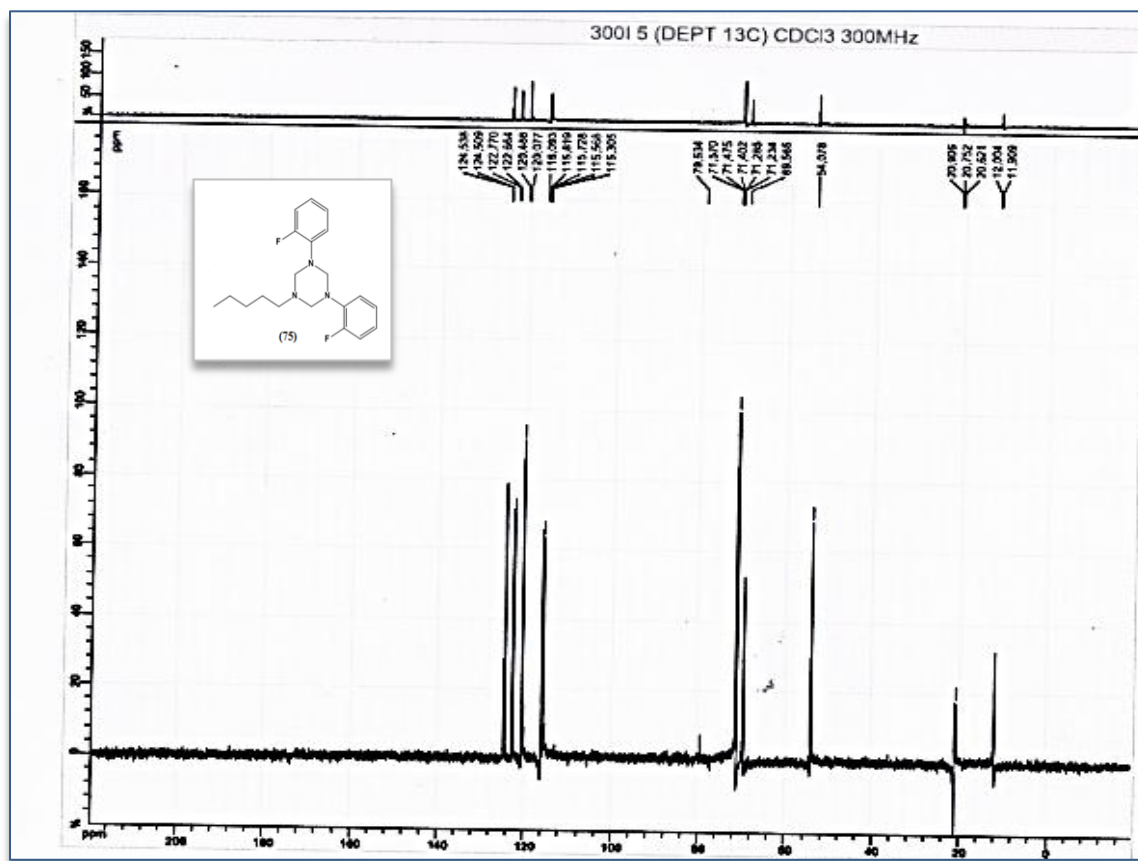
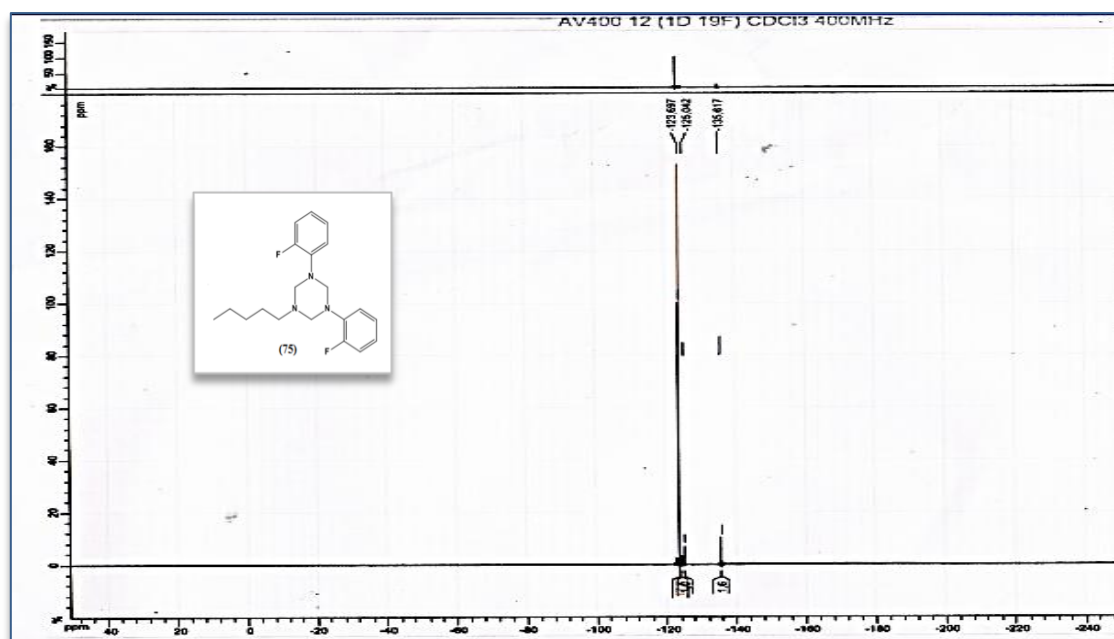
Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de ces ligands TACs sont représentés sur les **figures IV. (72 à 77)** et leurs déplacements chimiques sont regroupés dans le **tableau IV. 9** ci-dessous :

**Tableau IV.9** L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  des TACs asymétriques

Les signaux de RMN $^{13}\text{C}$ dans $\text{CDCl}_3$											
	$\delta(\text{C}_{\text{alkyle}})$ ppm			$\delta(-\text{NCH}_2\text{N}-)$ ppm			$\delta(\text{C}_{\text{Aryle}})$ ppm				
	$-\text{C}\text{H}_3-$	$\text{C}\text{H}_2-$	$\text{N}-\text{C}\text{H}_2-$	NR	$\text{Ar-N-C}$	NAr	$\text{Ar-N-C}$	$\text{N-C-C-H}$	$\text{F-C-C-H}$	$\text{C-N}$	$\text{C-F}$
<b>(p-Fph)<sub>2</sub> Bu TAC (73)</b>	14.32	20.95	52.35								
		30.20		70.69	72.43		115.94	119.83	146.23	156.85	159.24
<b>(Bu)<sub>2</sub> p-Fph TAC (74)</b>	14.32	20.95	52.36								
		30.20		70.69	72.43		115.94	119.83	146.23	156.86	159.24
<b>(o-Fph)<sub>2</sub> Pen</b>	11.90	20.62	54.07	69.58	71.23		115.30	120.07	122.65	124.50	

<b>TAC</b> <b>(75)</b>			126.53
<b>(Pen)</b> <b><i>o</i>-Fph</b> <b>TAC</b> <b>(76)</b>	11.87 20.92 54.07	69.51 71.24	115.86 122.44 124.87 154.60 156.56
RMN <sup>19</sup> F (CDCl <sub>3</sub> , 376 MHz): δ			
<b>(<i>o</i>-Fph)<sub>2</sub></b> <b>Pen</b> <b>TAC</b> <b>(75)</b>			-123.69 -125.64 2F (d)
<b>(<i>p</i>-Fph)<sub>2</sub></b> <b>Ph</b> <b>TAC</b> <b>(79)</b>			-122.66 -125.64 2F

Figure IV.72 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  de  $(p\text{-Fph})_2\text{BuTAC}$  (73)Figure IV.73 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu})_2p\text{-FphTAC}$  (74)

Figure IV.74 Spectre RMN<sup>13</sup>C de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)Figure IV.75 Spectre RMN<sup>19</sup>F de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)

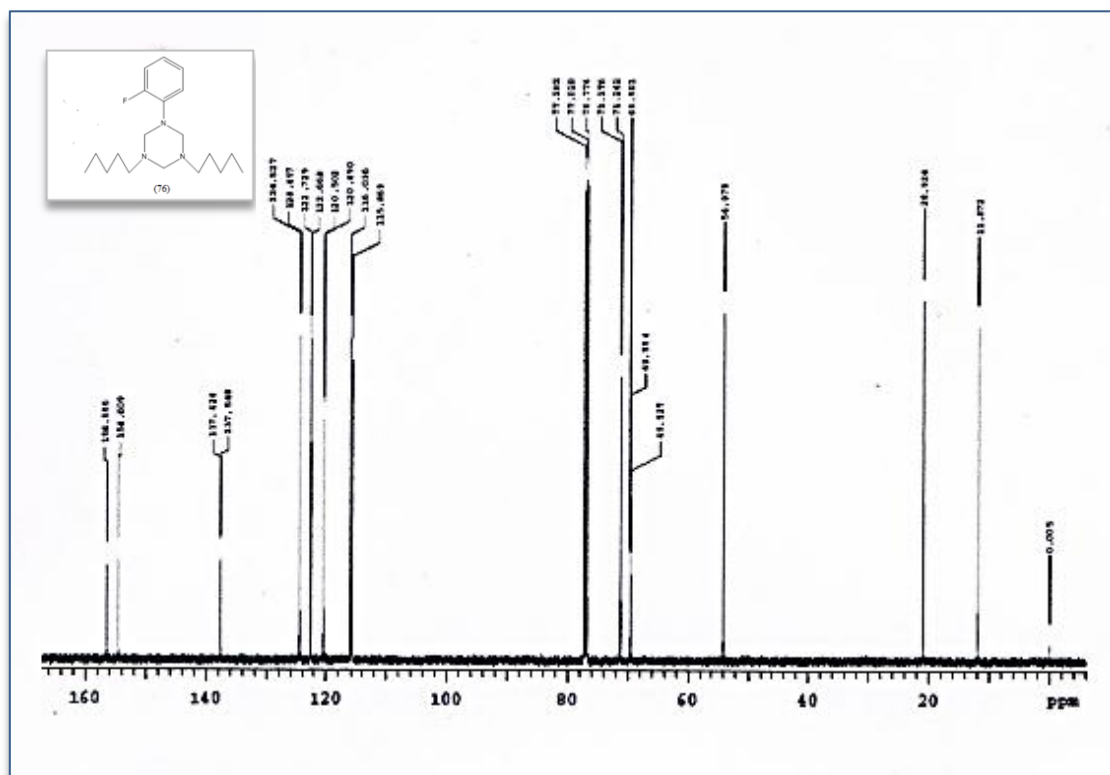


Figure IV.76 Spectre RMN<sup>13</sup>C de (Pen)<sub>2</sub>o-FphTAC (76)

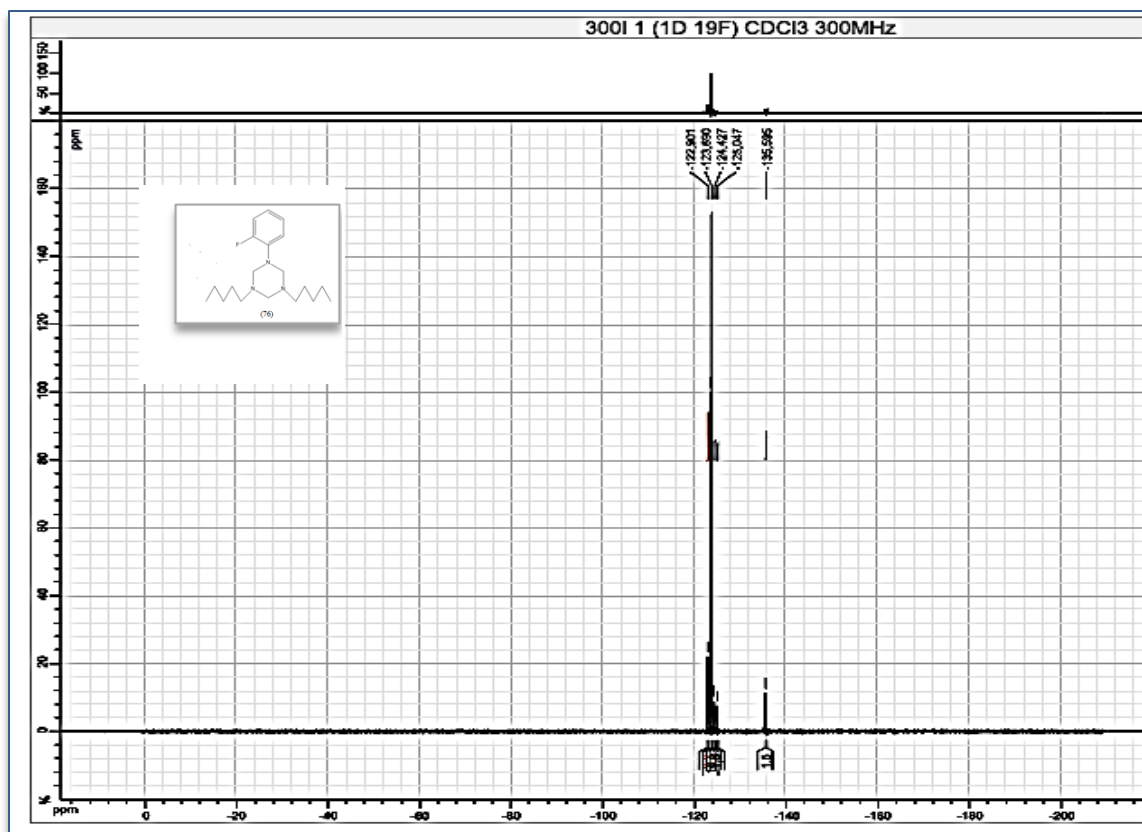


Figure IV.77 Spectre RMN<sup>19</sup>F de (Pen)<sub>2</sub>O-FphTAC (76)

### 5. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

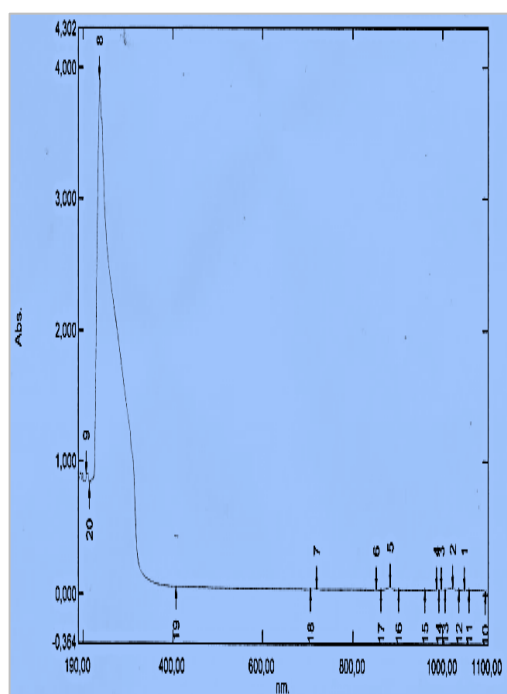
L'étude du spectre électronique des triazacyclohexanes symétriques de types R<sub>3</sub>TAC montre deux bandes d'absorption à 248 nm et 231 nm respectivement qui sont attribuées à des transitions  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Les spectres électroniques des triazacyclohexanes asymétriques de type R<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>TAC et R<sub>2</sub>Ar<sub>1</sub>TAC montrent quant à eux, des bandes intenses dans le domaine de l'UV entre 230 nm et 280 nm qui sont attribuées à des transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .

Les spectres UV-Visible des triazacyclohexanes symétriques et asymétriques enregistrés en solution dans le CHCl<sub>3</sub>, sont représentés dans la **figure IV.78** et **79** respectivement. Les caractéristiques de ces bandes sont regroupées dans le **tableau IV.10**.

**Tableau IV.10** Valeurs caractéristiques des bandes d'absorption des triazacyclohexanes symétriques et asymétriques.

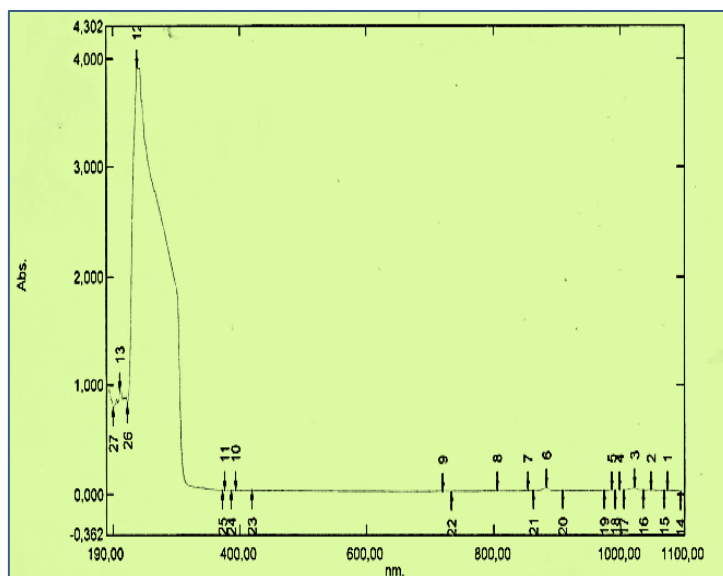
Le composé	La bande	La transition
<b>Pr<sub>3</sub>TAC (83)</b>	248	$n \rightarrow \sigma^*$
<b>iPr<sub>3</sub>TAC(84)</b>	231	$n \rightarrow \sigma^*$
<b>(o-Fph)<sub>3</sub>TAC (81)</b>	230	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(ph)<sub>2</sub>o-FphTAC (80)</b>	260	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(o-Fph)<sub>2</sub>phTAC (79)</b>	265	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(p-Fph)<sub>2</sub>PrTAC (70)</b>	275	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(p-Fph)<sub>2</sub>BuTAC (73)</b>	280	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)</b>	237	$n \rightarrow \pi^*$
<b>(Pen)<sub>2</sub>o-FphTAC (76)</b>	240	$n \rightarrow \pi^*$



( **(83)**

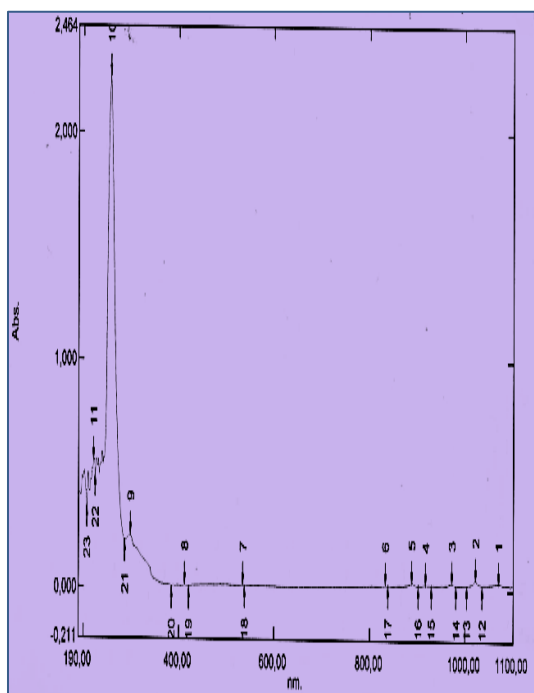


**(84)**

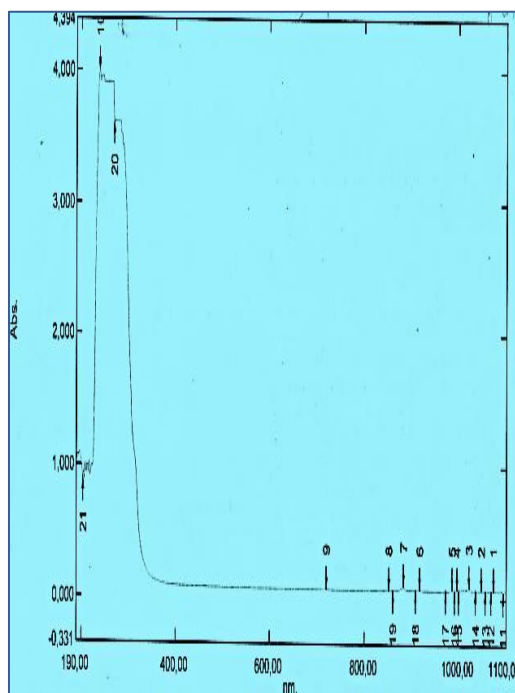


(81)

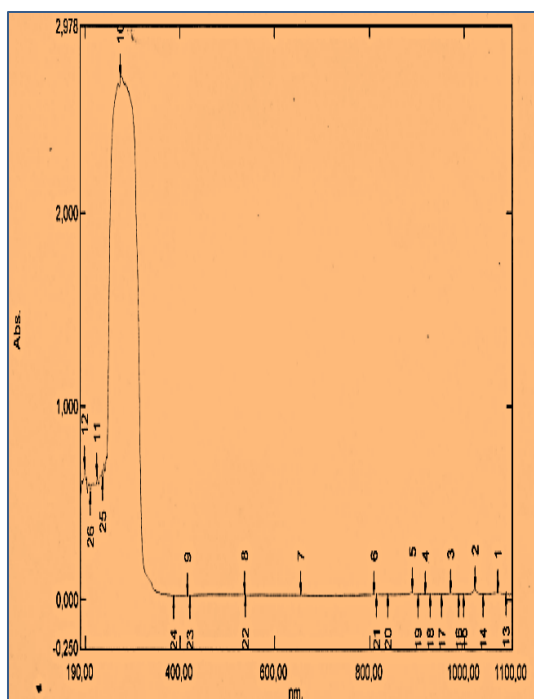
Figure IV. 78 L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs symétriques en solution dans le  $\text{CHCl}_3$ .



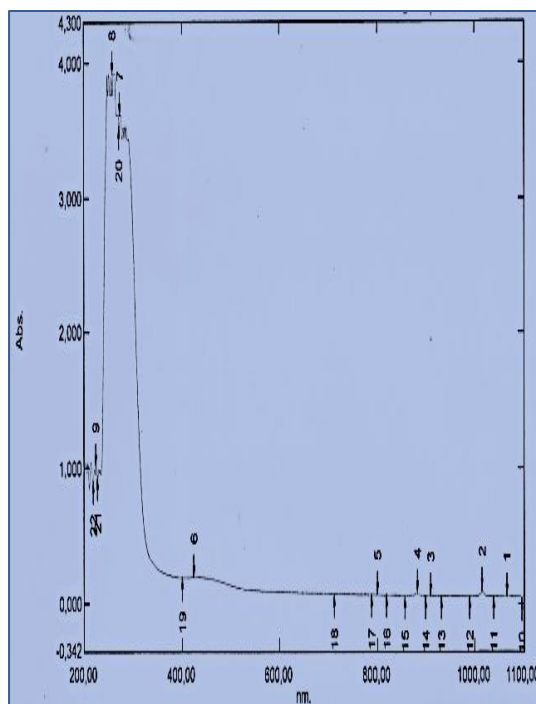
(73)



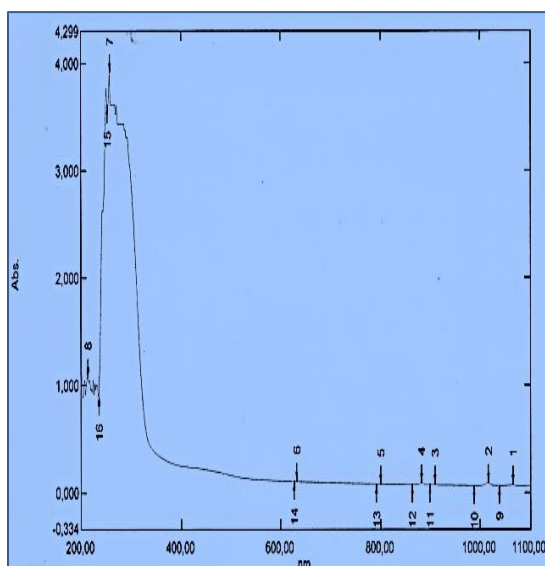
(75)



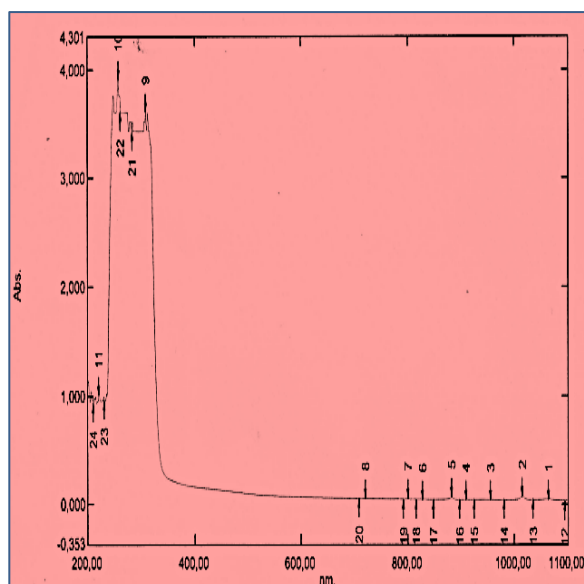
(70)



(76)



(79)



(80)

**Figure IV. 79** L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs asymétriques en solution dans le  $\text{CHCl}_3$ .

## 6. Caractérisation par spectroscopie de masse MS/ ESI

Les masses molaires expérimentales des ligands TACs ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de masse MS/ESI, les valeurs sont en accord avec les masses molaires calculées.

✚ Le spectres de masse MS/ESI du 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (**73**) obtenu après ionisation electrospray en mode positif montre la présence de deux signaux :

- L'ion pseudo-moléculaire,  $[M+H]^+$ , à  $m/z$  332
- L'adduit sodium  $[M+Na]^+$ , à  $m/z$  354.

Les signaux observés de l'échantillon (**73**) permettent conclure que sa masse molaire est de **331 Da** et par conséquent, il pourrait s'agir du composé recherché.

✚ Le spectre de masse MS/ESI du 1,3-dibutyl-5-(4-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane (**74**) obtenu après ionisation electrospray en mode positif montre la présence de deux signaux :

- L'adduit du sodium,  $[M+Na]^+$ , détecté à  $m/z$  354.
- L'adduit du potassium,  $[M+K]^+$  détecté à  $m/z$  370.

Les signaux observés de l'échantillon (**74**) permettent conclure que sa masse molaire est de **331 Da** et non pas **293 Da** et par conséquent, il pourrait s'agir de l'autre fraction du composé 1,3-bis(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane de type  $R_1Ar_2TAC$ .

✚ Le spectre de masse MS/ESI du 1,3-(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**) obtenu après ionisation electrospray en mode positif montre la présence de deux signaux :

- L'adduit de sodium,  $[M+Na]^+$ , détecté à  $m/z$  340.
- L'ion agglomérat,  $[2M+Na]^+$ , détecté à  $m/z$  657 .

Les signaux observés de l'échantillon (**71**) permettent de conclure qu'il existe en solution le composé recherché dont la masse molaire est **317 Da**.

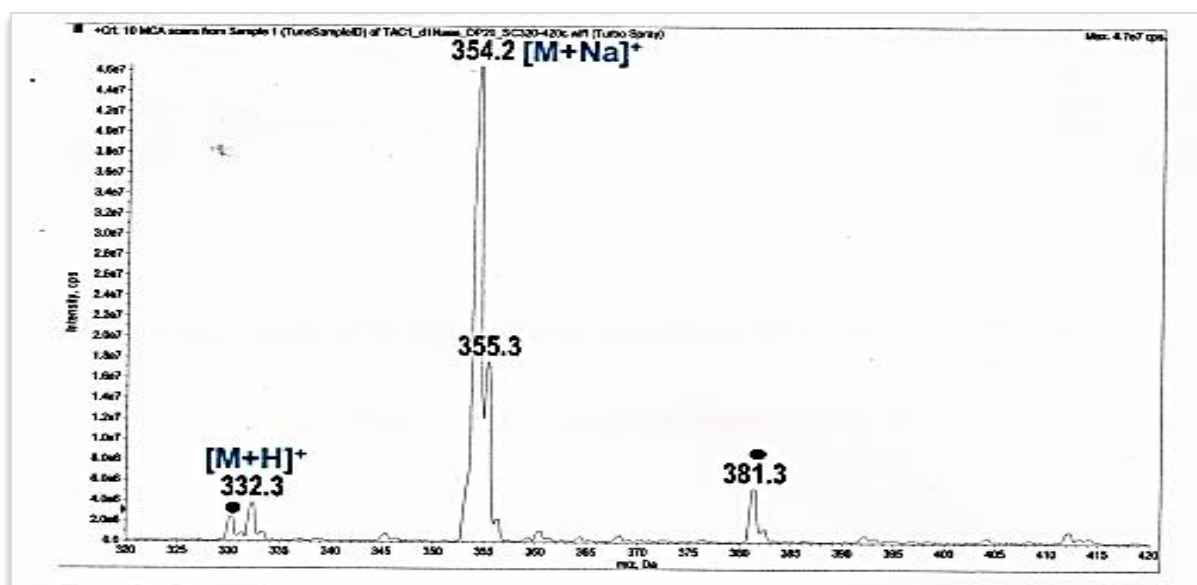
Les spectres de masse MS/ESI des triazacyclohexanes sont représentés dans la **figure IV.80**. Les masses molaires sont regroupées dans le **tableau IV.11** et le **tableau IV.12**.

Tableau IV.11 Masse molaire des TACs synthétisés.

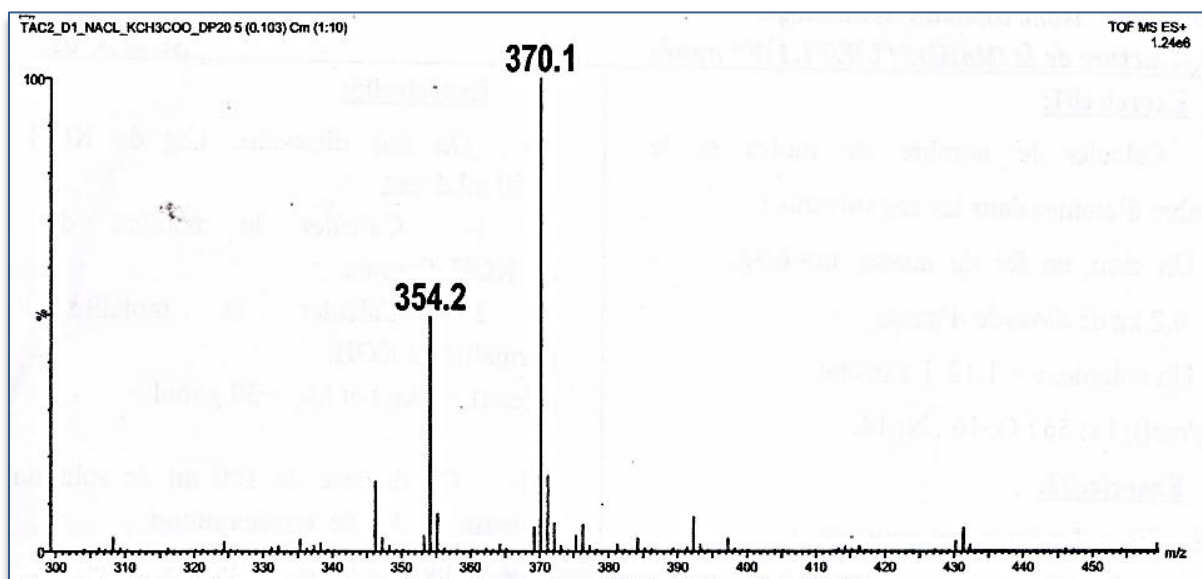
Composé	Formule chimique	Masse molaire calculée	Masse Molaire trouvée Da
( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> BuTAC ( <b>73</b> )	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	331.19	331
( <i>Bu</i> ) <sub>2</sub> <i>p</i> -FphTAC ( <b>74</b> )	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> F	293.23	<b>331</b>
( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> <i>i</i> Pr TAC ( <b>71</b> )	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	317.38	317

Tableau IV.12 L'analyse par spectroscopie de masse MS/ ESI des TACs

Composé	Masse Molaire	Ion pseudo moléculaire [M+H] <sup>+</sup>	Adduit de sodium [M+Na] <sup>+</sup>	Adduit de potassium [M+K] <sup>+</sup>	Ion agglomérat [2M+Na] <sup>+</sup>
( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> Bu TAC ( <b>73</b> )	331.19	332	354		
( <i>Bu</i> ) <sub>2</sub> <i>p</i> -Fph TAC ( <b>74</b> )	331		354	370	
( <i>p</i> -Fph) <sub>2</sub> <i>i</i> Pr TAC ( <b>71</b> )	317		340		657



(73)



(74)

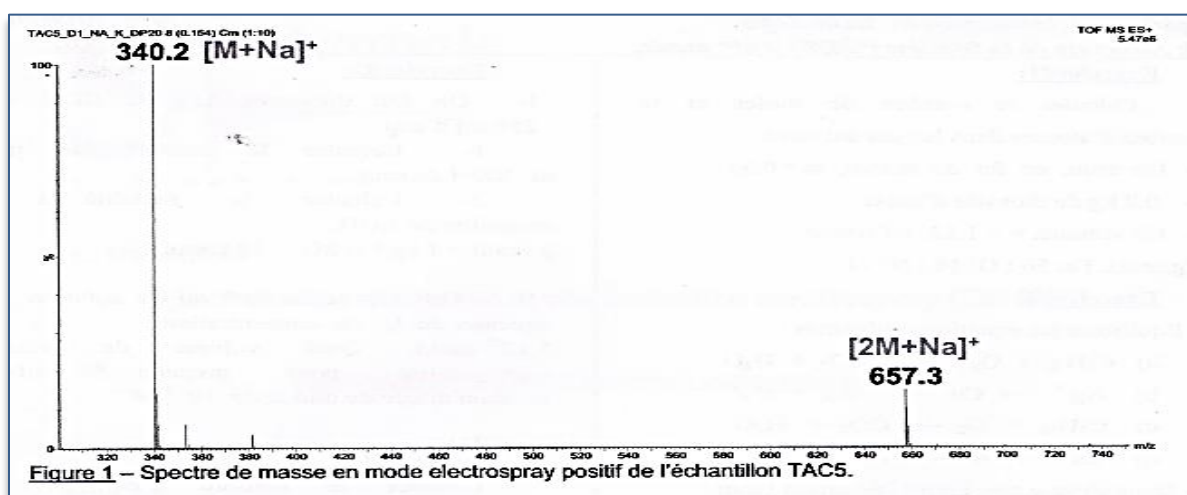


Figure 1 – Spectre de masse en mode electrospray positif de l'échantillon TAC5.

(71)

**Figure IV.80** L'ensemble des spectres de Masse MS/ESI des triazacyclohexanes (73), (74), (71) synthétisés.

### 7. Caractérisation par Analyse Élémentaire

L'analyse élémentaire de quelques triazacyclohexanes synthétisés (73), (74), (71) montrent que :

✚ L'analyse élémentaire du composé (*p*-Fph)<sub>2</sub>BuTAC (73) de structure générale C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub> et de masse molaire de 331.19 donne:

Calculée : C, 69.29 ; H, 6.25 ; N, 12.52

Trouvée : C, 69.38 ; H, 6.36 ; N, 12.57.

D'après les résultats trouvés pour le composé (73), on peut conclure que c'est le composé recherché (*p*-Fph)<sub>2</sub> BuTAC (voir le chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé (73))(Figure IV.81)

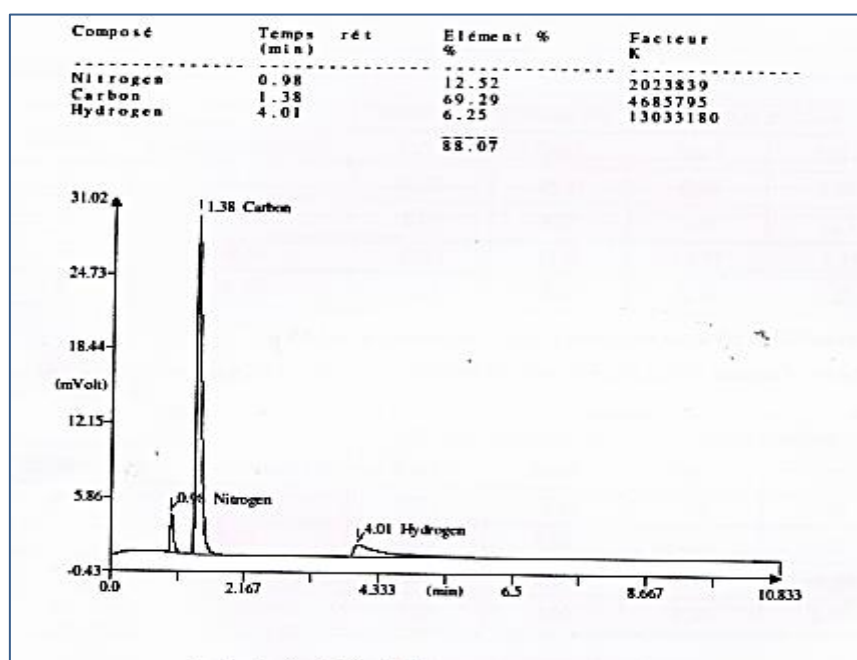


Figure IV.81 Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé (73)

✚ L'analyse élémentaire du composé (*Bu*)*p*-FphTAC (74) de structure générale C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>FN<sub>3</sub> et de masse molaire de: 293.23 donne :

Calculée : C, 69.59 ; H, 9.62 ; N, 14.32

Trouvée : C, 69.19 ; H, 6.44 ; N, 12.55.

D'après les résultats trouvés pour le composé (74), on peut conclure que ce n'est pas le composé recherché mais l'autre fraction qui est le composé (*p*-Fph)<sub>2</sub> Bu TAC.

✚ L'analyse élémentaire du composé  $(p\text{-Fph})_2\text{iPrTAC}$  (71) de structure générale  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$  et masse molaire de 317,17 donne :

Calculée : C, 68.12 ; H, 6.67 ; N, 13.24

Trouvée : C, 68.70 ; H, 6.32 ; N, 12.93.

D'après les résultats trouvés pour le composé (71), on peut conclure que c'est le composé recherché  $(p\text{-Fph})_2\text{iPrTAC}$  (voir le chromatogramme après l'analyse élémentaire du composé (71))(Figure IV.82).

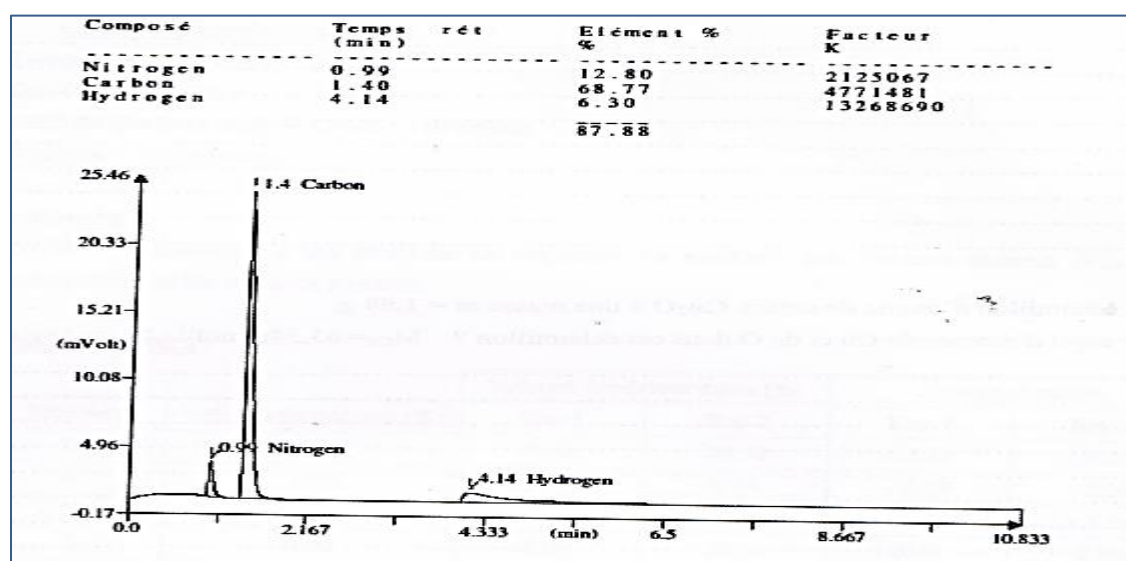


Figure IV.82 Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé (71)

Les résultats obtenus de l'analyse élémentaire sont regroupés dans le **tableau IV.13**

**Tableau IV.13** Analyse élémentaire des triazacyclohexanes (73), (74), (71).

Composé	Formule chimique	Exp (calcul)%			
		C	H	N	F
$(p\text{-Fph})_2\text{BuTAC}$ (73)	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{F}_2$	69.38 (69.29)	6.36 (6.25)	12.57 (12.52)	11.69 (11.94)
$(\text{Bu})_2p\text{FphTAC}$ (74)	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{F}$	69.19 (69.59)	6.44 (9.62)	12.55 (14.32)	11.52 (6.47)
$(p\text{-Fph})_2\text{iPrTAC}$ (71)	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{F}_2$	68.70 (68.12)	6.32 (6.67)	12.92 (13.24)	12.06 (11.97)

### IV. 3 Analyse conformationnelle de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)

#### IV.3.1 Etude cristallographique

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal transparent, sous forme de plaquette et de dimensions ( $0.24 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) a révélé que le composé  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{N}_3$  (73) cristallise dans le groupe d'espace Pnma du système *orthorhombique*, avec les paramètres de la maille :  $a = 22.5555$  (2) Å,  $b = 12.65808$  (15) Å,  $c = 6.20202$  (5) Å. avec  $Z = 4$  et  $V = 1770.74$  (4) Å<sup>3</sup>.

#### IV.3.2 Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre à quatre cercles SuperNova (double source), avec un détecteur CCD type AtlasS2, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du Cu ( $\lambda = 1.54184$  Å), La structure de a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du programme *CrysAlis PRO* 1.171.39.44a. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau (Tab. IV.14).

**Tab. IV.14** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de (73)

Identification code	(73)
Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{N}_3$
Formula weight	331.40
Temperature/K	293
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
$a/\text{Å}$	22.5555(2)
$b/\text{Å}$	12.65808(15)
$c/\text{Å}$	6.20202(7)
$\alpha/^\circ$	90

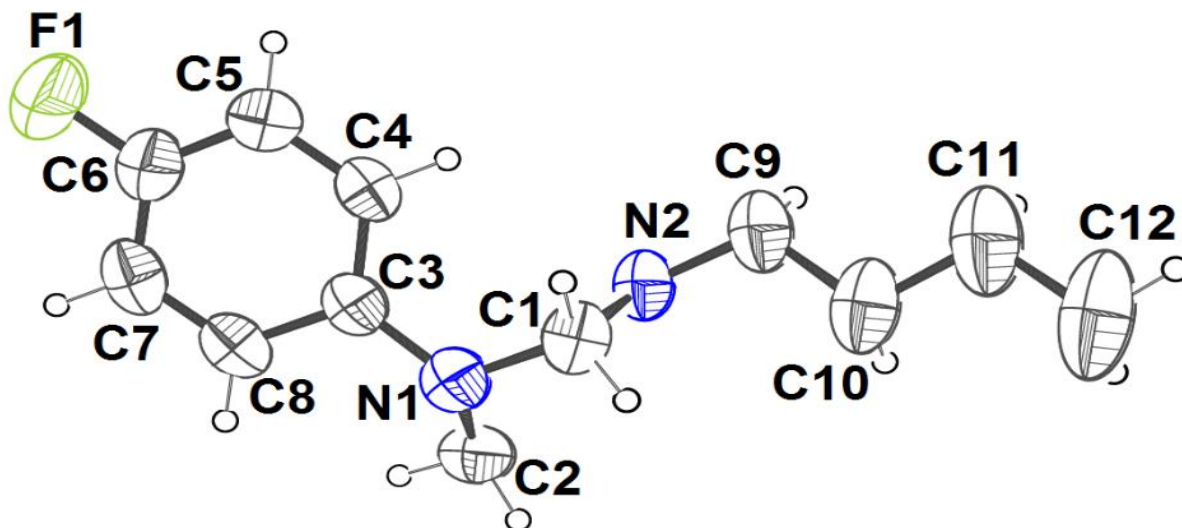
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	1770.74(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.243
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.731
F(000)	704.0
Crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.24 \times 0.2 \times 0.2$
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
$2\Theta$ range for data collection/ $^\circ$	7.84 to 141.968
Index ranges	$-27 \leq h \leq 27, -15 \leq k \leq 15, -7 \leq l \leq 7$
Reflections collected	25949
Independent reflections	1795 [ $R_{\text{int}} = 0.0261, R_{\text{sigma}} = 0.0085$ ]
Data/restraints/parameters	1795/0/118
Goodness-of-fit on $F^2$	1.065
Final R indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0389, wR_2 = 0.1175$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0413, wR_2 = 0.1207$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.15/-0.14

### IV.3.3 Résolution et Affinement

La structure cristalline a été maintenue à 293 K pendant la collecte des données. En utilisant Olex2 [118], la structure a été résolue avec le programme ShelXT [119] en utilisant la phase intrinsèque et affinée avec le package de raffinement ShelXL [120] en utilisant la minimisation des moindres carrés.

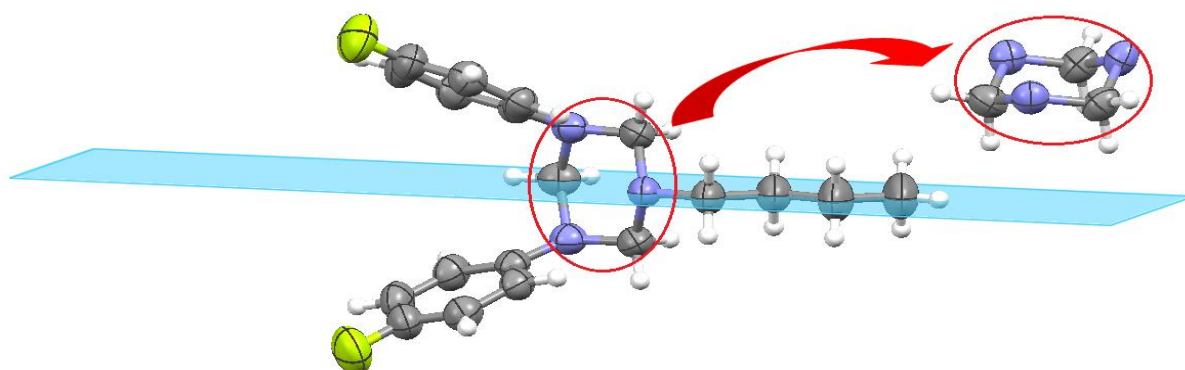
## IV.3.4 Description de la structure

L'unité asymétrique du composé  $C_{19}H_{23}F_2N_3$  (**73**) est construite sur la moitié de la molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane. La représentation ORTEP et le schéma de marquage des atomes du composé sont montrés sur la **Figure.IV.83**.



**Figure IV.83** Vu ORTEP de L'unité asymétrique de la structure 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5- triazacyclohexane .

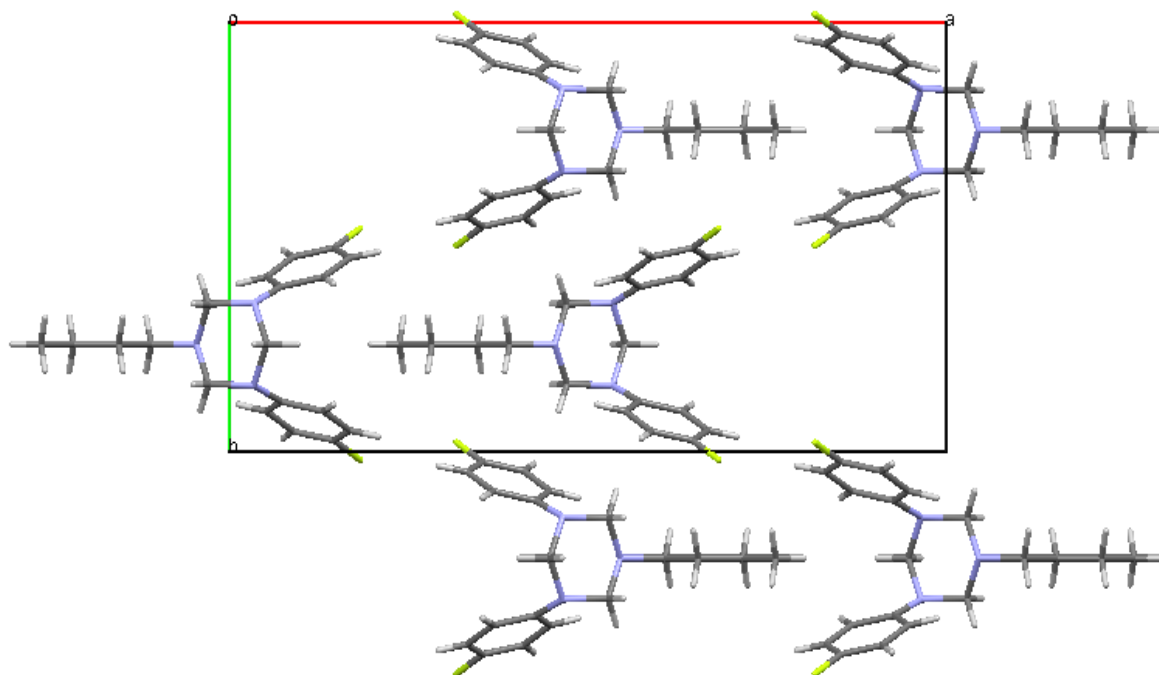
Le cycle triazacyclohexane de la molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (**73**) adopte une conformation chaise avec deux substituants 4-fluorophenyl, dans des positions diaxiales et le butyl dans un arrangement équatoriale (eaa). La structure ellipsoïdale de (**73**) a été générée à l'aide de Mercury 3.0. (**Figure IV.84**)



**Figure IV.84** Présentation ellipsoïdale de la molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane.

La maille élémentaire contient quatre molécules du 1,3-bis (4-fluorophenyl) -5-butyl -1,3,5-triazacyclohexane dont la structure cristalline peut être décrite à partir d'une alternance des couches le long de l'axe b (**Figure. IV.85**), l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle (**Figure. IV.86**).

Le triazacyclohexane (**73**) est coordonné par deux cycles fluorophenyl et une chaîne butyle. Le tassement du composé est réalisé en alternant des couches parallèles à (010) (**Figure IV.85**).



**Figure IV.85** Emballage de 1,3-bis (4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane montrant des couches alternées

La **figure IV.86** montre la projection de molécules sur le plan (b, c) formant des tunnels le long de l'axe b à  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ .

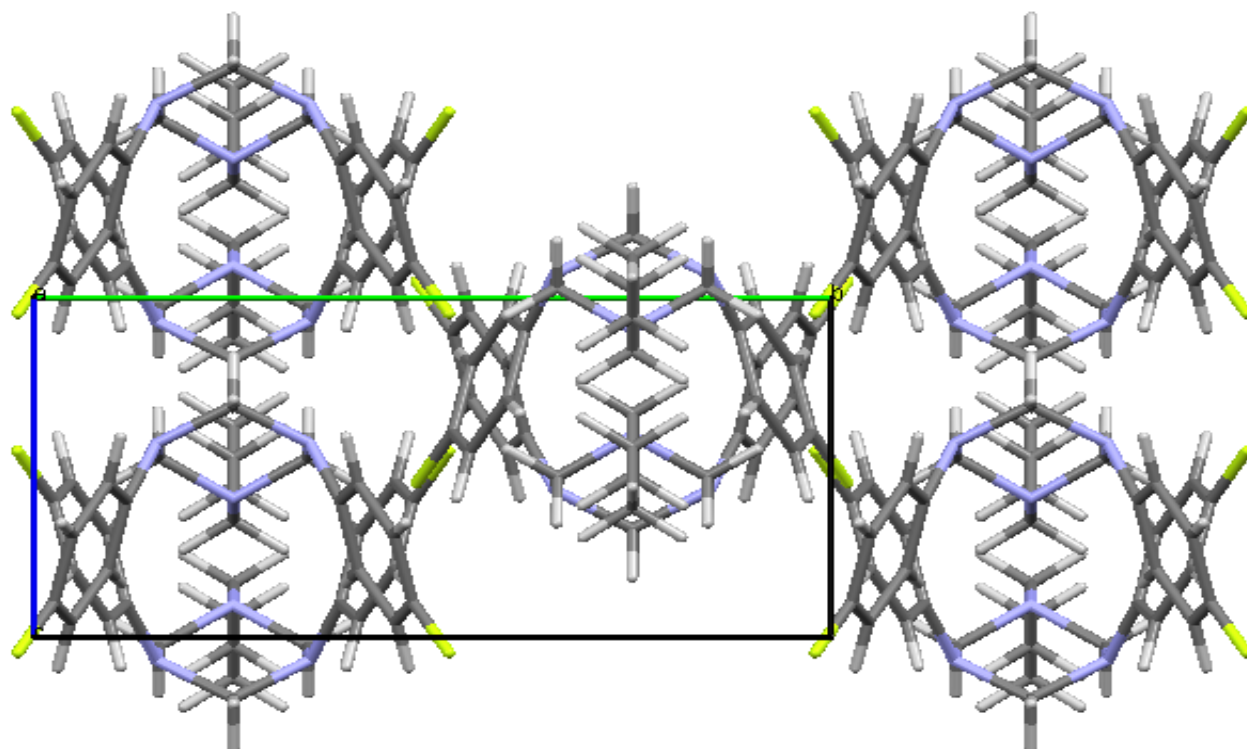


Figure IV.86 Un emballage cristallin du composé (73) le long de l'axe cristallographique a

#### IV. 5 Conformation moléculaire de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane

Les coordonnées moléculaires réduites données dans le **tableau IV.15** sont relatives à un repère oxyz porté par la maille élémentaire cristalline.

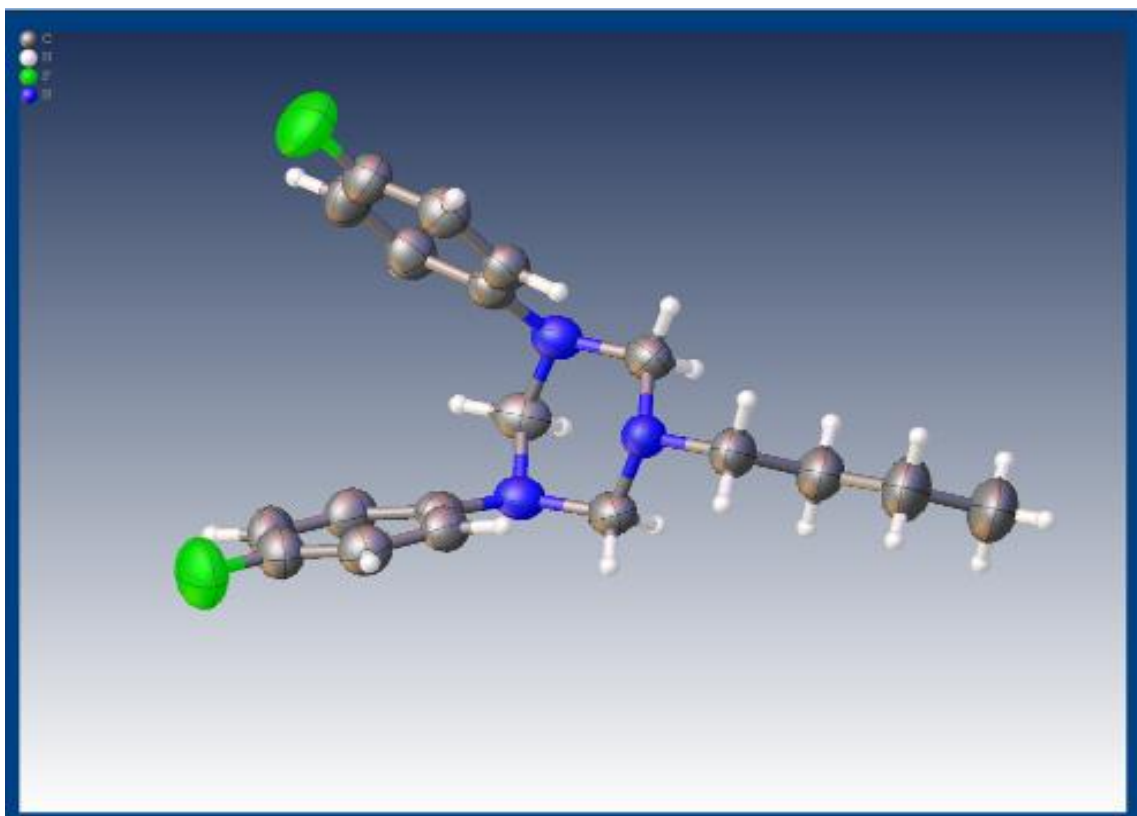
**Tableau IV.15** Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (**73**).

Atom	x	y	z	U(eq)
F1	6829.0(5)	4796.4(10)	-472.7(18)	100.4(4)
N1	5347.6(5)	6536.3(8)	5691.6(17)	55.5(3)
N2	4542.6(6)	7500	4065(3)	55.2(4)
C1	4712.6(6)	6563.7(10)	5284(2)	59.0(3)
C2	5527.2(9)	7500	6820(3)	61.1(5)
C3	5723.2(5)	6159.7(8)	4031.5(19)	49.3(3)

---

C4	5523.2(5)	5928.6(9)	1967(2)	53.7(3)
C5	5893.1(6)	5463.8(11)	459(2)	61.8(4)
C6	6463.9(6)	5250.9(12)	1014(2)	66.3(4)
C7	6683.8(6)	5485.8(12)	3015(3)	69.9(4)
C8	6313.7(6)	5932.6(11)	4517(2)	61.3(4)
C9	3915.2(8)	7500	3438(4)	69.3(5)
C10	3457.1(9)	7500	5251(5)	84.6(7)
C11	2831.2(11)	7500	4431(6)	107.5(10)
C12	2375.8(13)	7500	6190(7)	129.9(13)

Dans la molécule principale du composé  $C_{19}H_{23}F_2N_3$  le cycle triazacyclohexane adopte une conformation chaise avec deux substituants 4-fluorophenyl dans des positions diaxiales et le butyl dans un arrangement équatorial (eaa) (**Figure. IV.87**) avec la répulsion diaxiale entre les groupes p-fluorophenyle est préféré à celle entre les doublets d'électrons. Cette conformation est similaire à celle du 1,3,5-triazacyclohexane asymétrique déjà publié comme 1,3-bis(p-bromophenyl)-5-ethyl-1,3,5- triazinane et 1,3-bis(p-bromophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazinane [124].



**Figure IV.87** Structure de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (**73**) à 293K. Les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme Olex2 [118].

Dans le cycle triazacyclohexane, Les angles de torsion autour de la liaison C-N sont dans l'intervalle de  $54.3^\circ$  et  $59.3^\circ$  avec une valeur moyenne de  $56.7^\circ$  (**Annexe I**). Les distances de liaison de  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$  sont comprises entre 1.4549 (16) et 1.4636 (14) Å avec une valeur moyenne de 1.4572 (16) Å et les angles sont compris entre  $108.85$  (15)- $109.62$  (11) $^\circ$ , ces valeurs sont peu inférieures que ceux des liaisons  $\text{N-CH}_2\text{-N}$  de valeur de 111.62 (10)-112.91(14).

Tous les atomes d'azote possèdent une géométrie pyramidale qui est en bon accord avec les angles de liaison C-N-C de valeur moyenne  $109^\circ$ . Les liaisons exocyclique C-N se trouvent dans intervalle de 1.4160 (16) à 1.468 (2) Å.

Concernant la géométrie du cycle phényle les distances des liaisons sont comprises entre 1.360 (2)-1.3955(17) Å avec une valeur moyenne de 1.373 (2) et les angles C-C-C sont entre  $118.97$ (12)- $121.97^\circ$ (13) moyen  $121.10^\circ$ (11); avec les plus petites valeurs de  $117.75^\circ$  (12).

Pour le groupe butyle, les longueurs de liaisons C-C sont de : 1.498(4)-1.527(3) Å avec une valeur moyenne de 1.501(4) Å, tandis que les angles C-C-C sont de 112.8(2)-113.5(3)°.

Les longueurs et les distance de liaison sont représentées dans les tableaux (Tab.IV.16 et Tab.IV.17)

**Tableau IV.16** Longueurs de liaisons de (73).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
F1	C6	1.3635(17)	C3	C8	1.3955(17)
N1	C1	1.4549(16)	C4	C5	1.3844(19)
N1	C2	1.4636(14)	C5	C6	1.360(2)
N1	C3	1.4160(16)	C6	C7	1.369(2)
N2	C1	1.4572(16)	C7	C8	1.373(2)
N2	C1 <sup>1</sup>	1.4572(16)	C9	C10	1.527(3)
N2	C9	1.468(2)	C10	C11	1.501(4)
C2	N1 <sup>1</sup>	1.4636(14)	C11	C12	1.498(4)
C3	C4	1.3887(17)			

**Tableau IV.17** Angles de (73)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C2	109.62(11)	C5	C4	C3	121.10(11)
C3	N1	C1	118.08(10)	C6	C5	C4	118.95(13)
C3	N1	C2	117.57(12)	F1	C6	C7	119.06(13)
C1	N2	C1 <sup>1</sup>	108.85(15)	C5	C6	F1	118.98(14)
C1 <sup>1</sup>	N2	C9	113.03(9)	C5	C6	C7	121.97(13)
C1	N2	C9	113.03(9)	C6	C7	C8	118.97(12)

N1	C1	N2	111.62(10)	C7	C8	C3	121.24(13)
N1 <sup>1</sup>	C2	N1	112.91(14)	N2	C9	C10	117.2(2)
C4	C3	N1	123.17(10)	C11	C10	C9	112.8(2)
C4	C3	C8	117.75(12)	C12	C11	C10	113.5(3)
C8	C3	N1	118.91(11)				

#### IV.4 Analyse conformationnelle de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71)

##### IV.4.1 Etude cristallographique

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal transparent, sous forme d'aiguilles et de dimensions ( $0.3 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$ ) a révélé que le composé  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$  (71) cristallise dans le groupe d'espace Pnma du système *orthorhombique*, avec les paramètres de la maille :  $a = 19.3426$  (5) Å,  $b = 13.5753$  (4) Å,  $c = 6.3918$  (2) Å. avec  $Z = 4$  et  $V = 1678.37$  (8) Å<sup>3</sup>.

##### IV.4.2 Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre à quatre cercles SuperNova (double source), avec un détecteur CCD type AtlasS2, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du Cu ( $\lambda = 1.54184$  Å). La structure de a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du programme *CrysAlis PRO* 1.171.39.44a. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau (**Tab. IV.18**).

**Tableau IV.18** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de (71).

Identification code	(71)
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$
Formula weight	317.38
Temperature/K	293
Crystal system	orthorhombic

Space group	Pnma
a/Å	19.3426(5)
b/Å	13.5753(4)
c/Å	6.3918(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1678.37(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.256
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.750
F(000)	672.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.16 × 0.03
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
2 $\Theta$ range for data collection/ $^\circ$	9.144 to 142
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 16, -7 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	5363
Independent reflections	1657 [R <sub>int</sub> = 0.0167, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]
Data/restraints/parameters	1657/0/116
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indexes [I >= 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sub>2</sub> = 0.1136
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0440, wR <sub>2</sub> = 0.1210
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.14/-0.14

### IV.4.3 Résolution et Affinement

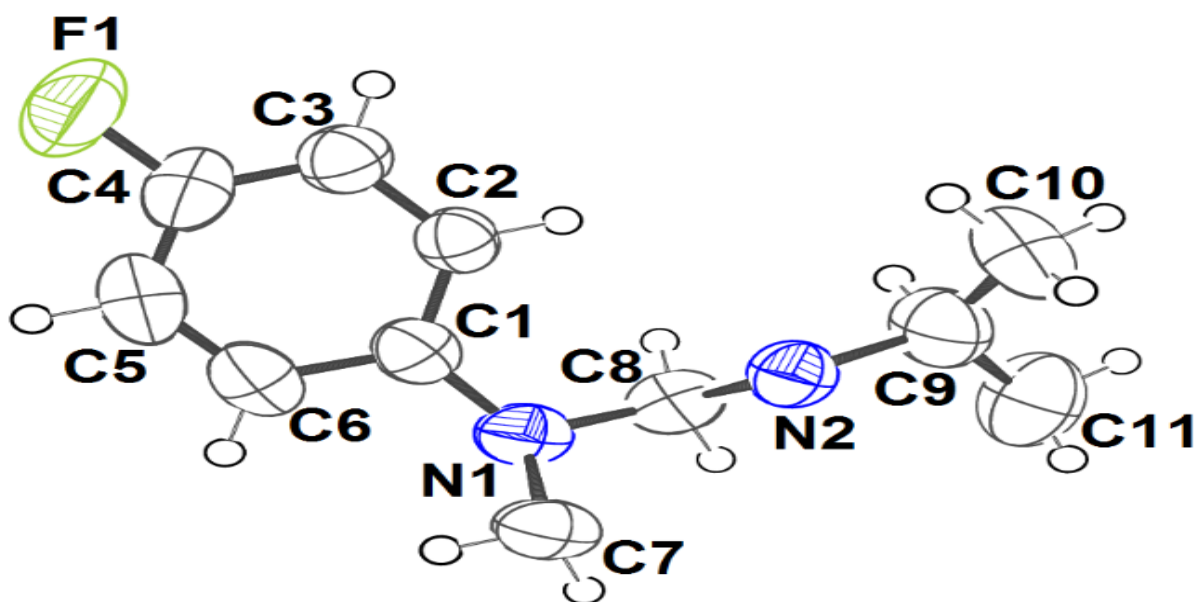
La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface Olex2 [118] à l'aide du programme SHELXT [119] grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (F, N, C).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calcul de cartes fourrier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL [120], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (C-H=0.97 Å) et leur facteur d'agitation thermique a été défini comme isotrope tel que:  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(X)$ , X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs suivants: R = 3.78 % et RW = 11.36 % avec un GOF de 1.022.

### IV.4.4 Description de la structure

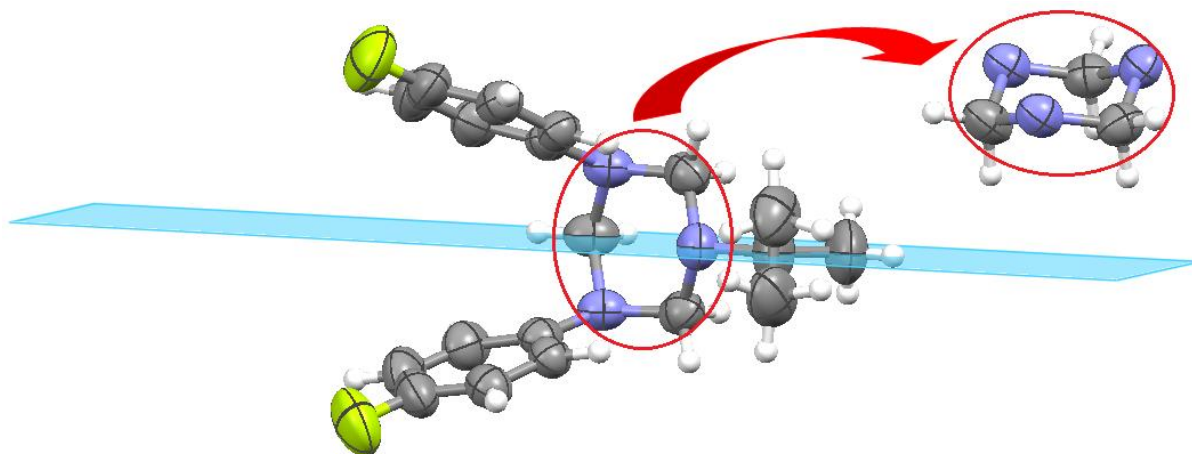
Le 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**) est un composé anhydre de formule ( $C_{18}H_{21}F_2N_3$ ) il contient une seule entité organique .

L'unité asymétrique du composé  $C_{18}H_{21}F_2N_3$  (**71**) est construite sur une demi molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**figure IV.88**).



**Figure IV.88** Vu ORTEP de L'unité asymétrique de la structure 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane .

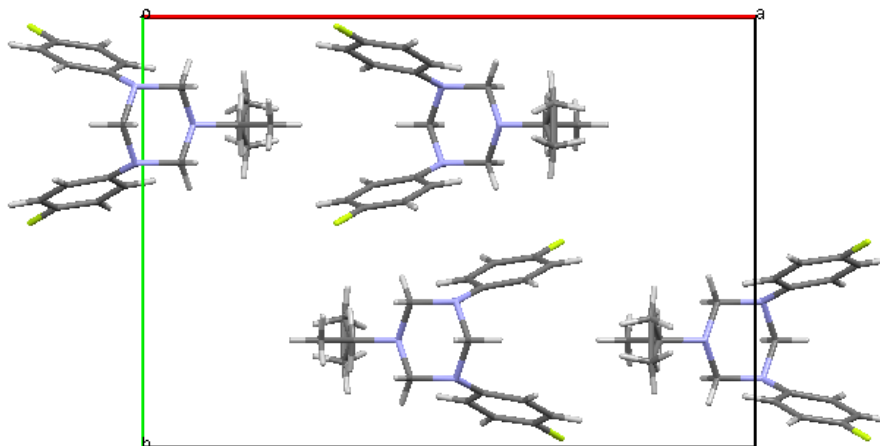
Le cycle triazacyclohexane de la molécule 1,3-dis (4-fluorophenyl)–5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**) adopte une conformation chaise avec deux substituants 4-fluorophenyl, dans des positions diaxiales et l'isopropyl dans un arrangement équatoriale (eaa). La structure ellipsoïdale de (**71**) a été générée à l'aide de Mercury 3.0. (**Figure IV.89**)



**Figure IV.89** Présentation ellipsoïdale de la molécule 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (**71**).

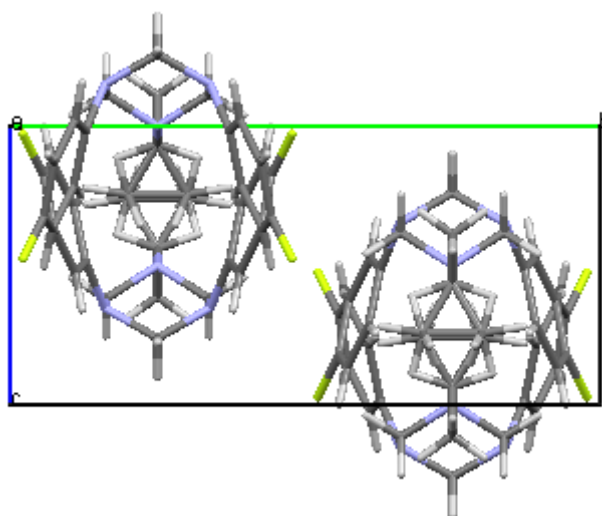
La maille élémentaire contient quatre molécules du 1,3-dis (4-fluorophenyl)–5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane. L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches

moléculaires, ces couches sont parallèles le long de l'axe a. Les couches moléculaires se situent à :  $b = 1/4, 3/4$  (**Figure IV.90**)



**Figure IV.90** Projection de la structure selon le plan (a, b).

Les entités moléculaires formant des tunnels parallèlement à l'axe a se développent deux à deux par le centre d'inversion (**Figure IV.91**).



**Figure IV.91** Disposition des couches moléculaires sur le plan (b, c).

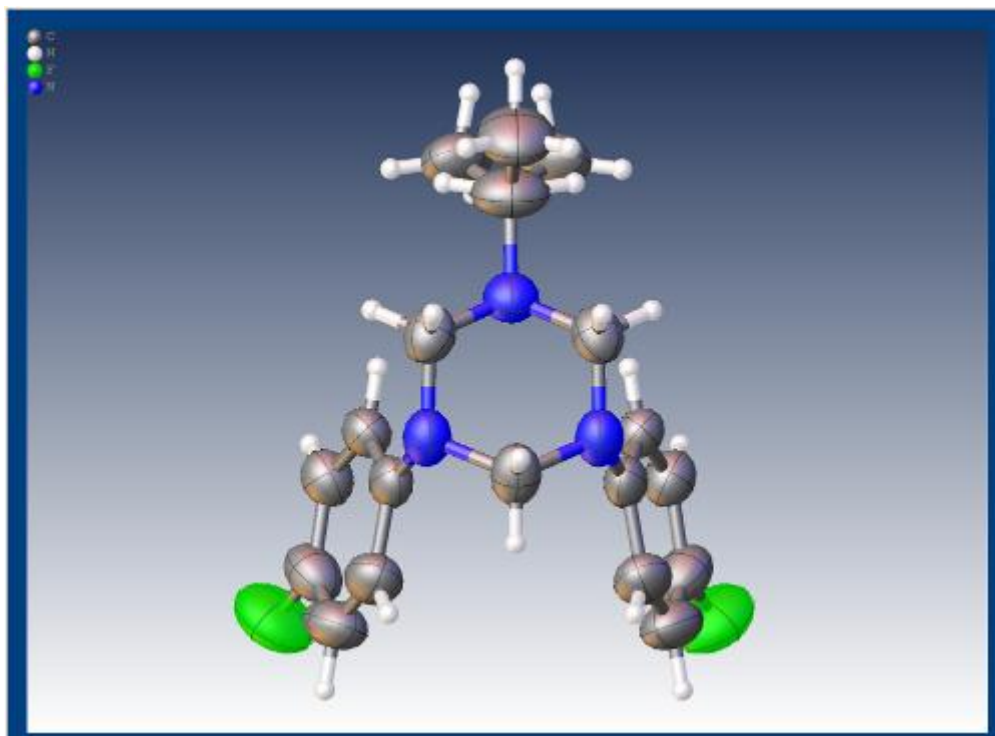
#### IV.5 Conformation moléculaire du 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane

Les coordonnées moléculaires réduites données dans le **tableau IV.19** sont relatives à un repère oxyz porte par la maille élémentaire cristalline.

**Tableau IV.19** Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**).

Atom	x	y	z	U(eq)
F1	6826.0(6)	5217.4(11)	9759(2)	118.9(5)
N1	5114.4(6)	6602.9(8)	3474.0(18)	61.8(3)
N2	4166.6(8)	7500	4988(3)	62.4(4)
C1	5541.0(7)	6278.4(8)	5140(2)	56.4(3)
C2	5295.3(7)	6079.0(9)	7139(2)	57.6(3)
C3	5723.2(8)	5716.8(10)	8688(2)	66.3(4)
C4	6401.4(8)	5571.2(12)	8232(3)	77.6(4)
C5	6666.3(8)	5751.5(14)	6279(3)	86.3(5)
C6	6237.5(8)	6099.2(12)	4748(3)	74.0(4)
C7	5322.9(12)	7500	2380(3)	67.8(5)
C8	4374.0(8)	6627.2(10)	3814(2)	64.9(4)
C9	3430.7(11)	7500	5615(5)	93.6(8)
C10	3292.5(19)	8008(4)	7441(7)	101.2(12)
C11	2907.4(14)	7500	3873(6)	111.0(10)

La molécule principale du composé  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$  le cycle triazacyclohexane adopte une conformation chaise avec deux substituants 4-fluorophenyl, dans des positions diaxiales et l'isopropyle dans un arrangement équatorial (eaa) **Figure. IV.92** avec la répulsion diaxiale entre les groupes p-fluorophenyle est préféré à celle entre les doublets d'électrons. Cette conformation est similaire à celle du 1,3,5-triazacyclohexane asymétrique déjà publié comme 1,3-bis(o-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5- triazinane [53].



**Figure IV.92** Structure de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane

Les angles de torsion autour des liaisons N-C dans le cycle triazacyclohexane se situent entre  $55,7 (2)$ - $59,4 (18)^\circ$  pour 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5- triazacyclohexane (**71**), comparés avec  $55,9^\circ$  pour le cycle cyclohexane [**136**] et  $60^\circ$  pour la conformation en chaise idéale [**138**], Les longueurs de liaison du cycle N-C sont: 1.4488 (15)-1.4610 (17) avec une valeur moyenne de 1.4588 (19) et les longueurs de liaison N-C exocycliques sont: 1.4171(18)-1.479 (3), Les angles de  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$  sont quelque peu inférieurs à ceux de  $\text{N-CH}_2\text{-N}$ , les premiers se situent dans la plage  $108,63 (15)$ - $109,02(13)^\circ$  , tandis que  $\text{N-CH}_2\text{-N}$  est de :  $111.57(11)$ -  $112.94(15)^\circ$  . Les longueurs et les distances de liaisons sont représentées dans les tableaux (**Tab .IV.20 et IV.21**).

Tous les atomes d'azote possèdent une géométrie pyramidale qui est en bon accord avec les angles de liaison C-N-C de valeur moyenne  $109^\circ$ .

Concernant la géométrie du cycle phényle les distances des liaisons sont comprises entre 1.358 (2)-1.392(2) Å avec une valeur moyenne de 1.371(3) Å et les angles C-C-C sont entre  $118.47(15)$ - $122.02^\circ(15)$  moyen  $121.57^\circ(12)$ ; avec les plus petites valeurs de  $117.55^\circ (14)$  pour les angles liés directement avec les atomes N, C(9), C (1a), C(1). Ceci indique l'influence de l'effet stérique.

Pour le groupe isopropyle, les longueurs de liaisons C-C sont de 1.382(5)-1.505(4) et les angles entre C-C-C sont de 119.7(3).

**Tableau IV.20** Longueurs de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
F1	C4	1.363(2)	C1	C6	1.392(2)
N1	C1	1.4174(18)	C2	C3	1.381(2)
N1	C7	1.4610(15)	C3	C4	1.358(2)
N1	C8	1.4488(19)	C4	C5	1.371(3)
N2	C8 <sup>1</sup>	1.4588(17)	C5	C6	1.367(3)
N2	C8	1.4588(17)	C7	N1 <sup>1</sup>	1.4610(15)
N2	C9	1.479(3)	C9	C10	1.382(5)
C1	C2	1.3896(19)	C9	C11	1.505(4)

**Tableau IV.21** Angles de liaison pour 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (71)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C7	117.24(13)	F1	C4	C5	119.32(15)
C1	N1	C8	118.02(11)	C3	C4	F1	118.64(17)
C8	N1	C7	109.02(13)	C3	C4	C5	122.02(15)
C8 <sup>1</sup>	N2	C8	108.63(15)	C6	C5	C4	119.11(14)
C8 <sup>1</sup>	N2	C9	113.84(10)	C5	C6	C1	121.26(15)
C8	N2	C9	113.84(10)	N1 <sup>1</sup>	C7	N1	112.94(15)

C2	C1	N1	123.51(12)	N1	C8	N2	111.57(11)
C2	C1	C6	117.55(14)	N2	C9	C11	116.6(2)
C6	C1	N1	118.86(13)	C10	C9	N2	114.5(2)
C3	C2	C1	121.57(12)	C10	C9	C11	119.7(3)
C4	C3	C2	118.47(15)				

#### IV.6 Comparaison des paramètres structuraux de (73) et (71)

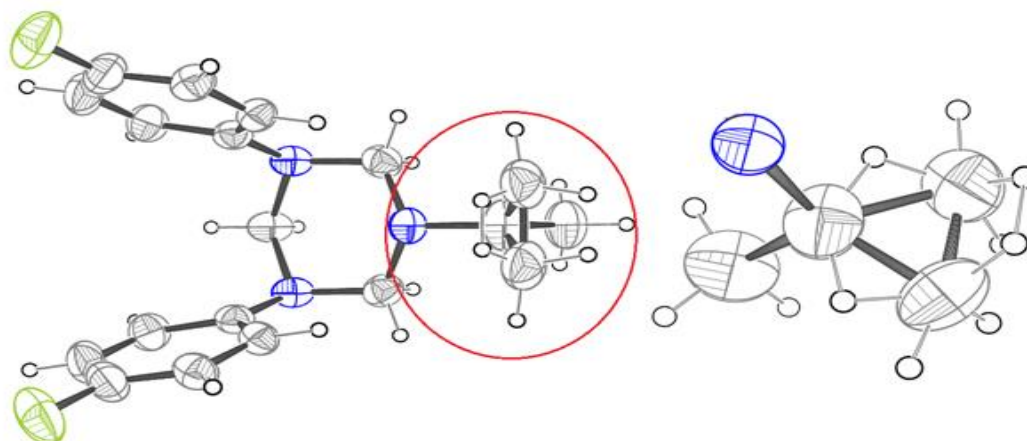
Les deux triazacyclohexanes (73) et (71) adoptent la conformation chaise avec une orientation diaxiale-équatoriale (aae), généralement observée dans la plupart des aryl-substitués et tous les mono-fluorophényl-substitués triazacyclohexane dans l'état solide [16].

Les composés triazacyclohexanes (73) et (71) de type  $Ar_2R_1TAC$  montrent une grande ressemblance dans leurs paramètres structuraux avec des différences en longueurs de liaison ainsi aux angles du groupe alkyle isopropyle, ce dernier présente un désordre conformationnel du groupement méthyle autour du plan de symétrie (figure IV.93). (Tableau IV.22).

**Tableau IV.22** Comparaison des paramètres structuraux de (73) et (71).

Paramètres structuraux	(73)	(71)
Le cycle TAC		
Angle de torsion C-N	54.3-59.3°	55.7-59.4°
Distances $CH_2-N-CH_2$	1.4549-1.4636Å	1.4488-1.4610Å
Angle de liaison $CH_2-N-CH_2$	108.85-109.62°	108.6-109.02°
Angle de $N-CH_2-N$	111.62-112.91°	111.62-112.94°
exocycle		
Liaison N-C	1.4160-1.468Å	1.4171-1.479Å
Le groupe aromatique		
Liaison C-C	1.3844-1.3955Å	1.358-1.392Å
Angle C-C-C	118.97-121.97°	118.47-122.02°
Le groupe alkyle		

Liaison C-C	1.498-1.527Å	1.383-1.505Å
Angles C-C-C	112.8-113.5°	119.7°



**Figure IV.93** Vu de l'ortepe de la molécule 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**) montrant le désordre structurel.

#### IV.7 Conclusion

Les réactions de condensation direct d'amines primaires avec le formaldéhyde, en présence d'hydroxyde de potassium, permet de synthétiser des ligands hétérocycliques en une seule étape dans des conditions bien déterminées.

La réaction du mélange d'alkylamines et de fluoroaniline dans le rapport 1 : 2 et 2 :1 avec trois équivalents de formaldéhyde donne un mélange composés de différents pourcentages avec toujours le composé  $R_1(\text{Fph})_2\text{TAC}$  comme produit majoritaire [16]. Ce resultat est mis en évidence par les méthodes spectrométriques comme suit :

Les spectres **IR** des ligands triazacyclohexanes ont permis de les caractériser en identifiant les principales liaisons existantes dans les composés.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en solution dans le  $\text{CDCl}_3$ , ont permis d'identifier clairement les ligands TACs sont de type  $R_1\text{Ar}_2\text{TAC}$ , tandis que l'analyse par RMN des composés (**74**) et (**76**) qui sont un mélange de deux alkylamines et un équivalent d'arylamine montre que le produit obtenu est de type  $R_1\text{Ar}_2\text{TAC}$  comme produit majoritaire.

L'analyse élémentaire des composés (73) et (71) a montré que les formules obtenues correspondent bien aux produits attendus, tandis que l'analyse élémentaire du composé (74) a confirmé qu'il s'agit de la fraction  $R_1Ar_2TAC$ .

La spectrométrie MS/ESI a confirmé les résultats de l'analyse élémentaire et par conséquent le composé (74) donne toujours le produit majoritaire de type  $R_1Ar_2TAC$ .

La diffraction des RX des molécules (73) et (71) montre que les structures ont une conformation chaise avec une orientation diaxiale des groupements aryles (Fph) et équatoriale du groupement alkyles (Bu et *i*Pr) semblable à celle du composé (*p*-Fph)<sub>3</sub>TAC décrit dans la littérature.

Ces ligands hétérocycliques se trouvant donc fonctionnalisés par une fonction amine font de ces molécules, des ligands capables de complexer les métaux tels que le cuivre et le fer.

#### IV.4 Synthèse des complexes des ligands triazacyclohexanes

##### IV4.1 Introduction

La chimie des complexes a fait l'objet de nombreuses recherches au cours de ces dernières années. Parmi elles, certaines concernent la complexation des ions métalliques par des molécules organiques. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types telles que les hétérocycles ayant des sites de coordination variés, et ceux possédant des atomes d'azote forment un groupe de composés de très grande importance. De plus, les complexes métalliques des ligands de sites donneurs comme l'azote ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés physicochimiques [141]. Il est bien connu que l'atome d'azote joue un rôle primordial dans la coordination des métaux aux sites actifs de nombreux composés hétérocycliques. En effet, de nombreuses recherches sont concentrées vers ces complexes avec des métaux de transition [142]. A cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude de la formation des complexes de métaux de transition avec quatre ligands hétérocycliques choisis sur la base de leurs structures comportant des groupes alkyles.

Notre premier objectif fixé est d'apporter des informations nécessaires quant aux structures des complexes isolés. Différentes méthodes sont utilisées à cette fin: spectroscopiques tel que l'IR, la spectroscopie de masse MS/ESI, l'UV-visible, et quelques propriétés physiques tel que le point de fusion.

Notre étude a été entreprise sur les métaux de transition telle que le cuivre (II) et le fer (III).

## IV.4.2 Complexes de cuivre

### IV.4.2.1 Introduction

La chimie de coordination des complexes de cuivre (II) avec des ligands en particulier avec les ligands hétérocycliques, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses applications diverses. Des complexes du cuivre (II) ont été préparés et caractérisés ces dernières années en raison de l'importance de leurs propriétés catalytiques, magnétiques, ainsi qu'en biologie [141].

Dans cette partie, nous présentons la synthèse et la caractérisation des complexes de cuivre avec les ligands TACs comportant des groupes alkyles de type  $R_3TAC$ .

### IV.4.2.2 Caractérisation des complexes de cuivre (II)

Généralement la synthèse des complexes de cuivre avec les  $R_3TAC$  se fait selon le schéma suivant :

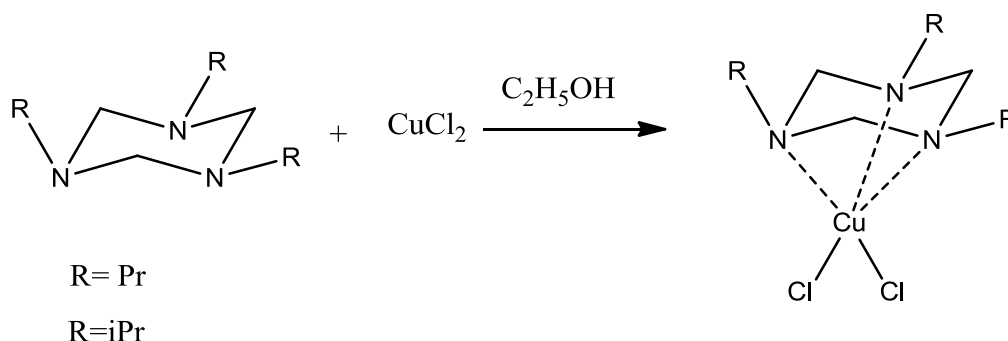


Schéma IV.47 Complexes de cuivre (II) préparé [17]

#### 1. Propriétés physiques

Les complexes ont été isolés à l'état de poudre, Nous n'avons pas réussi à établir les structures cristallographiques des complexes malgré que nous ayons réussi à obtenir des monocristaux pour tous les complexes car ils sont instables à l'air libre et à température ambiante. Leur couleur est généralement verte. Ils sont insolubles dans l'eau, moyennement

solubles dans l'éthanol, le méthanol et le chloroforme, leur température de fusion est supérieure à 160°C.

- ❖ Le point de fusion des complexes synthétisés de cuivre (II) est relativement élevé entre 162-182 °C.
- ❖ Le rendement des complexes est bas 42 % -57 %.

**Tableau IV.23** Point de fusion et Rendement des complexes de cuivre synthétisés

	Formules chimiques	Masses molaires	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	couleur
$[(Pr_3TAC)CuCl_2]$ (85)	$C_{12}H_{27}N_3CuCl_2$	<b>346.09</b>	182	57.14	verte
$[(iPr_3TAC)CuCl_2]$ (86)	$C_{12}H_{27}N_3CuCl_2$	<b>346.09</b>	162	42.28	verte

## 2. L'analyse par spectroscopie FT/IR

L'analyse des spectres FT/IR a été effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants, afin de déterminer les changements qui ont eu lieu après complexation et identifier les atomes donneurs impliqués dans la coordination. Les principales bandes FT/IR sont regroupées dans le **tableau IV.24**. Les spectres FT/IR des deux complexes de cuivre sont représentés sur **les figures IV. (94-95)**.

Le spectre FT/IR des  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  (85) et  $[(iPr_3TAC)CuCl_2]$  (86) donnent les absorbances suivantes:

$\nu = 2964.05, 2935.13, 2875.34 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique  $\nu_s(CH_2, CH_3)$ ,  $\nu_a(CH_2, CH_3)$  ( $CH_2, CH_3$ , alkyle).

$\nu = 1492.63- 1456.63 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la Vibration de déformation  $\delta_s(CH_2)$  ( $CH_2$ , alkyle)

$\nu = 1321 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta_s(CH_3)$  ( $CH_3$ , alkyle)

$\nu = 1251-1263 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la fonction C-N

$\nu = 447- 480 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta(Cu-N)$ .

Tableau IV. 24 L'analyse par FT/IR des Complexes [(R<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>]

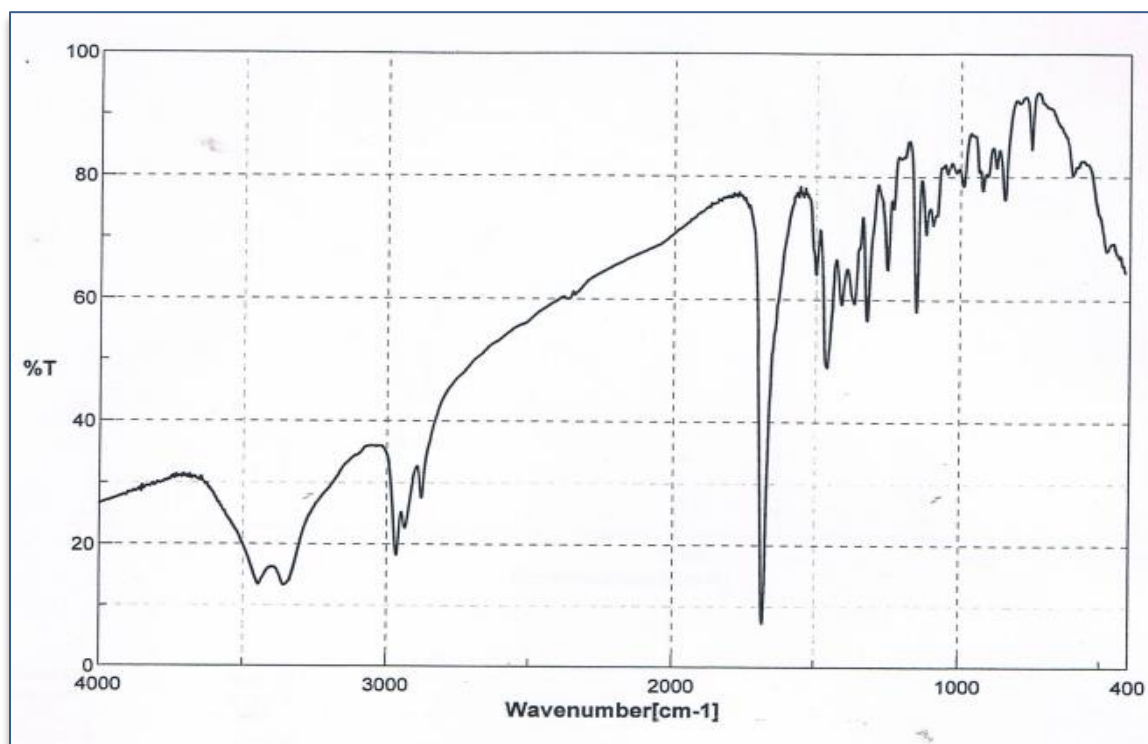
Ligands et complexes	(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	C-N	Cu-N
(Pr) <sub>3</sub> TAC	2961.23-2870.49	1282.14	
[(Pr) <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]( <b>85</b> )	2964.05-2875.34 1492.63	1263.49	474.403
(iPr) <sub>3</sub> TAC	2962.13-2871.49	1272.79	
[(iPr) <sub>3</sub> TAC)CuCl <sub>2</sub> ]( <b>86</b> )	2964.05-2875.34 1492.63	1251.58	480.188

La coordination de l'ion métallique avec le ligand suppose l'apparition de nouvelles bandes de vibration ainsi le déplacement de quelques bandes sur le spectre FT/IR des complexes correspondants.

- L'examen des figures des complexes permet également de constater que les vibrations d'élongation C-N, subissent des abaissements de fréquences ce qui montre la coordination du ligand à l'ion métallique [143] ce qui est en faveur des interactions Métal-Ligand à travers les atomes d'azotes [144, 145]. En effet les bandes de vibration d'élongation attribuées à C-N sont observées à 1282-1272 cm<sup>-1</sup> dans les spectres IR des ligands subissent un déplacement allant de à 11-19 cm<sup>-1</sup> après la coordination.
- De nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1677 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du complexe, caractérisant la coordination du ligand à l'ion métallique [143].
- Les atomes d'azote des ligands sont engagés dans la liaison avec le métal central et ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles vibrations vers les faibles énergies dans le domaine 600 et 400 cm<sup>-1</sup> dues à la formation de liaison métal-ligand [146, 147]. Dans les spectres des complexes, de nouvelles bandes de faibles intensités sont

apparues à 477- 480  $\text{cm}^{-1}$  prouvant ainsi la coordination des ligands aux métaux centraux.

- Des bandes de faibles intensités localisées entre 3000 et 2700  $\text{cm}^{-1}$ , sont assignées aux vibrations d'élongations des liaisons C-H des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , dans les complexes, elles restent pratiquement inchangées par rapport à celles dans les spectres des ligands seuls.
- Les résultats de la spectrométrie FT/IR ont permis d'établir un classement des ligands. Les bandes de vibrations de la liaison (C-N) apparaissent vers les faibles nombres d'ondes en suivant l'ordre de liaison suivant :  $\text{Pr}_3\text{TAC} > \text{iPr}_3\text{TAC}$  [141].
- Pour les complexes de cuivre le classement selon la stabilité a été fait en étudiant l'effet de la complexation sur la vibration de la liaison (C-N):  $[(\text{iPr}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2] > [(\text{Pr}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2]$  [141].



**Figure IV.94** Spectre FT/IR des complexes de cuivre  $[(\text{Pr}_3\text{TAC})\text{CuCl}_2]$

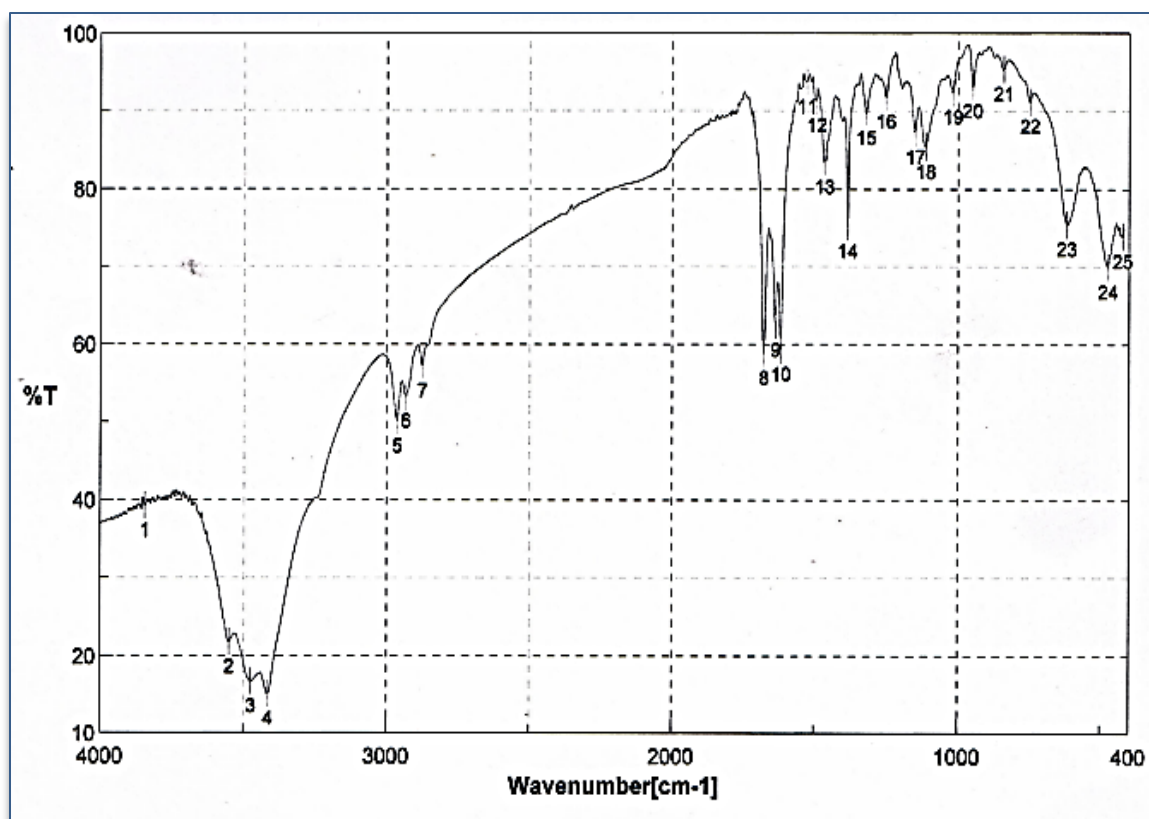


Figure IV.95 Spectre FT/IR des complexes de cuivre [(iPr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>]

### 3. Analyse par spectrométrie électronique d'absorption (UV-Visible)

La spectroscopie UV-Visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion Cu (II) dans les complexes.

Les bandes d'absorption UV-Visible affectées aux ligands sont observées dans le spectre du complexe de cuivre correspondant, se sont déplacées de 4 nm vers les grandes longueurs d'ondes pour le complexe de cuivre. Ceci montre l'engagement du ligand dans la formation des complexes [141].

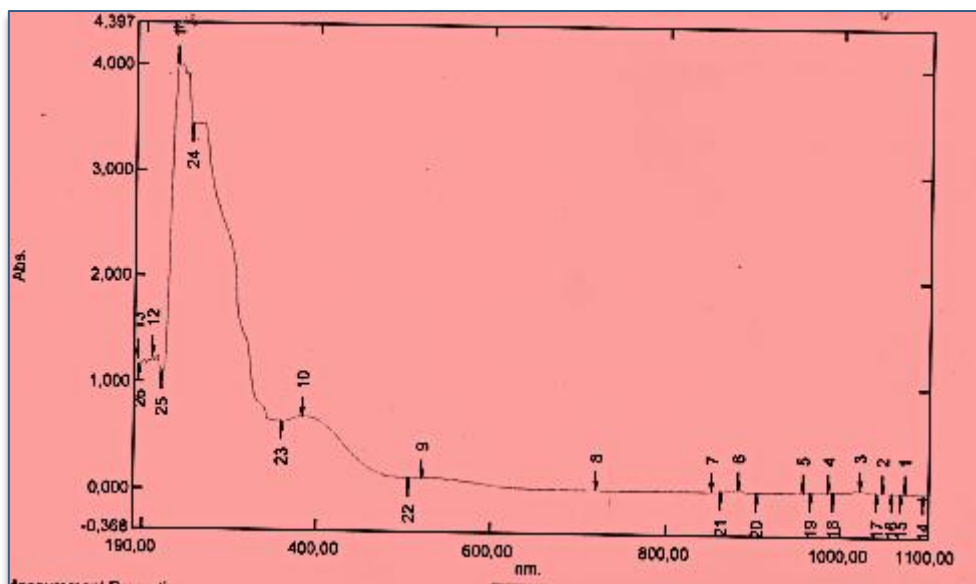
- La bande caractéristique de la transition  $n \rightarrow \sigma^*$  est signalée dans l'ultraviolet à 248 nm dans le ligand (Pr)<sub>3</sub>TAC (**83**), or dans le spectre du complexe [(Pr)<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>] (**85**), elle se trouve déplacée vers les plus hautes longueurs d'onde de 4 nm. Cela confirme la présence du ligand dans le complexe [148].

- Un épaulement apparaît aux alentours de 382 nm correspondant à un transfert de charge ligand-métal qui apparaît dans le domaine entre 350-500 nm qui est attribuée probablement à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal pour le complexe  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  (**85**), prouvant la liaison du ligand au métal central et la liaison entre le métal et ligand est de type covalente [**149**].
- Dans le domaine du visible, Le spectre du complexe  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  fait apparaître un épaulement autour de 520 nm est attribué à la transition d-d pour  $(Pr)_3TACCuCl_2$  est assigné à la transition  $T_{2g} \rightarrow E_g$  caractérisant une géométrie octaédrique autour de l'ion Cu (II) [**150**].

Le spectre électronique du complexe de Cu (II) a été enregistré dans le chloroforme, (**Figure IV.96**) et les résultats sont regroupés dans le **Tableau IV.25** ci-dessous.

**Tableau IV.25** Bandes principales des spectres électronique du complexe de cuivre (II)  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$ (**85**) et son ligand.

	La bande $\lambda_{max}$ (nm)	La transition
$(Pr)_3TAC$ ( <b>83</b> )	248	$n \rightarrow \sigma^*$
$[(Pr_3TAC)CuCl_2]$ ( <b>85</b> )	252	$n \rightarrow \sigma^*$
	382	$L \rightarrow M$
	520	d-d



**Figure IV.96** Spectre électronique du complexe  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  dans le  $CHCl_3$ .

#### 4. Caractérisation des complexes par spectrométrie de masse MS/ESI

Une analyse par spectrométrie de masse **MS/ESI** a été effectuée pour les complexes  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  (**85**) et  $[(iPr_3TAC)CuCl_2]$  (**86**) afin de confirmer la structure des complexes de cuivre (II) isolés à l'état de poudre. Les **Figures IV.97-98** représentent les spectres de masse obtenus pour chaque complexe.

- Le spectre de masse du complexe  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  (**85**) montre un pic de base correspondant à une valeur de  $m/z$  égale à : 212.2 ; cette valeur correspond à une molécule de ligand  $Pr_3TAC$ , pour le pic moléculaire de ce complexe correspond à une valeur de  $m/z$  égale à 309.5 ; cette valeur correspond à un ion de  $Cu(II)$  lié à une molécule de ligand et une molécule de chlore, cette valeur ne correspond pas à la masse théorique à cause de l'instabilité du complexe  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  (**85**).
- Pour le complexe  $[(iPr_3TAC)CuCl_2]$  (**86**) montre un pic d'un fragment correspondant à une valeur de  $m/z$  égale à : 212.2 ; cette valeur correspond à une molécule de ligand  $iPr_3TAC$ , pour le pic moléculaire de ce complexe correspond à une valeur de  $m/z$  égale à 346.6 ; cette valeur correspond à un ion de  $Cu(II)$  lié à une molécule de ligand et deux molécules de chlore, cette valeur correspond à la masse théorique du

complexe mais toujours avec la présence d'impuretés dans le complexe et l'instabilité de ce dernier.

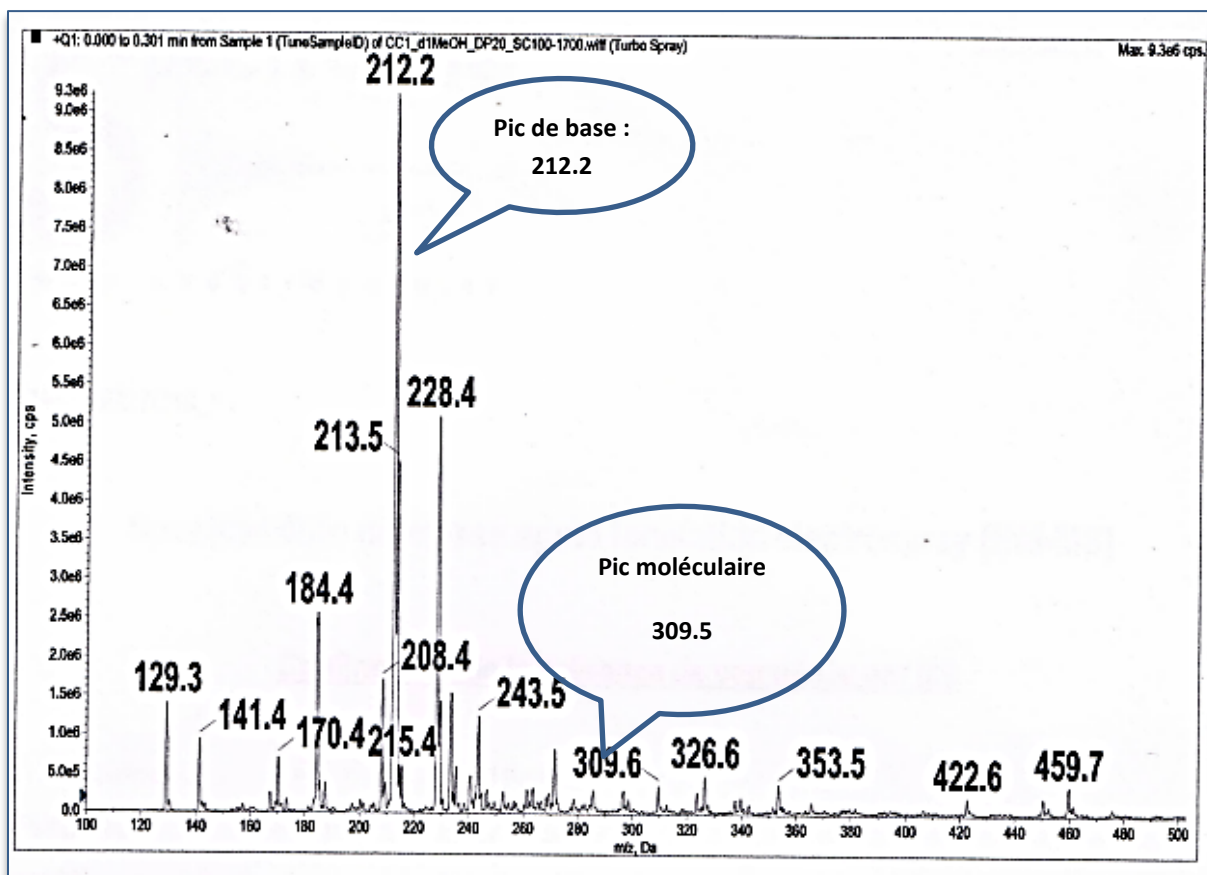


Figure IV.97 Spectre de masse du complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>]

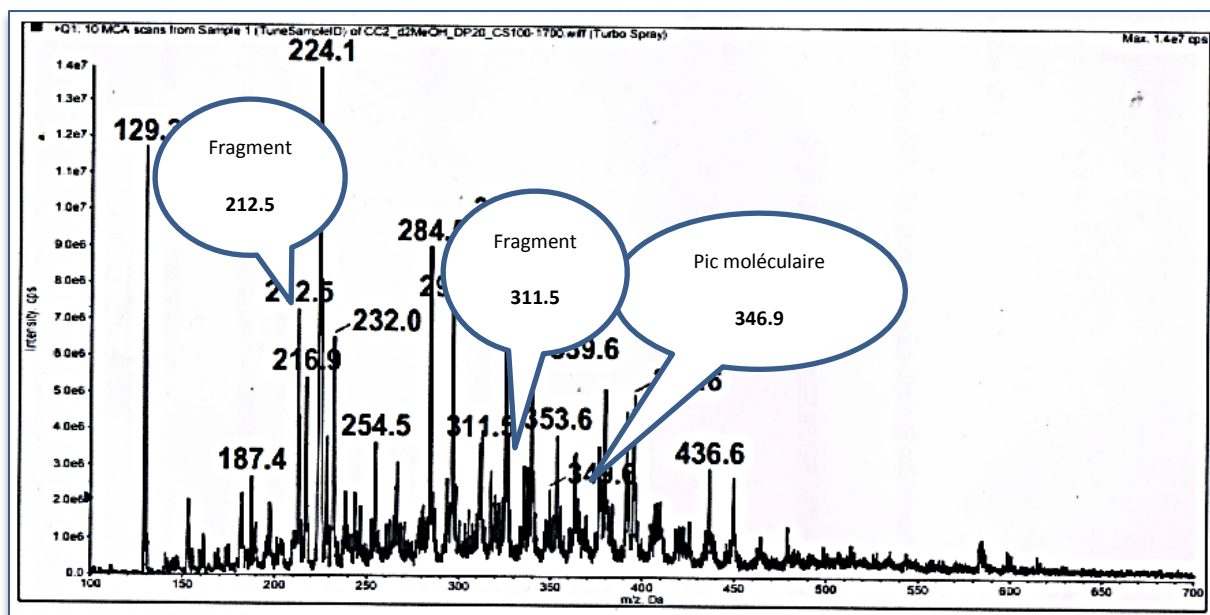


Figure IV.98 Spectre de masse du complexe [(iPr<sub>3</sub>TAC)CuCl<sub>2</sub>]

#### IV.4.3 Complexes de fer

##### IV.4.3.1 Introduction

Les complexes métalliques notamment à base de fer ont suscité un grand intérêt en tant que composés potentiellement bioactifs [8-10].

Dans cette partie, nous présentons la synthèse et la caractérisation des complexes de fer avec les ligands TACs comportant des groupes alkyles de type R<sub>3</sub>TAC.

##### IV.4.3.2 Caractérisation des complexes de Fer (III)

Généralement la synthèse des complexes de Fer avec les R<sub>3</sub>TAC se fait selon le schéma suivant :

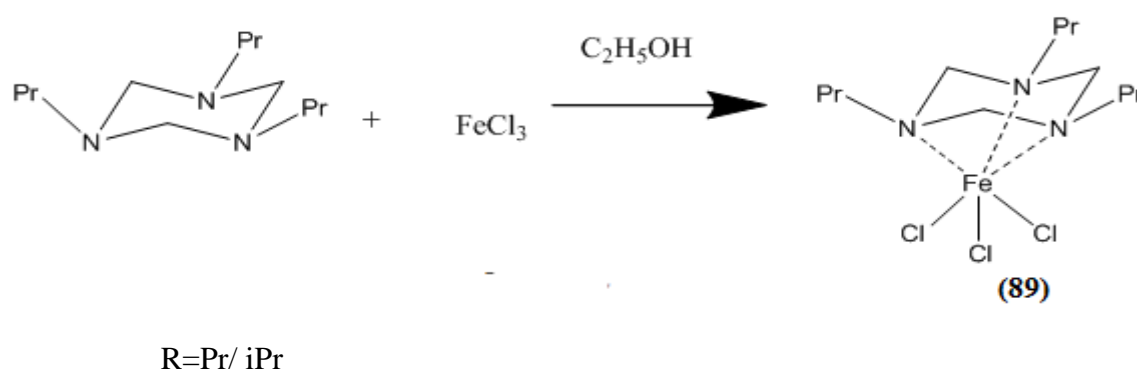


Schéma IV.48 Complexes de Fer (III) préparé [17]

### 1. Propriétés physiques

Les complexes ont été isolés à l'état de poudre, Nous n'avons pas réussi à établir les structures cristallographiques des complexes malgré que nous avons réussi à obtenir des monocristaux pour tous les complexes car ils sont instables à l'air libre et à température ambiante. Leur couleur est généralement marron. Ils sont solubles dans l'eau, moyennement solubles dans l'éthanol, leur température de fusion est supérieure à 190°C.

- ❖ Le point de fusion des complexes synthétisés de Fer (III) est relativement élevé est de 195-228 °C.
- ❖ Le rendement des complexes est relativement élevé 46 % - 67 %.

Tableau IV.26 Point de fusion et Rendement des complexes de fer synthétisés.

	Formules chimiques	Masses molaires	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	couleur
[(Pr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	374.06	195	67.64	Jaune
[(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	374.06	228	46.80	jaune

## 2. L'analyse par spectroscopie FT/IR

L'analyse des spectres FT/IR a été effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants, afin de déterminer les changements qui ont eu lieu après complexation et identifier les atomes donneurs impliqués dans la coordination. Le spectre FT/IR des  $[(Pr_3TAC)FeCl_3]$  (**87**) et  $[(iPr_3TAC)FeCl_3]$  (**88**) donnent les absorbances suivantes:

$\nu = 2900-2800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique  $\nu_s(CH_2, CH_3)$ ,  $\nu_a(CH_2, CH_3)$  ( $CH_2, CH_3$ , alkyle).

$\nu = 1490-1450\text{ cm}^{-1}$  correspond à la Vibration de déformation  $\delta_s(CH_2)$  ( $CH_2$ , alkyle)

$\nu = 1320\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta_s(CH_3)$  ( $CH_3$ , alkyle)

$\nu = 1280-1270\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la fonction C-N

$\nu = 540\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation  $\delta(Fe-N)$ .

Une large bande apparaît dans les spectres dans le domaine  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$  est assigné à la vibration du groupement OH.

Les principales bandes FT/IR sont regroupées dans le **tableau IV.27** Les spectres FT/IR des deux complexes de fer sont représentés sur **les figures IV. (99-100)**.

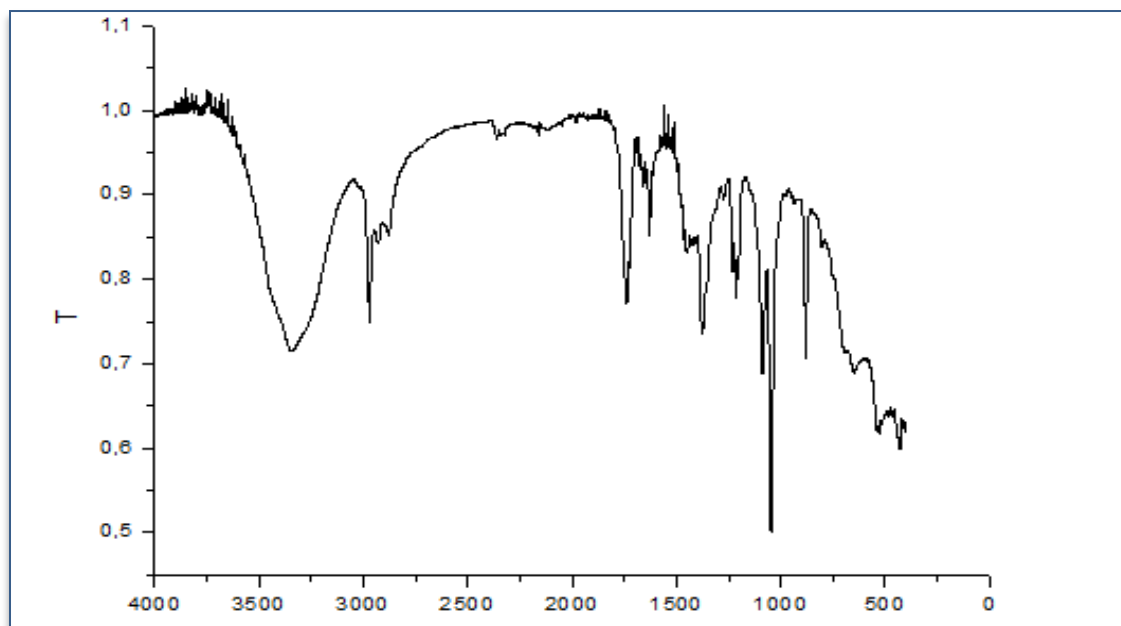
**Tableau IV.27** L'analyse par FT/IR des Complexes  $[R_3TACFeCl_3]$

Ligands et complexes	$(CH_2, CH_3)$	C-N	Fe-N
$(Pr)_3TAC$	2961.23-2870.49	1282.14	
$[(Pr_3TAC)FeCl_3]$	2960-2800 1490-1450	1260	540
$(iPr)_3TAC$	2962.13-2871.49	1272.79	

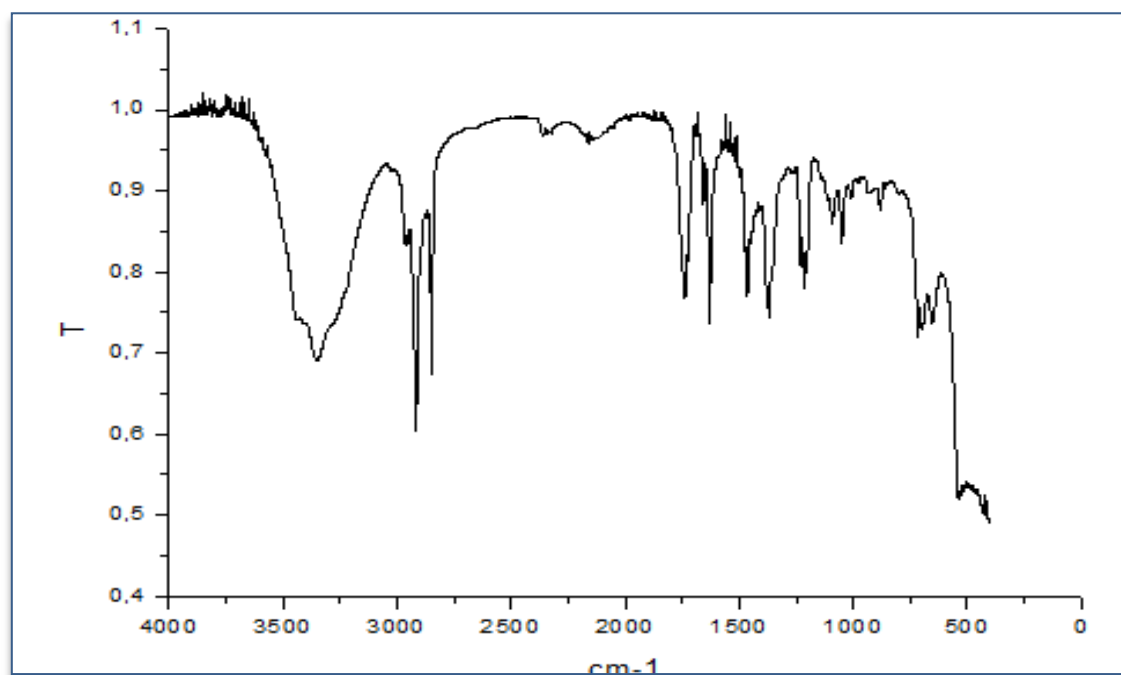
[(iPr <sub>3</sub> TAC)FeCl <sub>3</sub> ]	2960-2800	1250	540
	1490-1450		

Après analyse et étude comparative des spectres infrarouges des ligands avec ceux de leurs complexes, on a pu constater que :

- Dans le complexe de Fer (III), la bande à 3421 cm<sup>-1</sup> exprime la présence d'eau dans le réseau cristallin du complexe, il faut noter que les complexes sont des structures hygroscopiques. Selon la littérature, cette bande est pratiquement observable dans tous les composés de cette classe [151].
- L'abaissement des valeurs de fréquence des vibrations d'élongation du groupe C-N sur le spectre IR du complexe [(Pr<sub>3</sub>TA)CFeCl<sub>3</sub>](87) avec une moyenne de 22 cm<sup>-1</sup> par rapport au spectre du ligand libre Pr<sub>3</sub>TAC (83) (Tableau IV.27) et sur le spectre IR du complexe [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (88) avec une moyenne de 22 cm<sup>-1</sup> par rapport au spectre du ligand libre iPr<sub>3</sub>TAC (84) (Tableau IV.27) traduit l'intervention de cette fonction dans la complexation [143].
- Les atomes d'azote des ligands sont engagés dans la liaison avec le métal central et ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles vibrations vers les faibles énergies dans le domaine 600 et 400 cm<sup>-1</sup> dues à la formation de liaison métal-ligand M-N [144,145]. Dans les spectres des complexes (85) et (86), de nouvelles bandes de faibles intensités sont apparues à 540 cm<sup>-1</sup> prouvant ainsi la coordination des ligands aux métaux centraux [152].
- Des bandes de faibles intensités localisées entre 3000 et 2700 cm<sup>-1</sup>, sont assignées aux vibrations d'élongations des liaisons C-H des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>, dans les complexes, elles restent pratiquement inchangées par rapport à celles dans les spectres des ligands seuls.
- Pour les complexes de fer, l'ordre de la stabilité est comme suit : [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] > [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] [141].



**Figure IV.99** Spectre FT/IR du complexe de fer  $[(Pr_3TA)CFeCl_3]$



**Figure IV.100** Spectre FT/IR du complexe de fer  $[(iPr_3TAC)FeCl_3]$

### 3. Analyse par spectrométrie électronique d'absorption (UV-Visible)

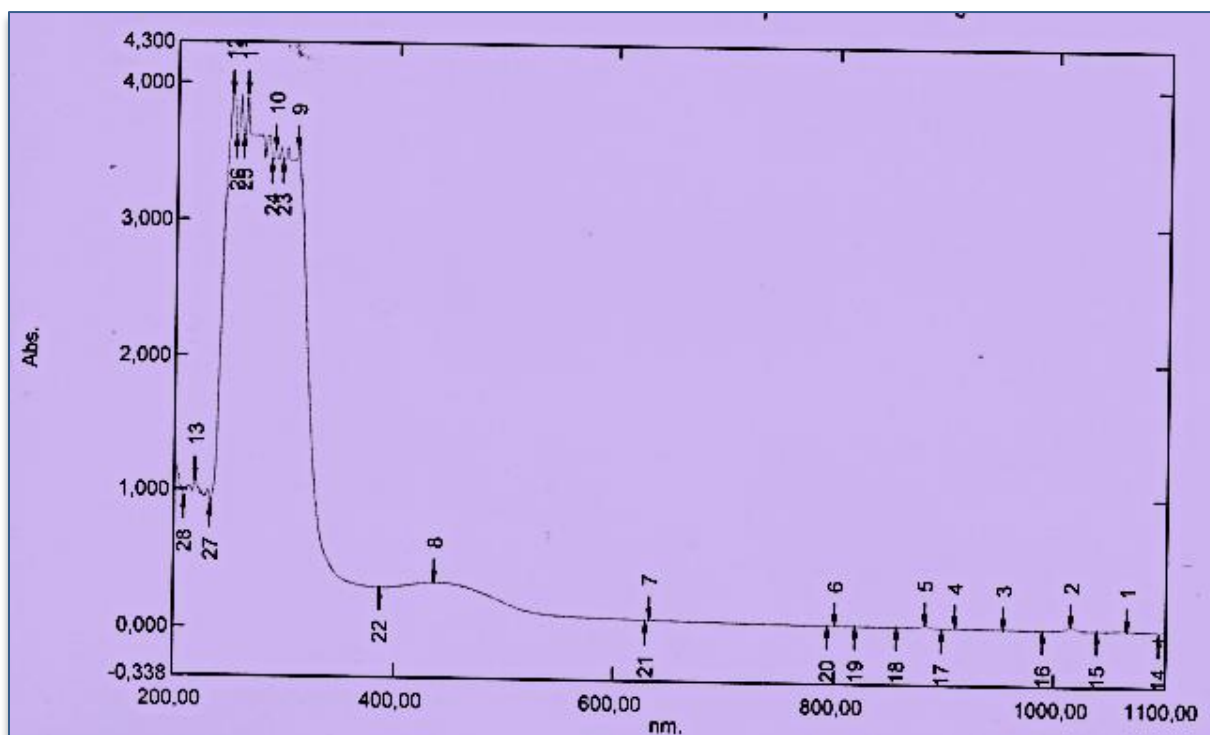
Les bandes d'absorption UV-Visible affectées aux ligands sont observées dans le spectre des complexes de fer correspondant se sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes pour les complexes de fer. Ceci montre l'engagement du ligand dans la formation des complexes [141].

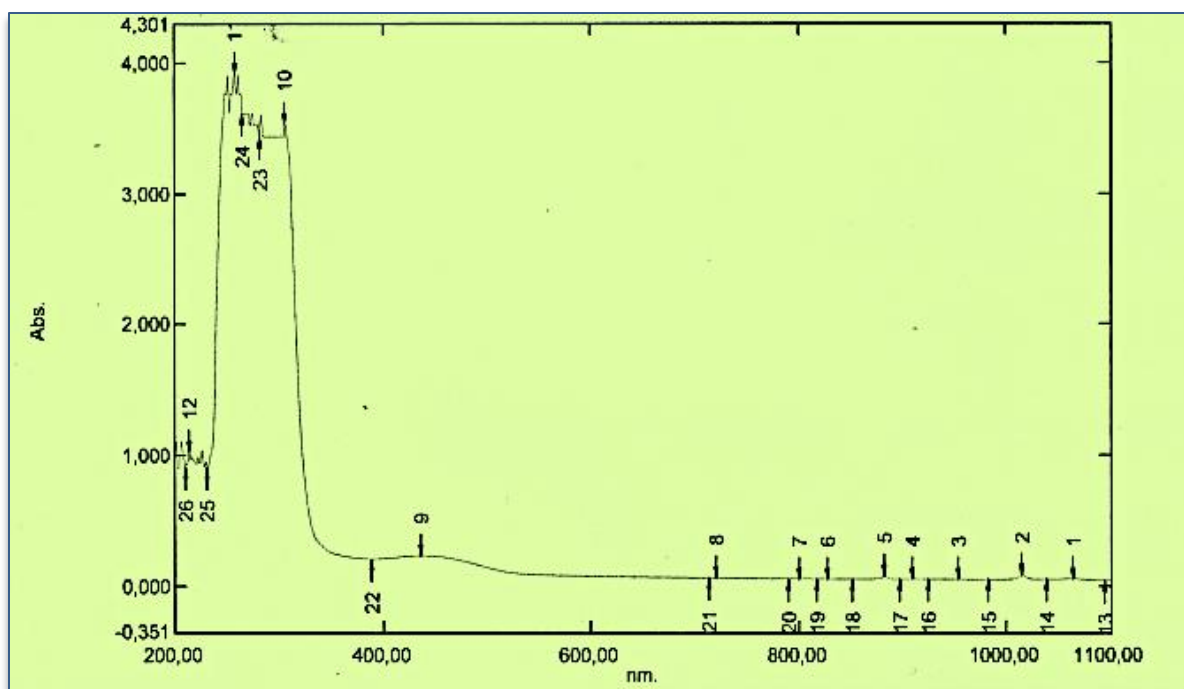
- La bande caractéristique de la transition  $n \rightarrow \sigma^*$  est signalée dans l'ultraviolet à 248 et 231 nm dans les ligands  $(Pr)_3TAC$  (**83**) et  $(iPr)_3TAC$  (**84**) respectivement, or dans les spectres des complexes  $[(Pr)_3TAC]FeCl_3$  (**87**) et  $[(iPr)_3TAC]FeCl_3$  (**88**), elle se trouve déplacée vers les plus hautes longueurs d'onde de 15 à 27 nm. Cela confirme la présence du ligand dans le complexe [148].
- Un épaulement apparaît aux alentours de 437 nm correspondant à un transfert de charge ligand-métal qui apparaît dans le domaine entre 350-500 nm qui est attribuée probablement à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal pour le complexe  $[(Pr)_3TAC]FeCl_3$  (**87**) ainsi que pour  $[(iPr)_3TAC]FeCl_3$  (**88**), prouvant la liaison du ligand au métal central et la liaison entre le métal et le ligand est de type covalente [149].
- Dans le domaine du visible, Les spectres des complexes  $[(Pr)_3TAC]FeCl_3$  (**87**) et  $[(iPr)_3TAC]FeCl_3$  (**88**) font apparaître un épaulement autour de 632 et 720 nm qui est attribué à la transition d-d qui est assigné à la transition  $T_{2g} \rightarrow E_g$  pour  $[(Pr)_3TAC]FeCl_3$  (**87**) et  $[(iPr)_3TAC]FeCl_3$  (**88**) respectivement, caractérisant une géométrie octaédrique autour de l'ion Fe (III) [150].

Les spectres électroniques des complexes de Fe (III) ont été enregistrés dans le chloroforme, (Figure IV.101-102) et les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.28 ci-dessous.

Tableau IV.28 Bandes principales des spectres électronique des complexes de Fe (III)

	La bande $\lambda_{\max}$ (nm)	La transition
(Pr) <sub>3</sub> TAC ( <b>83</b> )	248	n $\rightarrow$ $\sigma^*$
[(Pr) <sub>3</sub> TAC]FeCl <sub>3</sub> ( <b>87</b> )	263	n $\rightarrow$ $\sigma^*$
	437	L $\rightarrow$ M
	632	d-d
(iPr) <sub>3</sub> TAC ( <b>86</b> )	231	n $\rightarrow$ $\sigma^*$
[(iPr) <sub>3</sub> TAC]CFeCl <sub>3</sub> ( <b>88</b> )	258	n $\rightarrow$ $\sigma^*$
	437	L $\rightarrow$ M
	720	d-d

Figures IV.101 Spectre électronique des complexes de fer [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>](**87**).



Figures IV.102 Spectre électronique des complexes de fer [(iPr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>](88).

#### 4. Caractérisation des complexes par spectrométrie de masse MS/ESI

Une analyse par spectrométrie de masse **MS/ESI** a été effectuée pour le complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (**87**) afin de confirmer la structure du complexe de fer (III) isolés à l'état de poudre. La **Figure IV.103** représente le spectre de masse obtenu pour le complexe de fer.

Le spectre de masse du complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (**87**) montre un pic de base correspondant à une valeur de m/z égale à : 303.5 ; cette valeur correspond à un ion de Fe(III) lié à une molécule de ligand et une molécule de chlore, cette valeur ne correspond pas à la masse théorique à cause de l'instabilité du complexe [(Pr<sub>3</sub>TAC)FeCl<sub>3</sub>] (**88**).

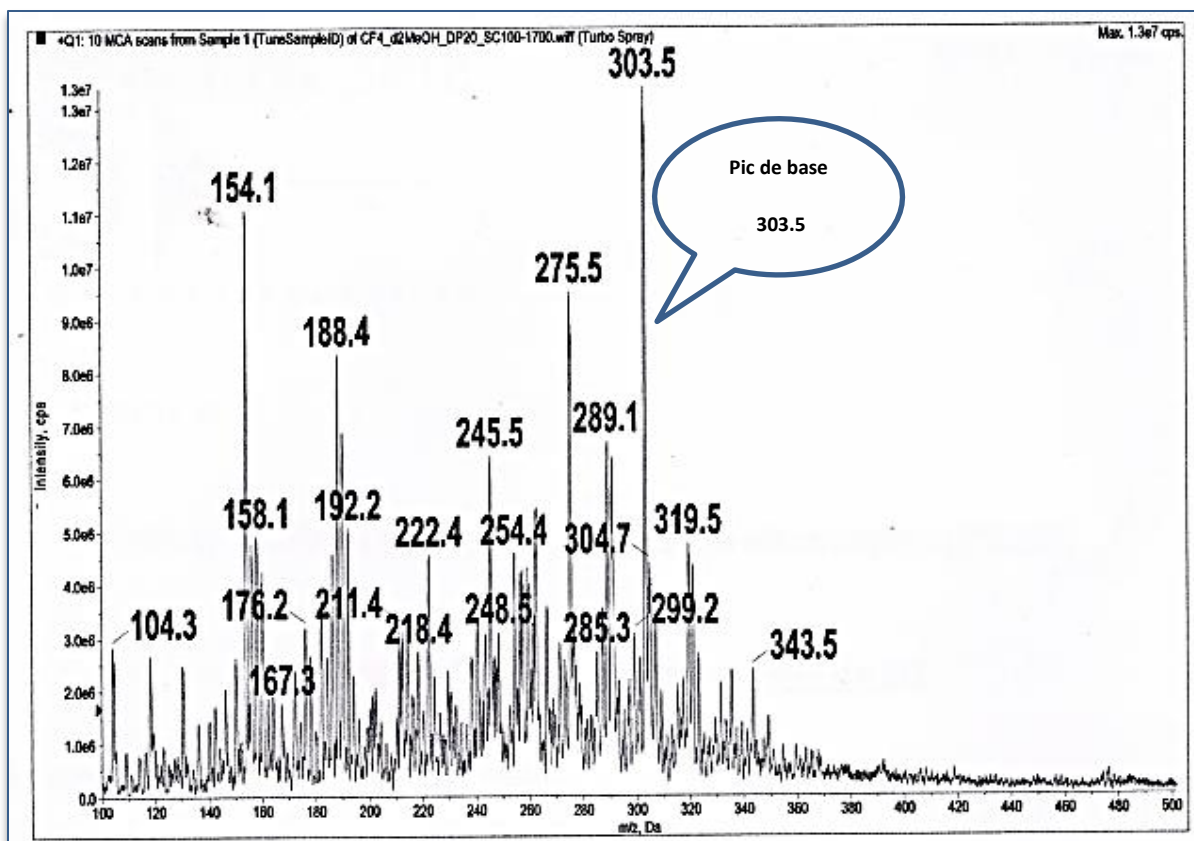


Figure IV.103 Spectre de masse du complexe  $[(Pr_3TAC)FeCl_3]$  (87)

#### IV.5 Schémas structuraux proposés

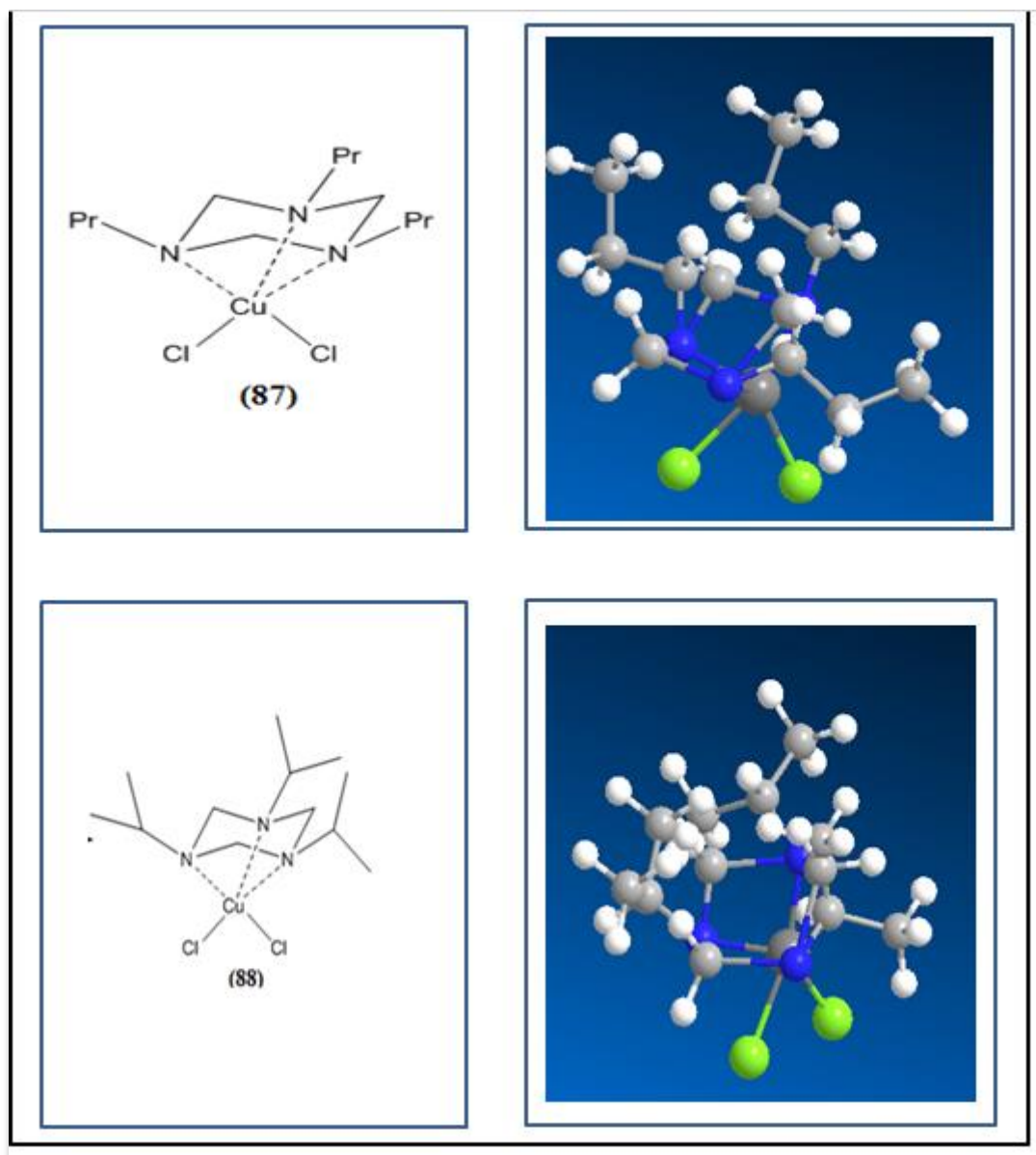
L'ensemble des données analytiques et les résultats spectrométriques révèlent que les deux premiers complexes de Cuivre (II) synthétisés  $[(Pr_3TAC)CuCl_2]$  et  $[(iPr_3TAC)CuCl_2]$  ont une géométrie octaédrique dans les deux cas ou le rapport métal/ligand égal à 1/1. Les ligands se sont liés de manière tridentée à travers l'atome d'azote. La sphère de coordination est complétée par deux atomes de chlore.

Cependant, il apparaît pour les deux autres complexes de  $[(Pr_3TAC)FeCl_3]$  et

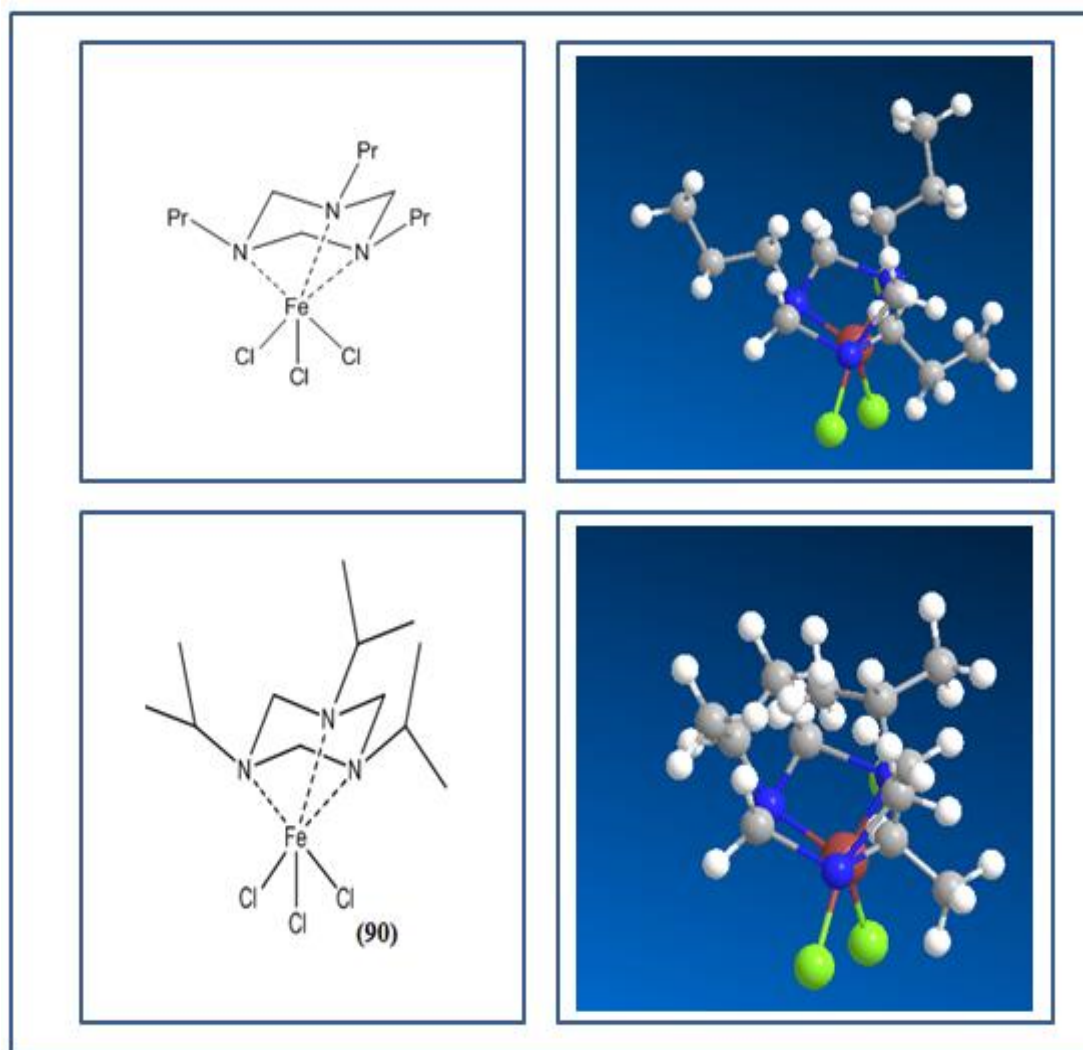
$[(iPr_3TAC)FeCl_3]$ , Le ligands est lié d'une manière tridentée de à travers l'atome d'azote.

La sphère de coordination est complétée par trois atomes liés par trois atomes de chlore.

Sur la base de ces résultats, nous avons proposé des schémas structuraux pour ces quatre complexes ainsi que leur vue 3D (figures IV.104 -105).



**Figure IV.104** Schémas structuraux proposés pour les deux complexes de cuivre.



**Figure IV.105** Schémas structuraux proposés pour les deux complexes de fer

#### IV.6 Conclusion

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes de type  $Ar_3TAC$  avec le Cr (III) et le Cu (II) s'avère difficile selon la littérature [16]. Alors notre choix s'est orienté vers les ligands alkyles symétriques. Les réactions de ces ligands 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes avec le cuivre (II) ont donné des complexes de coordination en  $\eta^3$  octaédrique, semblable à ceux illustré dans la littérature [93].

Les réactions de 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes avec le fer (III) ont donné aussi des complexes de coordination en  $\eta^3$  octaédrique.

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie FT/IR, spectroscopie UV-Visible et spectrométrie de masse MS/ESI.

**Chapitre V**

**Etude**

**Théoriques**

## Chapitre V

V. ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES DE  
TRIAZACYCLOHEXANES

## V.1 Introduction

L'utilisation des méthodes de chimie quantique [153,154] permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires, celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes. [152]

A cause de la difficulté de synthétiser des complexes de triazacyclohexanes de type  $Ar_2R_1TAC$  une étude théorique a été menée.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de la stabilité du ligand 1, 3-di (p-Fluorophényle)-5-pentyle-1,3,5-Triazacyclohexane et à l'étude de leur coordination avec les métaux de transition de la première série : Cr(III), Fe(II), Ni(II) et Zn(II).

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

-**NTE** (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons  $\pi$  du ligand et les électrons de valence du métal.

-**EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité ( $\eta^x$ ) du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

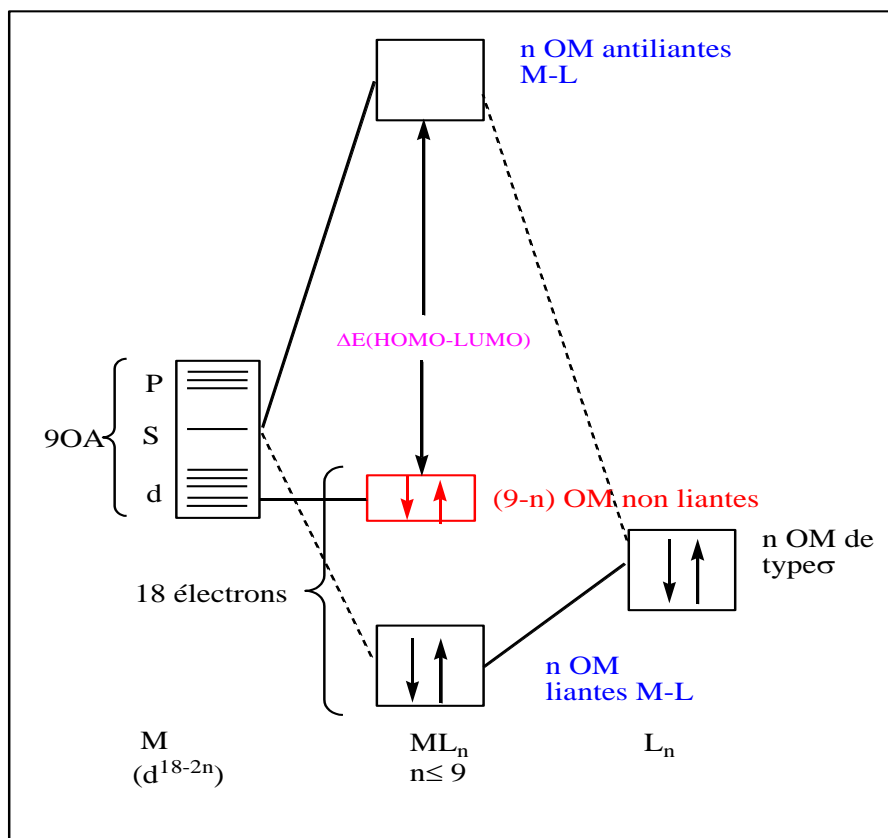
Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

## V.1 La règle des 18 électrons

Soit un complexe  $ML_n$  ( $n \leq 9$ ) où L est un ligand à 2 électrons, c'est-à-dire qu'il possède une orbitale frontière (OF) occupée de type  $\sigma$ , c'est-à-dire de symétrie de révolution par rapport à l'axe M-L. Dans un premier temps on ne considérera que les interactions M-L de

type  $\sigma$  les effets  $\pi$  étant négligées. Le diagramme d'OM du complexe  $ML_n$  est représenté sur **la FigureV.106** L'atome de métal possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Le fragment ( $L_n$ ), polyèdre ou polygone constitué des n ligands, possède donc n OF occupées, combinaisons linéaires des OF de chaque ligand. On fait alors l'hypothèse d'un mode de liaison « localisé », c'est-à-dire que les liaisons sont toutes à 2 centres et 2 électrons, en d'autres termes le complexe peut être décrit par un simple schéma de Lewis. Cette description implique que chaque centre atomique fournisse une orbitale par liaison localisée. Ceci justifie que n ne soit pas supérieur à 9, nombre total d'OA métalliques. Dans ce cas les n orbitales du fragment ( $L_n$ ) interagissent avec le même nombre n d'OA du métal, pour former n combinaisons liantes et n combinaisons antiliantes. L'atome de métal possédant 9 OA, il reste (9-n) OA métalliques qui n'interagissent pas avec les ligands et demeurent donc non liantes [155].

Selon le principe de la couche fermée, le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées et les OM antiliantes sont vacantes. Il y a n OM liantes et (9-n) OM non liantes, soit donc un total de 9 OM occupées, ce qui conduit par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales ayant une localisation significative sur l'atome de métal. On peut noter que la règle de l'octet se démontre de la même façon, par exemple à partir d'une molécule de formule  $AH_n$ , où A est un élément principal possédant donc 4 OA de valence. On est alors conduit à occuper n OM liantes et (4-n) OM non liantes, soit un compte de 8 électrons [155].



**Figure V.106** Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons [155].

Si de plus on considère maintenant que le complexe  $ML_n$  comporte des ligands accepteurs  $\pi$  comme c'est souvent le cas en chimie organométallique, les combinaisons de leurs OF  $\pi$  vacantes vont avoir pour principal effet de stabiliser les orbitales non liantes métalliques, augmentant l'écart HOMO-LUMO et la stabilité thermodynamique du complexe pour son compte favorable 18 électrons. En principe, ajouter deux électrons supplémentaires à un système  $ML_n$  en possédant 18 a pour conséquence la décoordination de l'un des ligands L, de telle sorte que l'entité stable  $ML_{n-1}$  résultante respecte elle aussi la règle des 18 électrons. Le nombre de coordination dépend donc du nombre total d'électrons.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons [157] pour lesquels l'occupation d'une orbitale significativement antiliante devrait signifier instabilité. Pour ce qui est des espèces à moins de 18 électrons, le diagramme de la **Figure V.106** laisse suggérer une instabilité de type Jahn-Teller en raison du faible écart énergétique généralement attendu entre les orbitales métalliques non liantes. Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement

stables à 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif [158, 159]. Ces systèmes respectent en fait le principe de la couche fermée bien que certaines OM non liantes soient vacantes. Pour des raisons particulières, ces dernières sont placées à haute énergie et l'écart HOMO-LUMO du complexe est significatif. Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou faible écart HOMO-LUMO s'est développée [160], ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. C'est ce que nous nous efforçons à faire dans ce manuscrit, en traitant la complexation du ligand Triazacyclohexane avec certains métaux de transition de la première série.

## V.2 Etude de la structure moléculaire et électronique du ligand 1, 3-di-(p-Fluorophényle)-5-Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane libre

### V.2.1 Détails de calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) [131], ont été réalisés avec le programme ADF [132], développé par Baerends et al [132]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 [133] et Perdew86 [134] (BP). L'ensemble des travaux regroupés dans ce mémoire a été effectué en utilisant la base TZP qui s'est révélée très efficace pour cette catégorie de complexes. Les structures moléculaires ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [135].

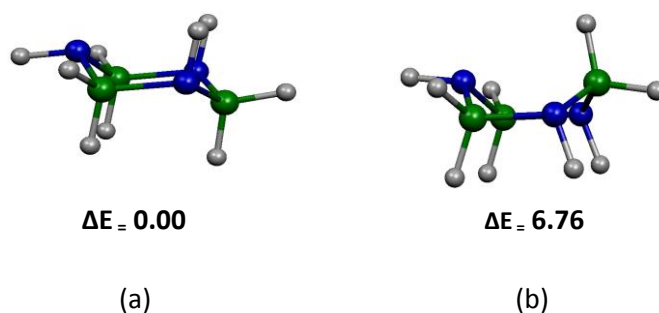
Pour s'assurer de la nature des états stationnaires, les calculs de fréquences des modes normaux de vibration ont été effectués sur la totalité des complexes étudiés.

### V.2.2 Géométrie optimisée et principales distances

Le composé le plus simple des Triazacyclohexane de formule générale  $C_3N_3H_9$ , noté (TAC) est un motif structural possédant 3 doublets libre, provenant des atomes d'azote, se compose d'un cycle  $C_3N_3$ , dont les atomes de carbone et d'azote se positionnent alternativement.

La conformation des Triazacyclohexanes peut être considérée comme étant semblable aux cyclohexanes, l'optimisation de la géométrie du Triazacyclohexane, montre que la

conformation chaise est plus stable de 6.76 Kcal/mol que la conformation bateau (**Figure V.107**). Notons que cette dernière présente une fréquence imaginaire de  $-61\text{cm}^{-1}$ .



**Figure V.107** Géométries optimisées du ligand Triazacyclohexane

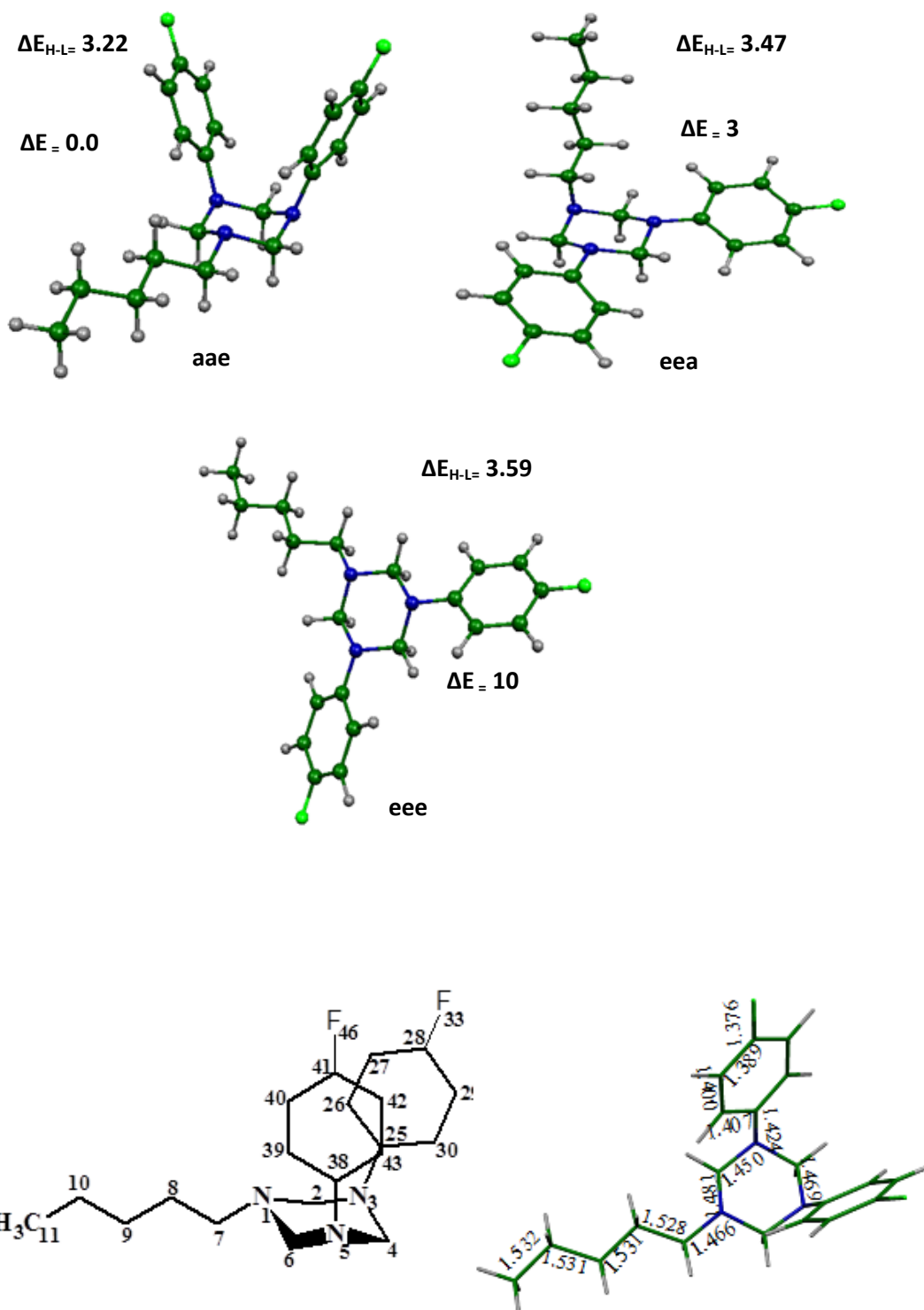
La substitution des atomes d'hydrogènes portés par les atomes d'azotes avec deux groupements Fluorophényle et un groupement Pentyle, donne le ligand 1,3-di-(p-Fluorophényle)-5- Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane.

Les Triazacyclohexanes adoptent une conformation chaise, avec une orientation di-équatoriale axiale (eea) des substituants alkyles ( $R_3TAC$ ) [15, 48], une orientation équatoriale di-axiale (eaa) pour les substituants aryles ( $Ar_3TAC$ ) [161].

Selon l'orientation des substituants (Fluorophényle / Pentyle) : une orientation di-équatoriale des deux groupements Fluorophényle et axiale du groupement Pentyle (eea), une orientation équatoriale du groupement Pentyle et di-axiale des deux groupements Fluorophényle (eaa) et une orientation tri-équatoriale des deux groupements Fluorophényle et du groupement Pentyle (eee), trois isomères ont été optimisés comme des minimums de l'énergie pour le ligand 1, 3-di (p-Fluorophényle)-5- Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane comme représenté sur la **Figure V.108**.

L'énergie totale montre que l'isomère de conformation mono-équatoriale (eaa) est calculé plus stable que ceux de conformation (eea) et (eee) de 3 et 10 kcal/mol, respectivement. En effet, la conformation (aae) est généralement observée dans la plupart des aryle-substitués et tous les mono-Fluorophényle-substitués- Triazacyclohexane dans l'état solide [26].

Notons que les trois isomères présentent de très important écart énergétique mais qui n'est pas en accord avec leur ordre de stabilité.

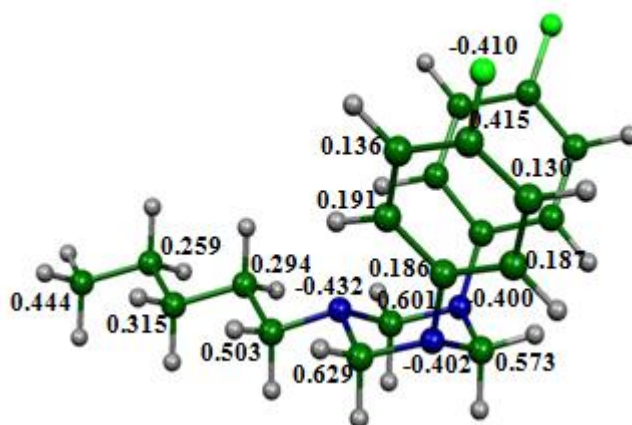


**Figure V.108** Principales distances de la géométrie optimisée du ligand 1, 3-di (p-Fluorophényle)-5- Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane de conformation aae (en Å).

D'après les longueurs de liaisons, nous pouvons constater que dans le cycle Triazacyclohexane, les distances de liaisons C-N optimisées sont dans l'intervalle 1.448-1.481 Å, qui sont comparables à celles trouvées expérimentalement (1.437-1.478 Å) pour le composé analogue : 1, 3-Bis (2-Fluorophényle)-5- Propyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane [53].

Notons que les distances de liaisons  $N_1-C_2$  et  $N_1-C_6$  calculées de 1.481 Å et 1.480 Å qui sont proches du groupement Pentyle sont légèrement longues que celles proches des deux groupement Fluorophényle :  $N_3-C_2$ ,  $N_3-C_4$ ,  $N_5-C_4$  et  $N_5-C_6$  calculées de 1.450 Å, 1.480 Å, 1.469 Å et 1.448 Å, respectivement ceci est dû à l'effet donneur et accepteur des groupement Pentyle et Fluorophényle ce qui conduit à un allongement et à un raccourcissement observés sur les liaisons N-C successivement, comme le montre l'analyse des charges net de mulliken, sur la **Figure V.109**.

Ou l'atome d'azote  $N_1$  est repéré par une charge négative de -0.432 qui est légèrement forte que celles des deux atomes  $N_3$  et  $N_5$  évaluées à -0.402 et -0.400.



**Figure V.109** Charges net de mulliken du ligand 1, 3-di (p-Fluorophényl)-5- Pentyle- 1, 3, 5 Triazacyclohexane de conformation aae.

Les angles  $CH_2-N-CH_2$  étant de  $106.9-110.1^\circ$  sont légèrement petits comparées aux valeurs  $112.9-113.2^\circ$  des angles  $N-CH_2-N$ , ceci est en accord avec le caractère pyramidal des atomes d'azote dans les composés Triazacyclohexane, les angles de torsion autour de la liaison C-N sont dans l'intervalle  $53.54-68.81^\circ$ .

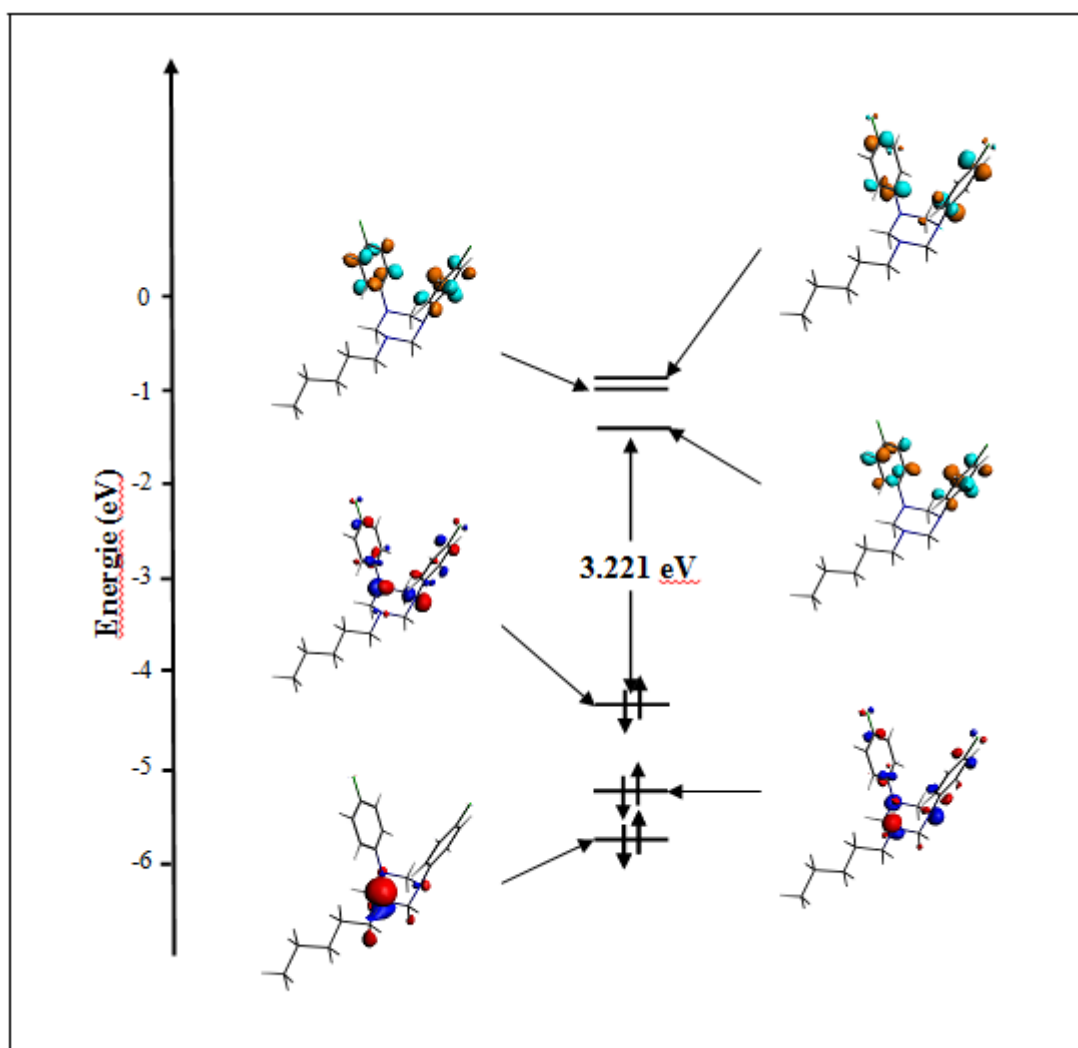
#### V. 2. 4 Analyse orbitalaire

La **Figure V.110**, représente le diagramme des OM frontières obtenu pour le ligand 1, 3-di (p-Fluorophényl)-5- Pentyle-1, 3, 5-Triazacyclohexane, de conformation (aae). Il présente

3 OM liantes occupées et 3 OM antiliantes vacantes, l'écart HOMO-LUMO est de 3.71eV ce qui confère une bonne stabilité thermodynamique au composé.

La HOMO est localisée essentiellement sur les atomes d'azote N<sub>3</sub> et N<sub>5</sub>, La HOMO-1 sur les atomes d'azote N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub> et N<sub>5</sub> et La HOMO-2 sur l'atome d'azote N<sub>1</sub>, ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordiner plus fortement à un atome métallique.

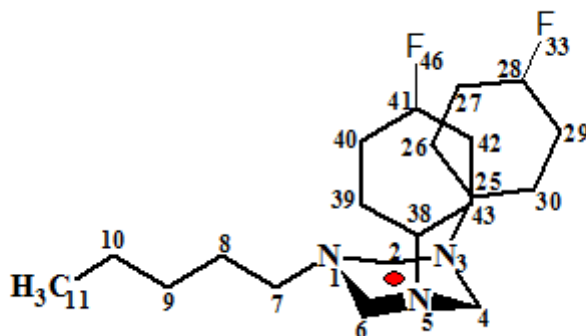
Les OM vacantes La LUMO, La LUMO+1 et La LUMO+2 sont localisées sur les deux cycles des substituants Fluorophényle.



**Figure V.110** Le diagramme des OM du ligand 1.3-di(p-Fluorophényle)-5-pentyle-1.3.5-triazacyclohexane de conformation (aae).

### V.2.5 Etude de la stabilité des complexes du ligand Triazacyclohexane

La coordination du fragment  $L_nM$  se fait sur le cycle  $C_3N_3$  à l'intermédiaire des doublets libres portés par les atomes d'azote, comme montré sur le **Schéma V.49**



**Schéma V.49** Projection des structures moléculaires  $ML_n(TAC)$ .

Selon le besoin électronique du métal, Nous avons étudié la complexation du ligand (TAC) par les entités métalliques  $(CO)_3Cr$  et  $Cl_2M$ : ( $M = Fe, Ni, Zn$ ).

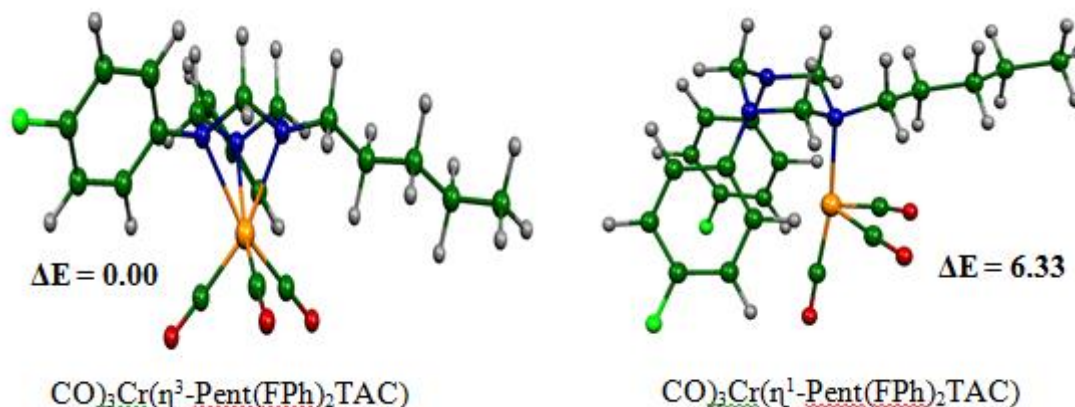
### V.2.5 Complexes Triazacyclohexane-Chrome à couche ( $3d^54s^1$ )

Le fragment métallique  $(CO)_3Cr$  a besoin de six électrons pour répondre à la règle des 18 électrons, on s'attend donc à une coordination de type  $\eta^3$ , d'après la **Figure V.111**, on note que l'énergie la plus basse pour les complexes du chrome correspond à la structure  $(CO)_3Cr(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  avec une différence d'énergie égale 6.33 kcal/mol que celle de la structure  $(CO)_3Cr(\eta^1\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  qui présente une fréquence imaginaire de  $-26\text{cm}^{-1}$ . Notons que la structure  $(CO)_3Cr(\eta^2\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  présente une fréquence imaginaire élevée de  $-212\text{cm}^{-1}$ , comme montré dans le **Tableau V.29**.

Les distances calculées pour les liaisons entre le métal et les trois atomes d'azote Cr-N de l'isomère  $(CO)_3Cr(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  sont de 2.186, 2.250 et 2.253 Å. Les distances de liaison Cr-C se trouvent dans l'intervalle [2.700 et 3.375] Å.

Les angles  $N_3\text{-Cr-N}_5$ ,  $N_5\text{-Cr-N}_1$  et  $N_1\text{-Cr-N}_3$  sont de  $62.3^\circ$ ,  $62.8^\circ$  et  $63.1^\circ$  respectivement. donc, on peut voir que le chrome se rapproche du ligand Triazacyclohexane et se lie fortement, Par conséquent, les groupements Fluorophényles s'écartent par rapport au normale du cycle  $C_3N_3$ , pour réduire l'encombrement avec les groupements CO du fragment  $(CO)_3Cr$ .

Ceci se voit clairement d'après les angles de torsion :  $C_{25}-N_3-C_4-N_5$  et  $C_{38}-N_5-C_4-N_3$  qui ont été  $85.2^\circ$  et  $81.2^\circ$  dans le ligand Triazacyclohexane libre et deviennent  $164.7^\circ$  et  $163.6^\circ$  après complexation.



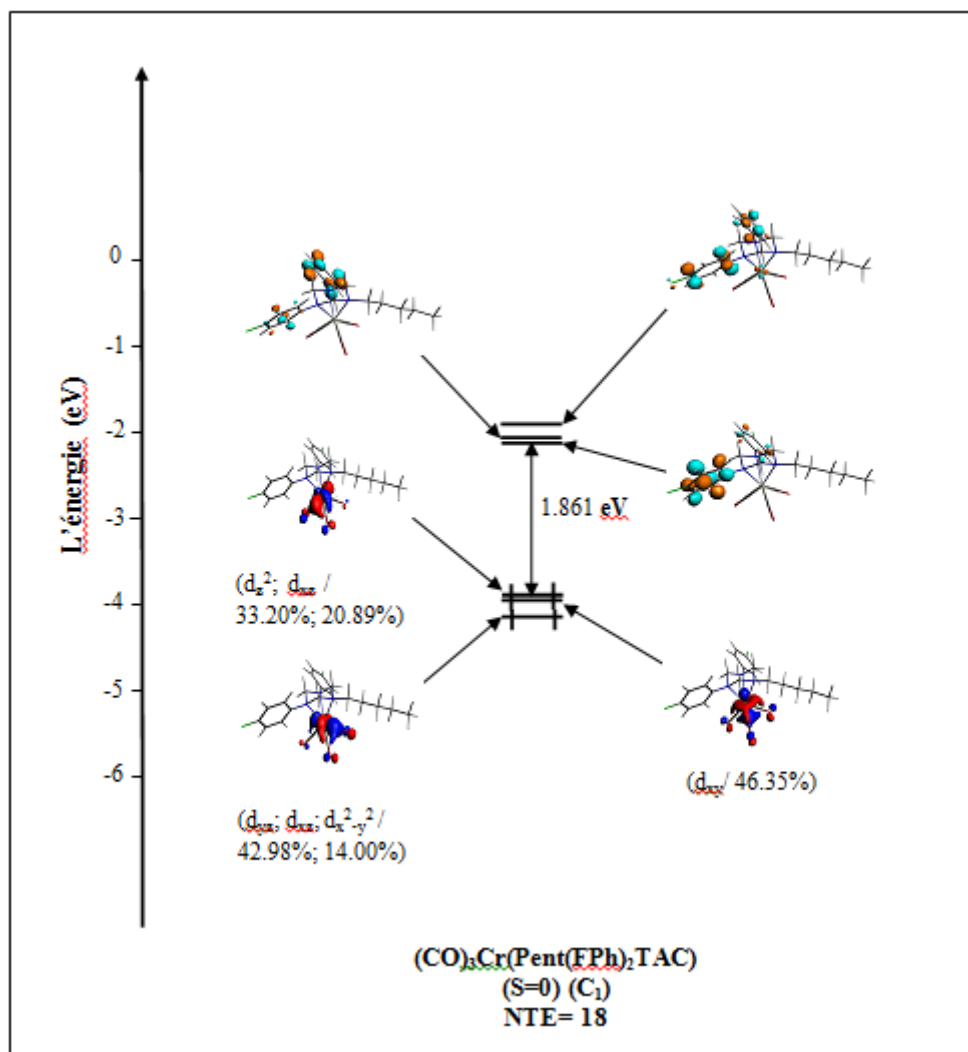
**Figure V.111** Géométries optimisées des complexes  $(CO)_3Cr(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ . L'énergie relative  $\Delta E$  en Kcal/mol.

L'écart énergétique HOMO-LUMO calculé de 1.86 eV pour la structure  $(CO)_3Cr(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ , est un indicateur d'une stabilité thermodynamique pour ce type d'espèces à 18-électrons.

**Tableau V.29** Principales données calculées pour les complexes  $(CO)_3Cr(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

Complexes	$(CO)_3Cr(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$		
NTE	18		
MVE	18	16	14
Mode de coordination	$\eta^3$	$\eta^2$	$\eta^1$
Symétrie	$C_1$	$C_1$	$C_1$
Etat de spin	$S=0$	$S=0$	$S=0$
Ecart HO-LU (eV)	1.861	1.973	2.142
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	0.24	6.33
Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	212 i	26 i
	<b>Cr-N et Cr-C(Å)</b>		
Cr -N(1)	2.186	2.245	2.217
Cr -N(3)	2.250	3.000	3.596
Cr -N(5)	2.253	2.330	3.561
Cr -C(2)	2.700	3.103	3.153
Cr -C(4)	2.743	3.169	4.186
Cr -C(6)	2.703	2.688	3.100
Cr -C(25)	3.375	2.528	3.369
Cr -C(38)	3.374	3.342	3.368

La HOMO représentée sur le diagramme de la **Figure V.112**, est localisée majoritairement sur l'OA  $d_z^2$  du métal de 33.20% et l'OA  $d_{xz}$  avec une contribution de 20.89%, alors que la LUMO, qui est localisée sur le groupement Fluorophényle du ligand, peut être décrite comme une combinaison antiliante entre les OAs de type p.

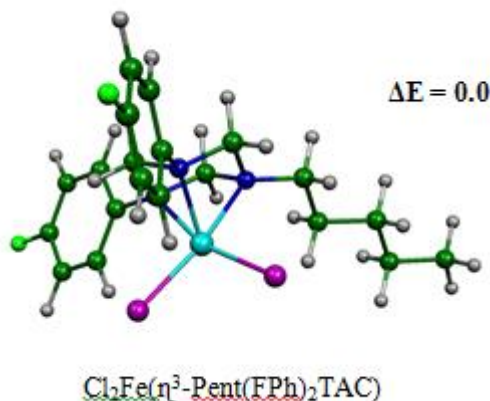


**Figure V. 112** Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe (CO)<sub>3</sub>Cr(η<sup>3</sup>-Pent(FPh)<sub>2</sub>TAC) avec le pourcentage du caractère métallique des OMs.

### V.2.6 Complexes Triazacyclohexane-Fer à couche (3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>)

L'optimisation de la géométrie des complexes Cl<sub>2</sub>Fe(TAC) selon différents modes de coordination :  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  et  $\eta^3$ , conduit à une seule espèce qui a été identifiée comme étant de minimum de l'énergie totale, avec le mode de coordination  $\eta^3$ , ce qui conduit à un compte de 16 électrons comme illustré sur la **Figure V.113**. L'isomère Cl<sub>2</sub>Fe( $\eta^1$ -Pent(FPh)<sub>2</sub>TAC) présente une fréquence imaginaire élevée de -137cm<sup>-1</sup> comme montré dans le **Tableau V.**

30, notons qu'aucune complexation n'a été effectuée avec le fragment métallique  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  pour l'isomère supposé  $\eta^2$ , de sorte que les distances de liaisons Fe-N sont dans l'intervalle 3.540-4.256 Å



**Figure V.113** Géométrie optimisée du complexe  $\text{Cl}_2\text{Fe}(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

L'énergie relative  $\Delta E$  en Kcal/mol.

Les longueurs de liaisons Fe-N ne sont pas toutes égales ; la plus courte est celle de la liaison Fe-N<sub>5</sub> évalué à 1.988 Å; et les plus longues sont de 2.071 et 2.151 Å pour les liaisons Fe-N<sub>1</sub> et Fe-N<sub>3</sub> respectivement.

Comme le cas précédent les groupements Fluorophényles s'écartent par rapport au normale du cycle  $\text{C}_3\text{N}_3$ , formant les angles  $\text{C}_{26}\text{-C}_{25}\text{-N}_3\text{-Fe}_{51}$  de  $6.4^\circ$  et  $\text{C}_{43}\text{-C}_{38}\text{-N}_5\text{-Fe}_{51}$  de  $357^\circ$ .

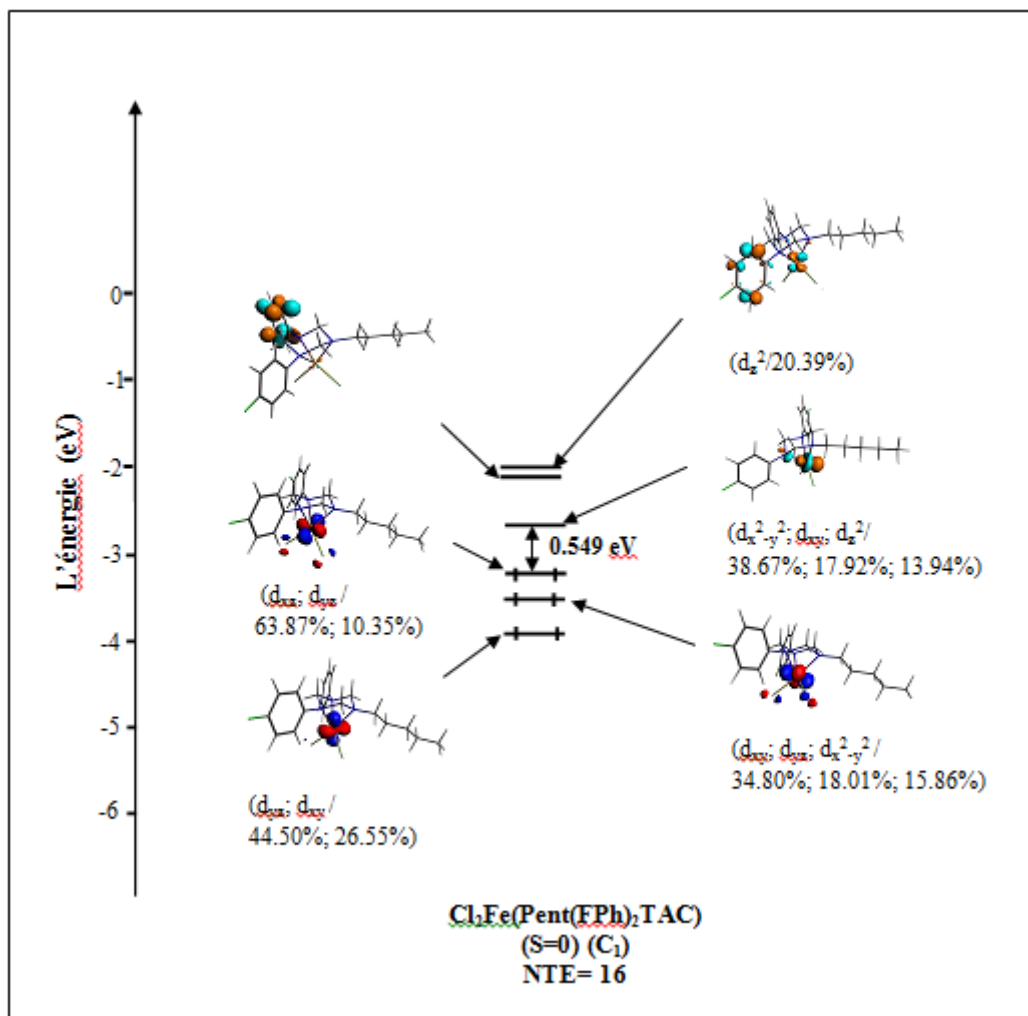
Les angles  $\text{N}_3\text{-Fe-N}_5$ ,  $\text{N}_5\text{-Fe-N}_1$  et  $\text{N}_1\text{-Fe-N}_3$  sont de  $67.8^\circ$ ,  $68.8^\circ$  et  $66.6^\circ$  respectivement, qui sont légèrement élevés que celles du fragment  $\text{CrCO}_3$ .

L'écart énergétique HOMO/LUMO de 0.55 eV, est considérablement faible ce qui suggère la possibilité pour un état triplet plus stable.

**Tableau V.30** principales données calculées pour les complexes  $\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

La	Complexes	Cl <sub>2</sub> Fe(Pent(FPh) <sub>2</sub> TAC)
	NTE	16
	MVE	16
	Mode de coordination	η <sup>3</sup>
	Symétrie	C <sub>1</sub>
	Etat de spin	S=0
	Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.55
	ΔE (Kcal/mol)	0.0
	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	-
		<b>Fe-N et Fe-C (Å)</b>
	Fe -N(1)	2.071
	Fe -N(3)	2.151
	Fe -N(5)	1.988
	Fe -C(2)	2.486
	Fe -C(4)	2.878
	Fe -C(6)	2.791
	Fe -C(25)	3.197
	Fe -C(38)	3.961

HOMO représentée sur le diagramme de **la Figure V. 114**, est localisée majoritairement sur l'OA d<sub>xz</sub> du métal de 63.87% et l'OA d<sub>yz</sub> avec une faible contribution de 10.35%, alors que la LUMO, peut être décrite comme une combinaison antiliante entre les OA<sub>s</sub> métalliques (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>; d<sub>xy</sub>; d<sub>z<sup>2</sup></sub>) avec les contributions suivantes (38.67%; 17.92%; 13.94%).

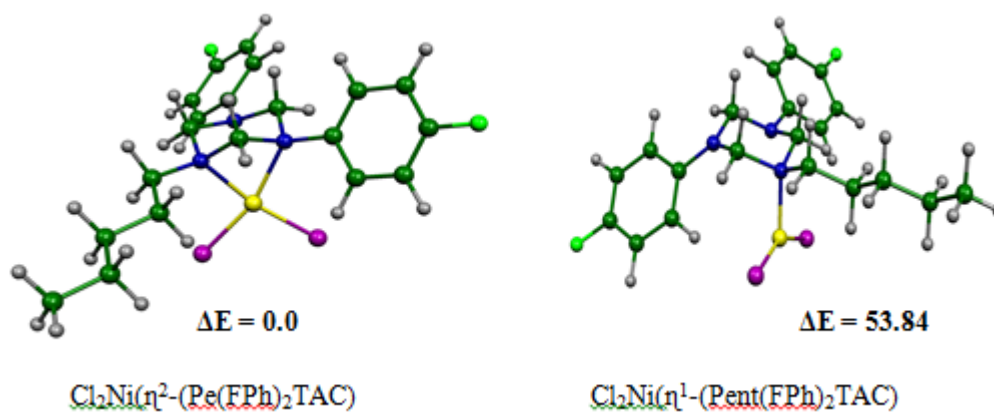


**Figure V.114** Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe  $\text{Cl}_2\text{Fe}(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  avec le pourcentage du caractère métallique des  $\text{OM}_s$

### V.2. 3. 3 Complexes Triazacyclohexane-Nickel à couche ( $3d^8 4s^2$ )

Les principales données structurales et énergétiques des complexes isoélectroniques  $\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  à NTE= 18 électrons, sont rassemblées dans le **Tableau V. 31**, leurs géométries optimisées sont représentées sur la **FigureV.115**.

Le complexe  $[\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{TAC})]$  à été optimisé dans son état de spin singulet  $S=0$  en symétrie  $C_1$  avec des modes de coordination varies entre  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  et  $\eta^3$ . Seul les isomères  $\text{Cl}_2\text{Ni}(\eta^1\text{-}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC}))$  et  $\text{Cl}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-}(\text{Pe}(\text{FPh})_2\text{TAC}))$ , corresponds à des minimums d'énergies. Le plus stable parmi eux obéit à un mode de coordination  $\eta^2$ , avec un EVM égale 16 et un écart énergétique HOMO/LUMO relativement faible de 0.91 eV mais significatif, ce qui suggère la possibilité d'existence d'un état triplet de basse énergie.



**Figure V.115** Géométries optimisées des complexes  $\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

L'énergie relative  $\Delta E$  en Kcal/mol.

Le fragment  $\text{NiCl}_2$  se rapproche du groupement Pentyle, pour réduire l'encombrement entre les atomes de Chlore et les atomes de Fluor, ceci se traduit par des courtes distances de liaisons  $\text{Ni-N}_1$ ,  $\text{Ni-N}_3$  égales à 1.998 Å et 2.098 Å, respectivement et une longue distance de liaison  $\text{Ni-N}_5$  égale à 2.718Å, notons que les deux groupements Fluorophényles deviennent en positions équatoriaux, formant les angles de torsion :  $\text{C}_{25}\text{-N}_3\text{-C}_4\text{-N}_5$  de 172.2° et  $\text{C}_{38}\text{-N}_5\text{-C}_4\text{-N}_3$  de 191.7°, après qu'ils été 85.2° et 275.2° avant complexation.

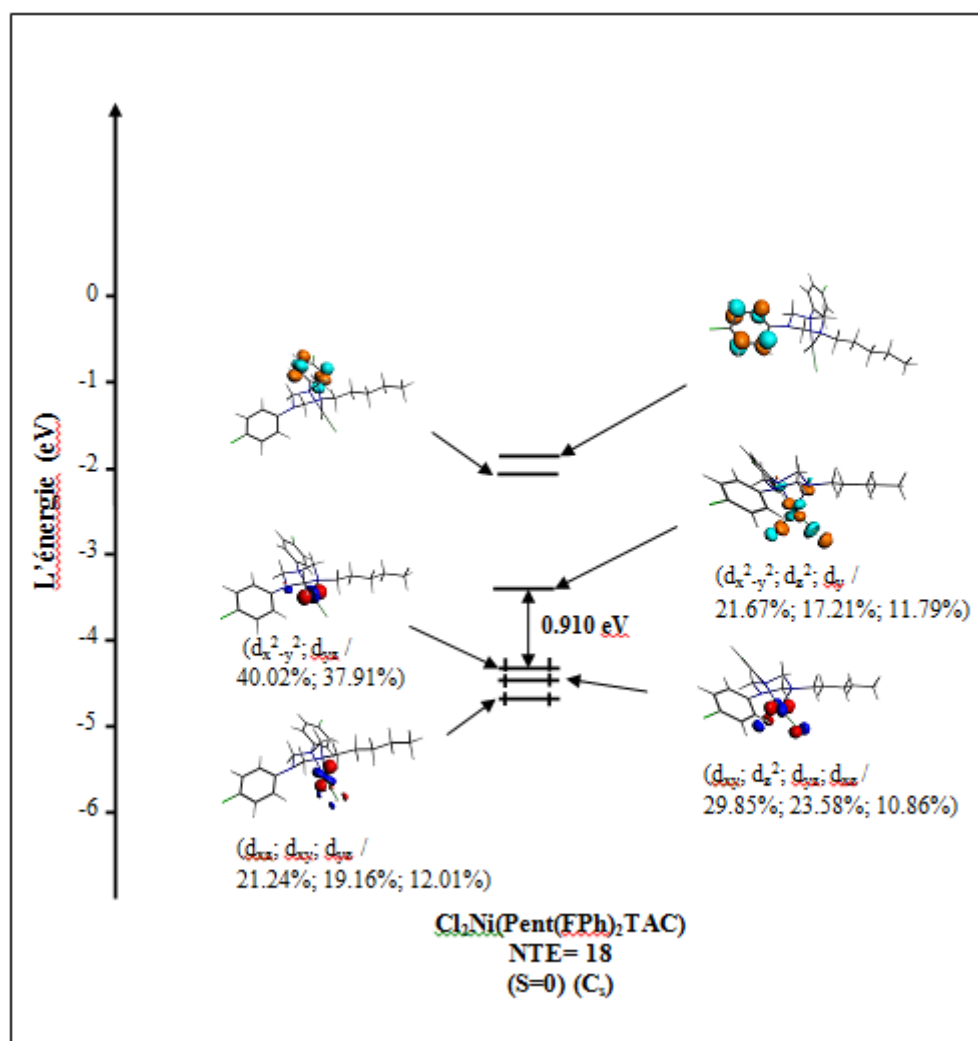
Et les atomes d'azote et de Chlore  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{Cl}_{53}$  et  $\text{Cl}_{52}$  se trouvent presque dans le meme plan, formant l'angle  $\text{N}_1\text{-N}_3\text{-Cl}_{53}\text{-Cl}_{52}$  égale 3.4°, le groupement Pentyle n'est pas trop affecté par la complexation, en effet l'angle  $\text{C}_8\text{-C}_7\text{-N}_1\text{-C}_2$  passe de 291° à 308°: différence de 17° uniquement.

**TableauV. 31** Principales données calculées pour les complexes Cl<sub>2</sub>Ni (Pent(FPh)<sub>2</sub>TAC).

Complexes	Cl <sub>2</sub> Ni(Pent(FPh) <sub>2</sub> TAC)	
NTE	18	
MVE	16	14
Mode de coordination	$\eta^2$	$\eta^1$
Symétrie	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
Etat de spin	S=0	S=0
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0.910	0.178
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	53.84
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	-	-
	<b>Ni -N et Ni -C (Å)</b>	
Ni -N(1)	2.098	1.916
Ni -N(3)	1.998	3.404
Ni -N(5)	2.718	3.396
Ni -C(2)	2.486	2.902
Ni -C(4)	2.878	4.019
Ni -C(6)	2.791	2.873
Ni -C(7)	3.086	2.792
Ni -C(25)	3.197	4.564
Ni -C(38)	3.961	3.853

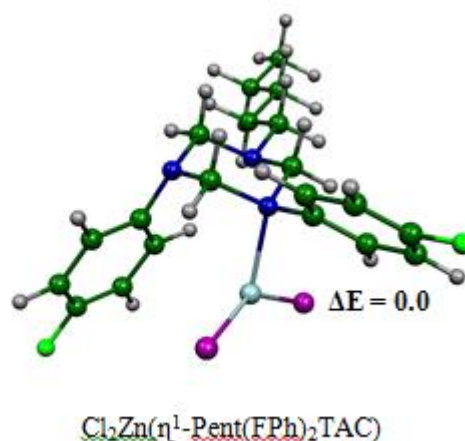
Le diagramme montre que la HOMO représentée sur la **FigureV.116**, est localisée essentiellement sur l'atome métallique de l'OA ( $d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{yz}$ ) de (40.02%; 37.91%).

La LUMO, présente un caractère métallique ( $d_{x^2-y^2}$ ;  $d_z^2$ ) majoritaire de (21.67%; 17.21%).



**Figure V. 116** Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe  $\text{Cl}_2\text{Ni}(\eta^3\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  avec le pourcentage du caractère métallique des OM<sub>s</sub>.

L'optimisation de la géométrie des complexes  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  selon différents modes de coordination  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  et  $\eta^3$ , en symétrie  $C_1$ , mène à deux isomères avec le même mode de coordination de type  $\eta^1$ , se différencient par la position du fragment métallique, qui se lie à l'atome d'azote  $\text{N}_5$  pour l'isomère le plus stable, alors pour l'autre isomère, il se trouve lié à l'atome d'azote  $\text{N}_1$ , notons que la différence d'énergie totale entre les deux isomères est trop élevée, valeur de 353.38 Kcal/mol, ainsi que l'écart énergétique HOMO/LUMO est très important dans les deux cas : 3.556 eV et 3.781 eV ; synonymes d'une très bonne stabilité thermodynamique, conférant une configuration 14-EVM



**Figure V.117** Géométries optimisées des complexes  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

L'énergie relative  $\Delta E$  en Kcal/mol.

Les distances moyennes calculées pour les liaisons entre le métal et les trois atomes d'azote : Zn-N<sub>1</sub>, Zn-N<sub>3</sub> et Zn-N<sub>5</sub> de l'isomère le plus stable  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\eta^1\text{-Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$  sont de 3.462, 3.389 et 2.206 Å, respectivement. Les distances de liaison Zn-C se trouvent dans l'intervalle [2.947 et 4.747] Å.

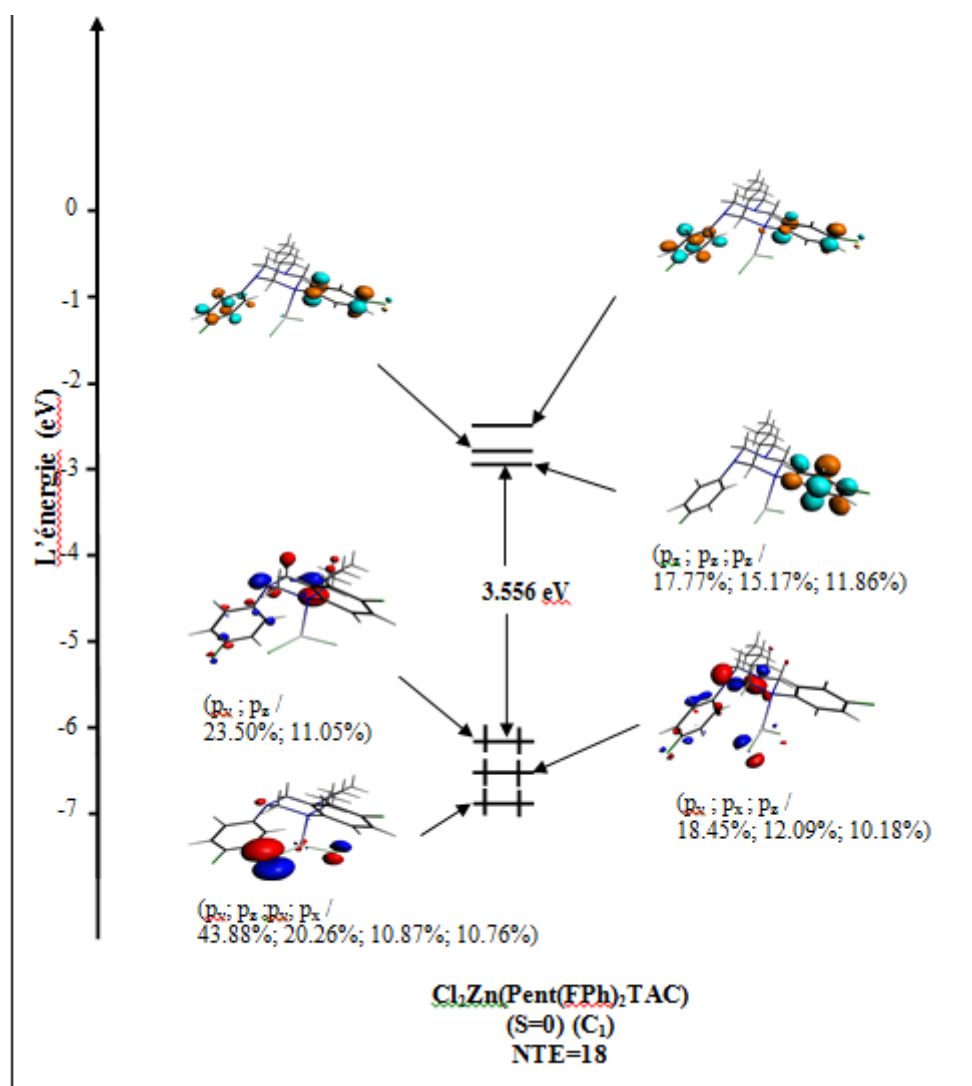
Notons que le cycle Fluorophényle lié à l'atome d'azote N<sub>1</sub>, reste en position axial (avec un angle de torsion C<sub>25</sub>-N<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-N<sub>5</sub> égale à 82.5°, valeur presque identique à 85.2° du même angle, correspondant au ligand libre, alors que celui lié à l'atome d'azote N<sub>5</sub>, sur lequel le fragment métallique est coordonné, se trouve en position équatorial, de ce fait l'angle C<sub>38</sub>-N<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>1</sub> passe de 81.2° à 179.6°.

**Tableau V.32** Principales données calculées pour les complexes  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$ .

Complexes	$\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{Pent}(\text{FPh})_2\text{TAC})$	
NTE	18	
MVE	14	14
Mode de coordination	$\eta^1$	$\eta^1$
Symétrie	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
Etat de spin	S=0	S=0
Ecart HOMO-LUMO (eV)	3.556	3.781
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	353.38
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	-	-
	<b>Zn-N et Zn-C (Å)</b>	
Zn-N(1)	3.462	2.132
Zn-N(3)	3.389	3.203
Zn-N(5)	2.206	3.113
Zn-C(2)	4.016	2.988
Zn-C(4)	3.041	3.767

Zn-C(6)	3.125	2.920
Zn-C(7)	4.747	3.036
Zn-C(25)	3.121	4.320
Zn-C(38)	2.947	4.192

Nous pouvons remarquer que la HOMO représentée sur le diagramme de la **Figure V.118**, est localisée majoritairement sur le ligand (Pent(FPh)<sub>2</sub>TAC) exactement sur l'atome d'azote N<sub>1</sub>, qui est proche du substituant Pentyle de 23.50%, les OA métallique sont négligables, alors que la LUMO est principalement localisée sur le cycle Fluorophényle du ligand, présentant un caractère antiliant avec les pourcentage de contribution des OA<sub>s</sub> P<sub>z</sub> suivants : (17.77%; 15.17%; 11.86%).



**Figure V.118** Diagramme d'OM (HOMO/LUMO) du complexe Cl<sub>2</sub>Zn(η<sup>1</sup>-Pent(FPh)<sub>2</sub>TAC) avec le pourcentage du caractère métallique des OM<sub>s</sub>.

### V.2.4 Conclusion

Ce travail a concerné l'étude de la structure électronique et moléculaire du ligand Triazacyclohexane  $C_{20}H_{25}F_2N_3$  et des complexes de formule  $(CO)_3Cr(Pent(FPh)_2TAC)Cl_2M(Pent(FPh)_2TAC)$  :  $M = Fe, Ni, Zn$ . Cette étude, qui a été effectuée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant la base TZP, nous a permis de conclure ce qui suit :

- ❖ Les calculs d'optimisation de géométrie du ligand Triazacyclohexane ont montré que ce dernier est stable pour une structure de conformation (eaa), dans laquelle le groupement pentyle est en position équatorial, et les deux groupements Fluorophényles occupent une position axiale, en accord avec les résultats trouvés expérimentalement.
- ❖ Les complexes de Cr adoptent deux modes de coordination  $\eta^2$  et  $\eta^3$ , ou le dernier représente le mode le plus favorable, ceux de Fe et de Zn adoptent un seul mode de coordination  $\eta^3$  et  $\eta^1$  respectivement, alors que la complexation du Ni se fait selon les deux modes  $\eta^1$  et  $\eta^2$ , notons que la plus stable structure pour les complexes de Cr préfère une configuration à couche fermée (18 électrons), celles de Ni, Zn préfèrent une configuration à couche ouverte avec un compte de 16 et 14 électrons respectivement, les complexes de Fer se trouvent avoir une configuration à couche ouverte (16 électrons).
- ❖ Les complexes de Cr et de Zn présentent de très important écart énergétique HOMO/LUMO : synonymes d'une très bonne stabilité thermodynamique, les complexes de Fe et de Ni présentent un faibles écart énergétique HOMO/LUMO ce qui suggère la possibilité d'un état triplet plus stable.

**Conclusion**

**Générale**

## CONCLUSION GENERALE

Le travail de cette thèse est consacré à la synthèse et la caractérisation des nouveaux ligands triazacyclohexanes symétriques et asymétriques et l'étude de leur coordination avec quelques métaux de transition telle que le Cu (II) et Fe (III).

La synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes-1,3,5-trisubstitués a été faite par condensation mixte de formaldéhyde avec les aryles/alkylamines correspondantes dans un milieu basique dans des conditions bien déterminées.

La réaction d'un mélange d'arylamine et d'alkylamine dans un rapport (2: 1) et (1 ; 2) avec le formaldéhyde donne un mélange de composés à différents pourcentages avec toujours un produit majoritaire  $R_1Ar_2TAC$ .

La caractérisation de ces ligands TACs a été effectuée par les méthodes analytiques et spectrométriques.

L'analyse élémentaire des composés (73) et (71) a montré que les formules obtenues correspondent bien aux produits attendus, par contre le composé (74) a donné la fraction  $R_1Ar_2TAC$  du composé et la spectrométrie MS/ESI a confirmé ces résultats pour les mêmes composés.

Les spectres IR des ligands TACs ont permis de les caractériser en identifiant les principales liaisons existantes dans les composés.

Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  en solution dans le  $CDCl_3$ , ont permis d'identifier clairement les ligands TACs et ont confirmé ainsi les résultats de la spectroscopie IR.

La conformation des triazacyclohexanes asymétriques (73) et (71) de type  $R_1Ar_2TAC$  est réalisée par diffraction des RX, ce qui montre une conformation chaise de ces composés avec l'orientation di-axiales des deux groupements aryles et équatoriale du groupement alkyle.

Le composé préparé (73) a été soumis à l'étude des propriétés de l'activité antibactérienne et par la méthode de diffusion sur disques in vitro contre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Ces ligands hétérocycliques se trouvant fonctionnalisés par une fonction amine cyclique, font de ces molécules, des ligands capables de complexer les métaux tels que le cuivre et le fer.

Des complexes de Cuivre (II) et de Fer (III) avec les ligands triazacyclohexanes ont été synthétisés à l'état solide par les réactions de précipitation, et caractérisés par les techniques

spectroscopiques telles que spectrométrie de masse, la spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV-Visible.

Les deux complexes de formule  $R_3TACCuCl_2$  formés à partir du cuivre et les deux complexes de formule  $R_3TACFeCl_3$  formés à partir de fer sont de coordinence six et de géométrie octaédrique, ils ont été mise en évidence par l'ensemble des techniques de caractérisation.

Les résultats de la spectrométrie IR ont permis d'établir un classement des ligands. Les bandes de vibrations de la liaison (C-N) apparaissent vers les faibles nombres d'ondes en suivant l'ordre de liaison suivant :  $Pr_3TAC > iPr_3TAC$ . Ces résultats ont permis aussi d'établir l'ordre de stabilité de (C-N) dans les ligands comme suit :  $iPr_3TAC < Pr_3TAC$ , pour les complexes de cuivre le classement selon la stabilité a été fait en étudiant l'effet de la complexation sur la vibration de la liaison (C-N) :  $iPr_3TACCuCl_2 > Pr_3TACCuCl_2$ .

De même pour les complexes de fer, l'ordre de la stabilité est comme suit :  $iPr_3TACFeCl_3 > Pr_3TACFeCl_3$ .

La géométrie autour de l'ion central a été déterminée par spectrométrie UV-Visible et la spectrométrie MS/ESI a confirmé la masse des complexes synthétisés.

Les ligands se sont liés dans tous les cas, de manière tridentée, par l'atome d'azote, la liaison entre le métal et ligand est de type covalent de coordination. Les atomes de chlore ont complété la géométrie des complexes, ce qui est compatible avec les données connues dans la littérature, pour des complexes similaires.

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes avec les métaux de transition (Cr(III), Cu(I), Ni(II)) est impossible en raison des interactions des doublets libres et les orbitales des cycles phényles, pour cela une étude théorique a été menée.

L'étude théorique a été faite pour le ligand asymétrique 1,3,5-di(p-F-phenyl)-1,3,5-triazacyclohexane de type  $Ar_2R_1TAC$  de formule  $C_{20}H_{25}F_2N_3$  et des complexes de formule  $(CO)_3Cr(Pent(FPh)_2TAC) Cl_2M(Pent(FPh)_2TAC)$  :  $M = Fe, Ni, Zn$ .

Les calculs d'optimisation de géométrie du ligand Triazacyclohexane ont montré que ce dernier est stable pour une structure de conformation (eaa), dans laquelle le groupement pentyle est en position équatorial, et les deux groupements fluorophényles occupent une position axiale, en accord avec les résultats trouvés expérimentalement.

Les complexes de Cr adoptent deux modes de coordination  $\eta^2$  et  $\eta^3$ , ou le dernier représente le mode le plus favorable, ceux de Fe et de Zn adoptent un seul mode de coordination  $\eta^3$  et  $\eta^1$  respectivement, alors que la complexation du Ni se fait selon les deux modes  $\eta^1$  et  $\eta^2$ , notons

que la plus stable structure pour les complexes de Cr préfère une configuration à couche fermée (18 électrons), celles de Ni , Zn préfèrent une configuration à couche ouverte avec un compte de 16 et 14 électrons respectivement, les complexes de Fer se trouvent avoir une configuration à couche ouverte (16 électrons).

Les complexes de Cr et de Zn présentent de très important écart énergétique HOMO/LUMO : synonymes d'une très bonne stabilité thermodynamique, les complexes de Fe et de Ni présentent un faibles écart énergétique HOMO/LUMO ce qui suggère la possibilité d'un état triplet plus stable.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les ligands hétérocycliques, ayant une fonction amine cyclique, donnent des complexes qui peuvent servir par exemple comme catalyseur dans les réactions de polymérisation des oléfines.

### **Perspectives**

Ce travail nous a permis d'ouvrir d'autres horizons de recherche ciblés dans le domaine des composés hétérocyclique ainsi que l'évaluation de leurs activités biologiques.

Enfin, il serait intéressant de synthétiser de nouveaux complexes avec d'autres éléments métalliques pour tester leurs effets biologiques ainsi que de tester ces complexes comme catalyseurs dans les réactions de trimérisation d'oléfines.

**Références**

**Bibliographiques**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Erkey, C. (2000). Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 17(3), 259-287.
- [2] Bochmann, M. (1994). Organometallics: Complexes with Transition Metal-carbon [sigma]-bonds (Vol. 1). Oxford University Press on Demand.
- [3] Parkins, A. W., & Poller, R. C. (1986). An introduction to organometallic chemistry. Macmillan International Higher Education.
- [4] Voitekhovich, S. V., Grigoriev, Y. V., Lyakhov, A. S., Ivashkevich, L. S., & Ivashkevich, O. A. (2016). The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*, 45(34), 13406-13414.
- [5] Powell, P. (2013). *Principles of organometallic chemistry*. Springer.
- [6] Köhn, R. D., Smith, D., Mahon, M. F., Prinz, M., Mihan, S., & Kociok-Köhn, G. (2003). Coordination chemistry of the activation of [(triazacyclohexane) CrCl<sub>3</sub>] with [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] and AlR<sub>3</sub>. *Journal of organometallic chemistry*, 683(1), 200-208.
- [7] Dilruba, S., & Kalayda, G. V. (2016). Platinum-based drugs: past, present and future. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, 77(6), 1103-1124.
- [8] Allardyce, C. S., Dorcier, A., Scolaro, C., & Dyson, P. J. (2005). Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals. *Applied organometallic chemistry*, 19(1), 1-10.
- [9] Jahromi, E. Z., Divsalar, A., Saboury, A. A., Khaleghizadeh, S., Mansouri-Torshizi, H., & Kostova, I. (2016). Palladium complexes: new candidates for anti-cancer drugs. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(5), 967-989.
- [10] Gasser, G., Ott, I., & Metzler-Nolte, N. (2011). Organometallic anticancer compound. *Journal of medicinal chemistry*, 54(1), 3-25.
- [11] Nimitsiriwat, N., Gibson, V. C., Marshall, E. L., Takolpuckdee, P., Tomov, A. K., White, A. J., ... & Dale, S. H. (2007). Mono-versus bis-chelate formation in triazenide and amidinate complexes of magnesium and zinc. *Inorganic chemistry*, 46(23), 9988-9997.
- [12] Blackmore, I. J., Gibson, V. C., Hitchcock, P. B., Rees, C. W., Williams, D. J., & White, A. J. (2005). Pyridine N-alkylation by lithium, magnesium, and zinc alkyl reagents: Synthetic, structural, and mechanistic studies on the bis (imino) pyridine system. *Journal of the American Chemical Society*, 127(16), 6012-6020.
- [13] Wellington, C. et Tollens, B. (1885). À propos de certains dérivés du formaldéhyde. *Rapports de la Société allemande de chimie*, 18 (2), 3298-3311.

- [14] Jones, R. A., Katritzky, A. R., & Snarey, M. (1970). The conformational analysis of saturated heterocycles. Part XXIV. Hexahydro-1, 3, 5-triazines. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 135-138.
- [15] Poethig, A., Ahrens, S., & Strassner, T. (2007). 1, 3, 5-Tricyclopropyl-1, 3, 5-triazinane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(5), o2398-o2399.
- [16] Latreche, S. & Mousser, A. (2011). *Synthèse, structure et réactivité des complexes triazacyclohexanes* (Doctoral dissertation, Université de constantine).
- [17] Guido, S. (1999). *Synthesis and Coordination Chemistry of Traizacyclohexane and Orthoamides* (Doctoral dissertation, Phd thesis, Technischen Universitat, Berlin).
- [18] Coxon, A. (2015). *The Selective Trimerisation of [alpha]-olefins with Chromium Triazacyclohexane Catalysts* (Doctoral dissertation, University of Bath).
- [19] Ulrich, H., & Rubinfeld, J. (1961). Reaction of Chloromethyl Ether with Primary Amines. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(5), 1637-1638.
- [20] Franchimont, A. P. N., & Van Erp, H. (1895). Contribution à la connaissance des nitramines. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 14(8), 235-251.
- [21] Smolin, E. M., & Rapoport, L. (Eds.). (2009). *s-Triazines and Derivatives* (Vol. 26). John Wiley & Sons.
- [22] Graymore, J. (1924). CCCVI. —The solvent action of trialkyl trimethylenetriamines on uric acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 125, 2283-2285.
- [23] Bouchemma, A., McCabe, P. H., & Sim, G. A. (1989). Conformations of 1, 3, 5-triaryl-1, 3, 5-triazacyclohexanes: comparison of the o-, m-, and p-fluorophenyl compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (6), 583-587.
- [24] Adam, D. A. V. I. D., McCabe, P. H., Sim, G. A., & Bouchemma, A. (1995). Conformational Study of 1, 3, 5-Tris (o-methoxyphenyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane and 1, 3, 5-Tris (p-methoxyphenyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 51(2), 246-249.
- [25] Hoerr, C. W., Rapkin, E., Brake, A. E., Warner, K. N., & Harwood, H. J. (1956). Polymorphic Behavior of 1, 3, 5-Tridodecyl- and 1, 3, 5-Trioctadecylhexahydro-sym-triazines. *Journal of the American Chemical Society*, 78(18), 4667-4670.
- [26] Adam, D., McCabe, P. H., Sim, G. A., & Bouchemma, A. (1993). A twist-boat 1, 3, 5-triaryl-1, 3, 5-triazacyclohexane: X-ray analysis of the inclusion compound formed between 1, 3, 5-tris (p-nitrophenyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane and pyridine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 49(4), 837-841.
- [27] Lamraoui, H., & Bouchemma, A. (2018). *Synthèse, caractérisation, étude structurale et propriétés de nouveaux complexes organométalliques* (Doctoral dissertation, université oum el bouaghi).

- [28] Graymore, J. (1932). 175. The reduction products of certain cyclic methyleneamines. Part II. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1353-1357.
- [29] Smith, D. M. (2005). *Investigation of the polymerisation and trimerisation of olefins catalysed by triazacyclohexane complexes of chromium* (Doctoral dissertation, University of Bath).
- [30] Squillacote, M., Sheridan, R. S., Chapman, O. L., & Anet, F. A. L. (1975). Spectroscopic detection of the twist-boat conformation of cyclohexane. Direct measurement of the free energy difference between the chair and the twist-boat. *Journal of the American Chemical Society*, 97(11), 3244-3246.
- [31] Crabb, T. A., & Katritzky, A. R. (1984). Conformational equilibria in nitrogen-containing saturated six-membered rings. In *Advances in heterocyclic chemistry* (Vol. 36, pp. 1-173). Academic Press.
- [32] Lefrada, L., & Bouchemma, A. (2015). *Synthèse et étude conformationnelle de nouveaux composés triazacyclohexanes* (Doctoral dissertation, université oum el bouaghi).
- [33] Riddell, F. G. (1980). *The conformational analysis of heterocyclic compound*. Academic Press.
- [34] Gilardi, R., Evans, R. N., & Duddu, R. (2003). 1, 3, 5-Tris (4-fluorobenzenesulfonyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59(8), o1187-o1188.
- [35] Bouchemma, AHCENE., McCabe, P. H., & Sim, G. A. (1991). Conformation of 1-p-fluorophenyl-3, 5-bis (iodomethyl) piperidine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 47(6), 1219-1222
- [36] Farmer, R. F., & Hamer, J. (1968). Conformational isomerization in hexahydro-s-triazines and hexahydropyrimidines. *Tetrahedron*, 24(2), 829-835.
- [37] Giumanini, A. G., Verardo, G., Randaccio, L., Bresciani-Pahor, N., & Traldi, P. (1985). Revisitation of Formaldehyde Aniline Condensation. I High Yield Synthesis of 1, 3, 5-Triphenylhexahydro-symtriazine and its X-Ray Crystal Structure Determination. *Journal für Praktische Chemie*, 327(5), 739-748.
- [38] Bouchemma, AHCENE., McCabe, P. H., & Sim, G. A. (1988). Conformation of 1, 3, 5-tricyclohexyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 44(8), 1469-1472.
- [39] Gilardi, R., Evans, R. N., & Duddu, R. (2003). 1, 3, 5-Tris (4-fluorobenzenesulfonyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59(8), o1187-o1188.

- [40] Jones, R. A., Katritzky, A. R., & Snarey, M. (1970). The conformational analysis of saturated heterocycles. Part XXIII. Hexahydropyrimidines. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 131-135.
- [41] Bushweller, C. H., Wang, C. Y., Reny, J., & Lourandos, M. Z. (1977). The rotation-inversion dichotomy in trialkylamines. Direct proton DNMR observation of distinctly different rates of nitrogen inversion and carbon-nitrogen bond rotation in isopropylmethylethylamine. *Journal of the American Chemical Society*, 99(12), 3938-3941.
- [42] Blackburne, I. D., Duke, R. P., Jones, R. A., Katritzky, A. R., & Record, K. A. F. (1973). The conformational analysis of saturated heterocycles. Part L. Computer program for strain energy minimisation in six-membered rings and recalculation of conformational equilibria. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (4), 332-336
- [43] Wiberg, K. B., Hammer, J. D., Castejon, H., Bailey, W. F., DeLeon, E. L., & Jarret, R. M. (1999). Conformational studies in the cyclohexane series. 1. Experimental and computational investigation of methyl, ethyl, isopropyl, and tert-butylcyclohexanes. *The Journal of organic chemistry*, 64(6), 2085-2095
- [44] Duke, R. P., Jones, R. A., Katritzky, A. R., Scattergood, R., & Riddell, F. G. (1973). The conformational analysis of saturated heterocycles. Part LIII. Further 1, 3, 5-trialkylhexahydro-1, 3, 5-triazines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (15), 2109-2111.
- [45]. Bushweller, C. H., Lourandos, M. Z., & Brunelle, J. A. (1974). Stereodynamics of multinitrogen heterocycles. I. Direct observation of nitrogen inversion and axial N-methyl groups in N, N', N''-trimethyl-1, 3, 5-triazane. *Journal of the American Chemical Society*, 96(5), 1591-1593
- [46] Victor J. Baker, Ian J. Ferguson, Alan R. Katritzky, Ranjan Patel, and Soheila Rahimi-Rastgoo. (1978). The Conformational Analysis of Saturated Heterocycles. Part 84.1 Conformational Consequences of Internal p-Heteroatoms. Ring and Nitrogen Inversion in 3,5-Dimethyl-1-oxa-3,5-diaza-, 5-Methyl -1,3-dioxa-5-aza-, and 1,3,5-Trimethyl-, -Triethyl-, Triisopropyl-, and -Tri-t-butyl-1 3,5-triazacyclohexanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1978, 4, 377-381.
- [47] Juaristi, E., & Cuevas, G. *The Anomeric Effect* 1995.
- [48] Jewett, J. G., Breeyear, J. J., Brown, J. H., & Bushweller, C. H. (2000). Stereodynamics of 1, 3, 5-Trialkyl-1, 3, 5-triazacyclohexanes: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Dynamic NMR Studies. Solvent Effects. Ab Initio and Molecular Mechanics Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 122(2), 308-323.
- [49] Larson, J. W., & McMahon, T. B. (1984). Hydrogen bonding in gas-phase anions. An experimental investigation of the interaction between chloride ion and Brønsted acids from ion cyclotron resonance chloride exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 106(3), 517-521.

- [50] Sim, G. A. (1987). Nitrogen inversion in the solid state: characterization of a conformational process in crystalline 1, 3, 5-tribenzyl-1, 3, 5-triazacyclohexane by X-ray analysis at several temperatures. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (14), 1118-1120.
- [51] Bouchemma, AHCENE., McCabe, P. H., & Sim, G. A. (1990). Conformation of 1, 3, 5-tri-p-tolylmethyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46(4), 671-674.
- [52] P Anson, I. A. (2007). *Synthesis of Novel Chromium based Catalyst Systems, and Investigation of their Activity in the Trimerisation of  $\alpha$ -Olefins* (Doctoral dissertation, University of Bath).
- [53] Latreche, S., Bouchemma, A., Bouacida, S., Mousser, H., & Mousser, A. (2006). 3, 5-Bis (2-fluorophenyl)-1-isopropyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(11), o4960-o4962.
- [54] Hartwig, J. F. (2008). Carbon–heteroatom bond formation catalysed by organometallic complexes. *Nature*, 455(7211), 314-322.
- [55] Lüttringhaus, A., & Kullick, W. (1959). Gemischte carbonylkomplexe des Cro und des Moo mit organo-stickstoffverbindungen. *Tetrahedron Letters*, 1(10), 13-15.
- [56] R. Fuchs, P. Klüfers, (1992). Heteronucleare Komplexverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, VII. — Umsetzungen VON  $(\text{NH}_3)_x\text{CuCo}(\text{CO})_4$  mit Methylendiaminen. Die Strukturen von  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu^2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$  (Me<sub>3</sub>triaz = 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan),  $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$ ,  $[\{\text{nPrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$ ,  $[\{(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]$  und  $[(\mu\text{-N:N'-hmt})\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]_{\text{n/n}} \cdot \text{THF}$  (hmt = Hexamethylentetramin). *J. Organomet. Chem.* 424, 353–370.
- [57] Baker, M. V., Brown, D. H., Skelton, B. W., & White, A. H. (1999). Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (9), 1483-1490.
- [58] Baker, M. V., & North, M. R. (1998). 1, 3, 5-Trimethyl-1, 3, 5-triazacyclohexane tricarbonyl complexes of Mo and W as sources of the fac-M (CO) 3 fragment. Mild syntheses of fac-[M (CO) 3 (CH<sub>3</sub>CN) 3](M= Mo, W), [W (CO) 3 (PR<sub>3</sub>) 3], [W (CO)(alkyne) 3] and [W (CO) 3 ( $\pi$ -arene)] complexes. *Journal of organometallic chemistry*, 565(1-2), 225-230.
- [59] Baker, M. V., North, M. R., Skelton, B. W., & White, A. H. (1999). Oxidations of (R<sub>3</sub>tach) M (CO) 3 Complexes [M= Cr, Mo, W; R<sub>3</sub>tach= 1, 3, 5-Trialkyl-1, 3, 5-triazacyclohexane (R= t-Bu, Bn)]. Crystal Structures of (t-Bu<sub>3</sub>tach) MO<sub>3</sub> · 15H<sub>2</sub>O (M= Mo, W). *Inorganic chemistry*, 38(20), 4515-4521.
- [60] Armanasco NL, Baker MV, Barnes AG, Brown DH, Hesler VJ, North MR, Lee D, Paroline MJ, Rauchfuss TB.(2010). tricarbonyl 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazacyclohexane

complexes of Chromium(0), Molybdenum(0), and Tungsten(0)  $[M(CO)_3(Me_3TACH)]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). *Inorganic Syntheses*, 35: 109-128

[61] Armanasco, N. L., Baker, M. V., North, M. R., Skelton, B. W., & White, A. H. (1998). Comparative investigation of the Group 6 (Cr, Mo or W) metal carbonyl complexes of 1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1145-1150.

[62] Baker, M. V., Brown, D. H., Skelton, B. W., & White, A. H. (2000). Group 6 metal complexes of 1, 3, 5-tri(4-pentynyl)-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5), 763-768.

[63] Baker, M. V., Palermo, M. C., Skelton, B. W., & White, A. H. (1999). Titanium (IV) imido complexes of 1, 3, 5-trialkyl-1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Australian journal of chemistry*, 52(3), 179-184.

[64] Venugopal, A., Kamps, I., Bojer, D., Berger, R. J., Mix, A., Willner, A., ... & Mitzel, N. W. (2009). Neutral ligand induced methane elimination from rare-earth metal tetramethylaluminates up to the six-coordinate carbide state. *Dalton Transactions*, (29), 5755-5765.

[65] Braband, H., Imstepf, S., Felber, M., Spingler, B., & Alberto, R. (2010). Triazacyclohexane (tach) Complexes of High-Valent Rhenium: Syntheses of  $[(R_3tach)ReO_3]^+(R = -CH_3, -CH_2C_6H_5)$  and Its Substitution Reactions. *Inorganic chemistry*, 49(4), 1283-1285.

[66] Willey, G. R., Woodman, T. J., Somasundaram, U., Aris, D. R., & Errington, W. (1998). Azamacrocyclic stabilisation of the halogenocations  $MX_3^+$  where  $M = Ge$  or  $Sn$  and  $X = Cl$  or  $Br$ . Synthesis and molecular structures of  $[GeCl_3(L_1)]^+ 2 [H_3O]^+ Cl^- 3 \cdot MeCN$ ,  $[SnCl_3(L_1)]^+ 2 [SnCl_6]^{2-} 4 MeCN$ ,  $[GeBr_3(L_2)]^+ 2 [MeNH_3]^+ Br^- 3 \cdot MeCN$  and  $[SnBr_3(L_2)]^+ 2 [SnBr_6]^{2-}$ —where  $L_1 = 1, 4, 7$ -trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononane and  $L_2 = 1, 3, 5$ -trimethyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (15), 2573-2576.

[67] Tredget, C. S., Lawrence, S. C., Ward, B. D., Howe, R. G., Cowley, A. R., & Mountford, P. (2005). A family of scandium and yttrium tris ((trimethylsilyl) methyl) complexes with neutral  $N_3$  donor ligands. *Organometallics*, 24(13), 3136-3148.

[68] Hülsmann, M., Neumann, B., Stammler, H. G., & Mitzel, N. W. (2012). Complex Formation of Calcium Bis (tetraethylaluminate) with N-Donor Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(26), 4200-4209.

[69] Strohmman, C., & Gessner, V. H. (2008). A Precoordination Complex of 1, 2, 3-Trimethyl-1, 3, 5-triazacyclohexane with tert-Butyllithium as Key Intermediate in Its Methylene Group Deprotonation. *Chemistry—An Asian Journal*, 3(11), 1929-1934.

[70] Whiteley, M. W. (1990). Organometallic chemistry of monometallic species. *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, 87, 341-358.

- [71] Bradley, D. C., Frigo, D. M., Harding, I. S., Hursthouse, M. B., & Motevalli, M. (1992). A six-coordinate complex of indium (III) containing trimethylindium bonded to N, N', N''-triisopropyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 577-578.
- [72] Köhn, R. D., & Kociok-Köhn, G. (1994). CrIII and FeIII Complexes with  $\eta^3$ -1, 3, 5-Triazacyclohexane Ligands. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(18), 1877-1878.
- [73] Köhn, R. D., Kociok-Köhn, G., & Haufe, M. (1995).  $\eta^3$ -1, 3, 5-triazacyclohexane complexes of tribenzylchromium (III). *Journal of organometallic chemistry*, 501(1-2), 303-307.
- [74] Janiak, C., Scharmann, T. G., Brzezinka, K. W., & Reich, P. (1995). Transition-metal complexes with the novel scorpionate ligand dihydrobis (tetrazolyl) borate: synthesis and characterization of infinite two-dimensional metal-ligand frameworks and one-dimensional water substructures. *Chemische Berichte*, 128(4), 323-328.
- [75] Haufe, M., Köhn, R. D., Weimann, R., Seifert, G., & Zeigan, D. (1996). The chemistry of 1, 3, 5-triazacyclohexane complexes 5: cationic zinc (II) alkyl complexes of N-alkylated 1, 3, 5-triazacyclohexanes and 13-benzyl-1, 5, 9-triazatricyclo [7.3. 1.05, 13]-tridecane. *Journal of organometallic chemistry*, 520(1-2), 121-129.
- [76] Köhn, R., Seifert, G., & Kociok-Köhn, G. (1996). The Chemistry of 1, 3, 5-Triazacyclohexane Complexes, 4. Strained 1, 3, 5-Triazacyclohexane Complexes of Copper (I) and Copper (II). *Chemische Berichte*, 129(11), 1327-1333.
- [77] Köhn, R. D., Haufe, M., Kociok-Köhn, G., & Filippou, A. C. (1997). The Chemistry of 1, 3, 5-Triazacyclohexane Complexes. 6.1 Synthesis and Characterization of the Cobalt (II) Methoxide Core {Co<sub>3</sub> (OMe)<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>. *Inorganic chemistry*, 36(26), 6064-6069.
- [78] Armanasco, N. L., Baker, M. V., North, M. R., Skelton, B. W., & White, A. H. (1997). Chromium (0) tricarbonyl complexes of 1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (8), 1363-1368.
- [79] Bradley, D., & Harding, I. (1997). Thermodynamics of trimethylindium adducts of N, N', N''-trialkyl-1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (23), 4637-4642.
- [80] Armanasco, N. L., Baker, M. V., North, M. R., Skelton, B. W., & White, A. H. (1998). Comparative investigation of the Group 6 (Cr, Mo or W) metal carbonyl complexes of 1, 3, 5-triazacyclohexanes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1145-1150.
- [81] Brunner, H., Winter, A., & Nuber, B. (1998). Optically active transition metal compounds 114: The complexes ( $\eta^3$ -C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>) CuCl<sub>2</sub> and ( $\eta^3$ -C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>) M (CO)<sub>3</sub> (M=Cr, Mo, W) containing the ligand C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>=N, N', N''-tris [(S)-1'-phenylethyl] hexahydro-1, 3, 5-triazine. *Journal of organometallic chemistry*, 558(1-2), 213-218.

- [82] Willey, G. R., Woodman, T. J., Somasundaram, U., Aris, D. R., & Errington, W. (1998). Azamacrocyclic stabilisation of the halogenocations  $\text{MX}^{3+}$  where  $\text{M} = \text{Ge}$  or  $\text{Sn}$  and  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ . Synthesis and molecular structures of  $[\text{GeCl}_3(\text{L}1)]^+ 2 [\text{H}_3\text{O}]^+ \text{Cl}^- 3 \cdot \text{MeCN}$ ,  $[\text{SnCl}_3(\text{L}1)]^+ 2 [\text{SnCl}_6]^{2-} \cdot 4\text{MeCN}$ ,  $[\text{GeBr}_3(\text{L}2)]^+ 2 [\text{MeNH}_3]^+ \text{Br}^- 3 \cdot \text{MeCN}$  and  $[\text{SnBr}_3(\text{L}2)]^+ 2 [\text{SnBr}_6]^{2-}$  where  $\text{L}1 = 1, 4, 7$ -trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononane and  $\text{L}2 = 1, 3, 5$ -trimethyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (15), 2573-2576.
- [83] Haufe, M., Köhn, R. D., Kociok-Köhn, G., & Filippou, A. C. (1998). The chemistry of 1, 3, 5-triazacyclohexane complexes, 7 synthesis and structure determination of ethyl (-1, 3, 5-tribenzyl(-1, 3, 5-triazacyclohexane)) zinc (II)-hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry Communications*, 1(7), 263-266.
- [84] Westerhausen, M., & Schwarz, W. (1993). synthesis and spectroscopic characterization of alkaline-earth metal bis [bis (trimethylsilyl) phosphanide]-molecular-structure of ca [p (sime (3))(2)](2) center-dot-2tmta and ba [pa (sime (3))(2)](2) center-dot-4thf. *Journal of organometallic chemistry*, 463(1-2), 51-63.
- [85] Blotny, G. (2006). Recent applications of 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, 62(41), 9507-9522.
- [86] McDonagh, A. F., & Smith, H. E. (1968). Ring-chain tautomerism of derivatives of o-hydroxybenzylamine with aldehydes and ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, 33(1), 1-8.
- [87] Linde, H., Oelschlager H., Czirwitzky c. (1978). Umwandlung des tetrahydro-1, 3-oxazins in 1, 3, 5-trio (3-hydroxypropyl)-hexahydro-1, 3, 5-triazin-ein stabilitaets problem. *Arzneimittel-forsch.; dtsch.* ; (28) 6, 937-940.
- [88] Laurent, P. A., Riehl, M., & Frazao, S. C. (1967). Research on derivatives of quarternary ammonium of 5-methyl 5-ethyl and 5-hydroxymethyl (3, 7 dioxo-1 aza [3, 3, 0] octanes). *Bulletin de la société chimique de france*, (10), 3868.
- [89] Bowman-James, K., Bianchi, A., & García-España, E. (Eds.). (2012). Anion coordination chemistry. *John Wiley & Sons*.
- [90] Silver, G. C., & Trogler, W. C. (1995). Efficient cleavage of DNA by iron (III) triazacyclononane derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 117(14), 3983-3993.
- [91] Köhn, R. D., Haufe, M., Kociok-Köhn, G., Grimm, S., Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Selective trimerization of  $\alpha$ -olefins with triazacyclohexane complexes of chromium as catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(23), 4337-4339
- [92] Wu, F. J., Stahly, G. P., Fronczek, F. R., & Watkins, S. F. (1995). Trichloro (1, 4, 7-tri-n-butyl-1, 4, 7-triazacyclononane-N, N', N'') chromium. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 51(1), 18-20.

- [93] Köhn, R. D., Pan, Z., Mahon, M. F., & Kociok-Köhn, G. (2003). Coordination chemistry of copper-(I) and-(II) with 2-pyridylmethyl substituted triazacyclohexanes. *Dalton Transactions*, (11), 2269-2275.
- [94] Kickelbick, G., Rutzinger, D., & Gallauner, T. (2002). Synthesis of hexadentate hexahydro-1, 3, 5-triazine-based ligands and their copper (I) complexes. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 133(8), 1157-1164.
- [95] Köhn, R. D., Laudo, L. T., Pan, Z., Speiser, F., & Kociok-Köhn, G. (2009). Triangular tricopper (I) clusters supported by donor-substituted triazacyclohexanes. *Dalton Transactions*, (23), 4556-4568.
- [96] Kohn, R. D., Seifert, G., Pan, Z. D., Mahon, M. F., & Kociok-Kohn, G. (2003). Reactions of triazacyclohexanes with CuCl<sub>2</sub>: Surprising formation of a dimer between two [CuCl<sub>2</sub>]<sup>(-)</sup> ions with an unsupported cuprophilic attraction. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42(7), 793-796.
- [97] Anderson, J. E., Casarini, D., Ijeh, A. I., Lunazzi, L., & Tocher, D. A. (1995). Eclipsed Conformation for Both Axial and Equatorial N-CH<sub>2</sub> Bonds in N, N', N''-Tris (neopentyl)-1, 3, 5-triazane. *Journal of the American Chemical Society*, 117(11), 3054-3056.
- [98] Wass, D. F. (2007). Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation—breaking the rules in olefin oligomerisation. *Dalton Transactions*, (8), 816-819.
- [99] Dixon, J. T., Green, M. J., Hess, F. M., & Morgan, D. H. (2004). Advances in selective ethylene trimerisation—a critical overview. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(23), 3641-3668.
- [100] Bhandari, G., Kim, Y., McFarland, J. M., Rheingold, A. L., & Theopold, K. H. (1995). Paramagnetic (Benzyl) chromium complexes as homogeneous ethylene polymerization catalysts. *Organometallics*, 14(2), 738-745.
- [101] Kreisel, K. A., Yap, G. P., & Theopold, K. H. (2008). Synthesis, characterization, and electronic structure of diimine complexes of chromium. *Inorganic chemistry*, 47(12), 5293-5303.
- [102] Wasserscheid, P., Grimm, S., Köhn, R. D., & Haufe, M. (2001). Synthesis of Synthetic Lubricants by Trimerization of 1-Decene and 1-Dodecene with Homogeneous Chromium Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343(8), 814-818.
- [103] Köhn, R. D., Smith, D., Mahon, M. F., Prinz, M., Mihan, S., & Kociok-Köhn, G. (2003). Coordination chemistry of the activation of [(triazacyclohexane) CrCl<sub>3</sub>] with [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] and AlR<sub>3</sub>. *Journal of organometallic chemistry*, 683(1), 200-208.
- [104] Bhandari, G., Kim, Y., McFarland, J. M., Rheingold, A. L., & Theopold, K. H. (1995). Paramagnetic (Benzyl) chromium complexes as homogeneous ethylene polymerization catalysts. *Organometallics*, 14(2), 738-745.

- [105] Clark, A. (1970). Olefin polymerization on supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Reviews*, 3(1), 145-173.
- [106] Wang, L., Lu, R. S., Bau, R., & Flood, T. C. (1993). Coordination polymerization of ethylene by single-component rhodium catalysts in protic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 115(15), 6999-7000.
- [107] K.D. Kalin, Z. Teyklar, Bioinorganic Chemistry of Copper. *Chapman & Hall*, New York, 1993.
- [108] Kitajima, N., & Moro-oka, Y. (1994). Copper-dioxygen complexes. Inorganic and bioinorganic perspectives. *Chemical Reviews*, 94(3), 737-757.
- [109] Karlin, K. D., & Gultneh, Y. (1987). Binding and activation of molecular oxygen by copper complexes. *Progress in inorganic chemistry*, 35, 219-327.
- [110] Kitajima, N., Fujisawa, K., Fujimoto, C., Morooka, Y., Hashimoto, S., Kitagawa, T., ... & Nakamura, A. (1992). A new model for dioxygen binding in hemocyanin. Synthesis, characterization, and molecular structure of the  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  peroxo dinuclear copper (II) complexes,  $[\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-R}_2\text{pz})_3)]_2(\text{O}_2)(\text{R}=\text{isopropyl and Ph})$ . *Journal of the American Chemical Society*, 114(4), 1277-1291.
- [111] Mahapatra, S., Halfen, J. A., Wilkinson, E. C., Que Jr, L., & Tolman, W. B. (1994). Modeling copper-dioxygen reactivity in proteins: aliphatic CH bond activation by a new dicopper (II)-peroxo complex. *Journal of the American Chemical Society*, 116(21), 9785-9786.
- [112] Chaudhuri, P., & Wieghardt, K. (1987). The chemistry of 1, 4, 7-triazacyclononane and related tridentate macrocyclic compound. *Prog. Inorg. Chem*, 35, 329-436.
- [113] Kuramshin, A. I., Asafyeva, E. V., & Cherkasov, R. A. (2005). Preparation of Complexes  $\eta^4\text{-4-(1, 3-Diphenyl-2-propen-1-one)-}\eta^3\text{-3-(1, 3, 5-triorganyl-1, 3, 5-triazacyclohexane)}$  carbonyl tungsten (0) and Their Reactions with Diethyl Phosphite. *Russian journal of organic chemistry*, 41(5), 779-783
- [114] Köhn, R. D., Pan, Z., Kociok-Köhn, G., & Mahon, M. F. (2002). New sandwich complexes of praseodymium (iii) containing triazacyclohexane ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2344-2347.
- [115] Köhn, R. D., Coxon, A. G., Hawkins, C. R., Smith, D., Mihan, S., Schuhen, K., ... & Kociok-Köhn, G. (2014). Selective trimerisation and polymerisation of ethylene: Halogenated chromium triazacyclohexane complexes as probes for an internal 'halogen effect'. *Polyhedron*, 84, 3-13.
- [116] Flores-Parra, A., & Sanchez-Ruiz, S. A. (1999). New 1, 3, 5-heterocyclohexanes: Dioxazines, oxadiazines, thiadiazines, oxathiazines and triazines and their amination, *transamination and disproportionation reactions*. *Heterocycles*, 51(9), 2079-2092.

- [117] Kobayashi, M., Iwamoto, R., & Tadokoro, H. (1966). Vibrational Spectra of Trioxane and Trioxane-d 6. *The Journal of Chemical Physics*, 44(3), 922-933.
- [118] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography*, 42(2), 339-341.
- [119] Sheldrick, G. M. (2015). Crystallographic Shelves: Space-Group Hierarchy Explained. *Acta Cryst. A*, 71, 3-8.
- [120] Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst. C*, 71, 3-8.
- [121] Farrugia L., (1997), ORTEP-3 for Windows-aversion of ORTEP III with aGraphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5Part1):.565.
- [122] Bruno,I.J.,et al., (2002), New soft ware for searching the Cambridge Structural Data base an Visualizing crystals tructures. *ActaCrystallographica Section*, B58(3Part1):p.389-397.
- [123] Spek,A., Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*,(2003). 36(1):p.7-13.
- [124] Chebbah, M., Messai, A., Bilge, D., Bouchemma, A., & Parlak, C. (2017). New unsymmetrically substituted triazacyclohexanes: Synthesis, characterisation, antimicrobial properties and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1129, 152-159.
- [125] Maliyappa, M. R., Keshavayya, J., Mallikarjuna, N. M., Krishna, P. M., Shivakumara, N., Sandeep, T., ... & Nazrulla, M. A. (2019). Synthesis, characterization, pharmacological and computational studies of 4, 5, 6, 7-tetrahydro-1, 3-benzothiazole incorporated azo dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 630-641.
- [126] Malki, S., Lefrada, L., Mazouz, W., Duparc, V. H., Schaper, F., Bouchemma, A., ... & Bouhenguel, M. (2017). Synthesis, spectral studies and antimicrobial activity of a new hexahydrotriazine compound. *Journal of New Technology and Materials*, 277(5673), 1-4.
- [127] Saadeh, S. M. (2013). Synthesis, characterization and biological properties of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with an SNO functionalized ligand. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(2), 191-196.
- [128] Lowy, F. D. (1998). Staphylococcus aureus infections. *New England journal of medicine*, 339(8), 520-532.
- [129] Nataro, J. P., & Kaper, J. B. (1998). Diarrheogenic escherichia coli. *Clinical microbiology reviews*, 11(1), 142-201.
- [130] Livermore, D. M. (2002). Multiple mechanisms of antimicrobial resistance in Pseudomonas aeruginosa: our worst nightmare. *Clinical infectious diseases*, 34(5), 634-640.

[131] Baerends, E. J., Ellis, D. E., & Ros, P. J. C. P. (1973). Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure. *Chemical Physics*, 2(1), 41-51.

(a) E. J. Baerends, D. E. Ellis P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, S12, 169. (c) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.

[132] E. J. Baerends et al. Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije

[133] Becke, A. D. (1986). Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8), 4524-4529.

a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

[134] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.

(a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.

[135] Flükiger, P., Lüthi, H. P., Portmann, S., & Weber, J. (2001). MOLEKEL, Version 4.3. win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001.

P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, **2000-2001**.

[136] Latreche, S., Bouchemma, A., Bouacida, S., Bouhenguel, M., & Mousser, A. (2006). 3, 5-Bis (4-fluorophenyl)-1-propyl-1, 3, 5-triazacyclohexane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(10), o4674-o4675.

[137] Lamraoui, H., Messai, A., Bilge, D., Bilge, M., Bouchemma, A., & Parlak, C. (2017). A comparative study of two novel unsymmetrically substituted triazacyclohexanes. *Journal of Molecular Structure*, 1138, 64-70.

[138] Chebbah, M., & Bouchemma, A. (2018). *Synthèse, analyse conformationnelle et réactivité des Azacyclohexanes* (Doctoral dissertation, université oum el bouaghi).

[139] Lefrada, L., Köhn, R. D., Bouchemma, A., Schaper, F., & Malki, S. (2019). Synthesis and characterisation of new asymmetric triazacyclohexanes compound. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26(4), 1084-1088.

[140] Bouchemma, A. (1990). *Synthesis and Conformation of Azacyclohexanes* (Doctoral dissertation, ProQuest Dissertations & Theses.).

[141] Abdelmalek, F. (2017). *Synthèse de composés poly (hétéro) aromatiques d'intérêt bio-organique ou inorganique par catalyse homogène et étude de leur coordination avec des métaux de transition* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

- [142] Yusman, T. A., Kochin, S. G., Lukov, V. V., Zaletov, V. G., & Garnovskii, A. D. (1993). Metal chelates of salicylaldehyde N-2-benzothiazolyldrazone. *Russian journal of inorganic chemistry*, 38(5), 801-803.
- [143] Garg, B. S., & Kumar, D. N. (2003). Spectral studies of complexes of nickel (II) with tetradentate schiff bases having N2O2 donor groups. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(2), 229-234.
- [144] Tanaka, M., Kitaoka, M., Okawa, H., & Kida, S. (1976). Binuclear Metal Complexes. XV. Copper (II) and Nickel (II) Complexes of Binucleating Ligands Derived From 3-Formyl-salicylic Acid and Diamines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 49(9), 2469-2473.
- [145] Gliemann, G. (1978). K. Nakamoto: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1978. 3. Aufl., XV, 448 Seiten mit 109 Abbildungen und 95 Tabellen. Preis: \$31, 15. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 82(11), 1263-1263.
- [146] Percy, G. C., & Thornton, D. A. (1972). N-aryl salicylaldimine complexes: Infrared and PMR spectra of the ligands and vibrational frequencies of their metal (II) chelates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 34(11), 3357-3367.
- [147] Biradar, N. S., Patil, M. D., & Goudar, T. R. (1975). Dioxouranium (VI) complexes with aldoximes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37(6), 1437-1439.
- [148] Marcu, A., Stanila, A., Cozar, O., & David, L. (2008). Structural investigations of some metallic complexes with threonine as ligand. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10(4), 830-833.
- [149] Terbouche, A. (2004). *Stabilité en solution, modélisation, synthèse et caractérisation des complexes de zinc (II), nickel (II) et cobalt (II) avec ligand polydentate* (Doctoral dissertation).
- [150] Lever, A. B. P. (1968). Crystal field spectra. Inorganic electronic spectroscopy. Elsevier, Amsterdam, London, New York, The Netherlands, 17, 225-243.
- [151] Rahmouni, S. (2018). *Synthèse caractérisation structurale de complexes et ligands dérivés de dha: etude electrochimique, theorique et cathecolase activite* (Doctoral dissertation).
- [152] Mokhtari, R. (2012). *Synthèse et caractérisation de complexes de Cu (II) et de Ni (II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées* (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [153] Boerrigter, P. T., Te Velde, G., & Baerends, J. E. (1988). Three-dimensional numerical integration for electronic structure calculations. *International journal of quantum chemistry*, 33(2), 87-113.

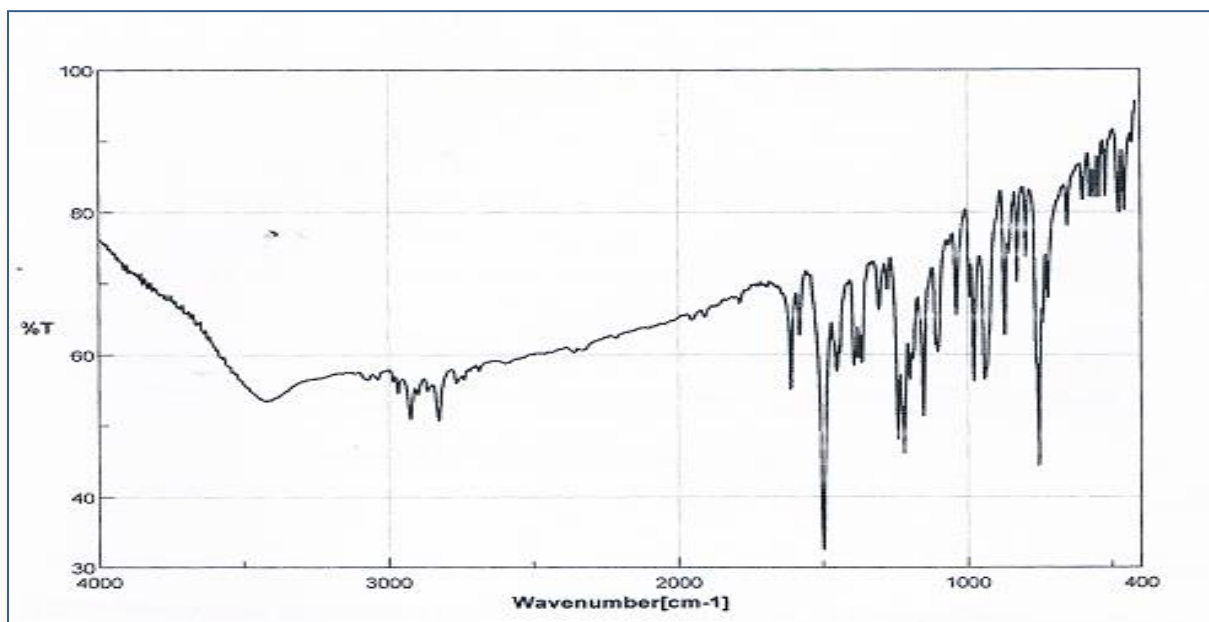
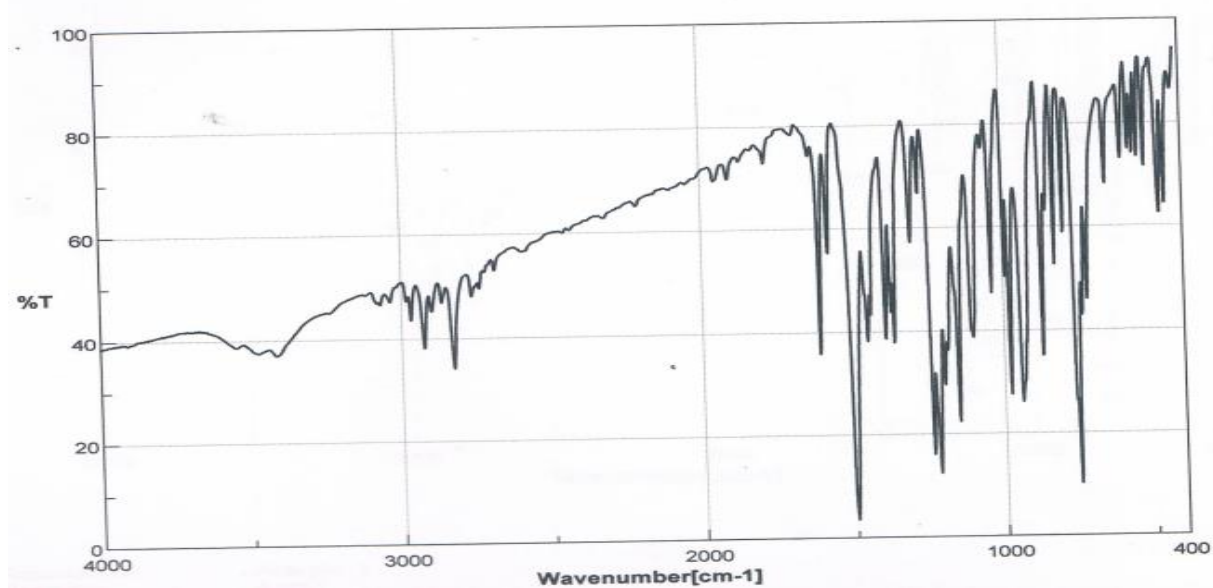
- [154] te Velde, G., & Baerends, E. J. (1992). Numerical integration for polyatomic systems. *Journal of Computational Physics*, 99(1), 84-98.
- [155] Sidgwick, N. V., & Powell, H. M. (1940). Bakerian Lecture: Stereochemical types and valency groups. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 176(965), 153-180.
- [156] Pierre, G., Teller, P. (2007). Introduction à la chimie organometallique, Université Pierre & Marie Curie, France.
- [157] Astruc, D. (1988). Nineteen-electron complexes and their role in organometallic mechanisms. *Chemical Reviews*, 88(7), 1189-1216.
- [158] Sidgwick, N. V. (1927). Electronic theory of valency, Cornell University Press: Ithaca.
- [159] Albright, T. A., Burdett, J. K., & Whangbo, M. H. (2013). *Orbital interactions in chemistry*. John Wiley & Sons.
- [160] Poli, R. (1996). Open-shell organometallics as a bridge between Werner-type and low-valent organometallic complexes. The effect of the spin state on the stability, reactivity, and structure. *Chemical reviews*, 96(6), 2135-2204.
- [161] Allen, F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3), 380-388.

# Annexe

## ANNEXE I

## LES TRIAZACYCLOHEXANES

## 1. Spectres FT/IR des TACs

Spectre IV.51 Spectre FT/IR du  $(o\text{-Fph})_3\text{TAC}$ Figure IV.52 Spectre FT/IR du  $(p\text{-Fph})_3\text{TAC}$

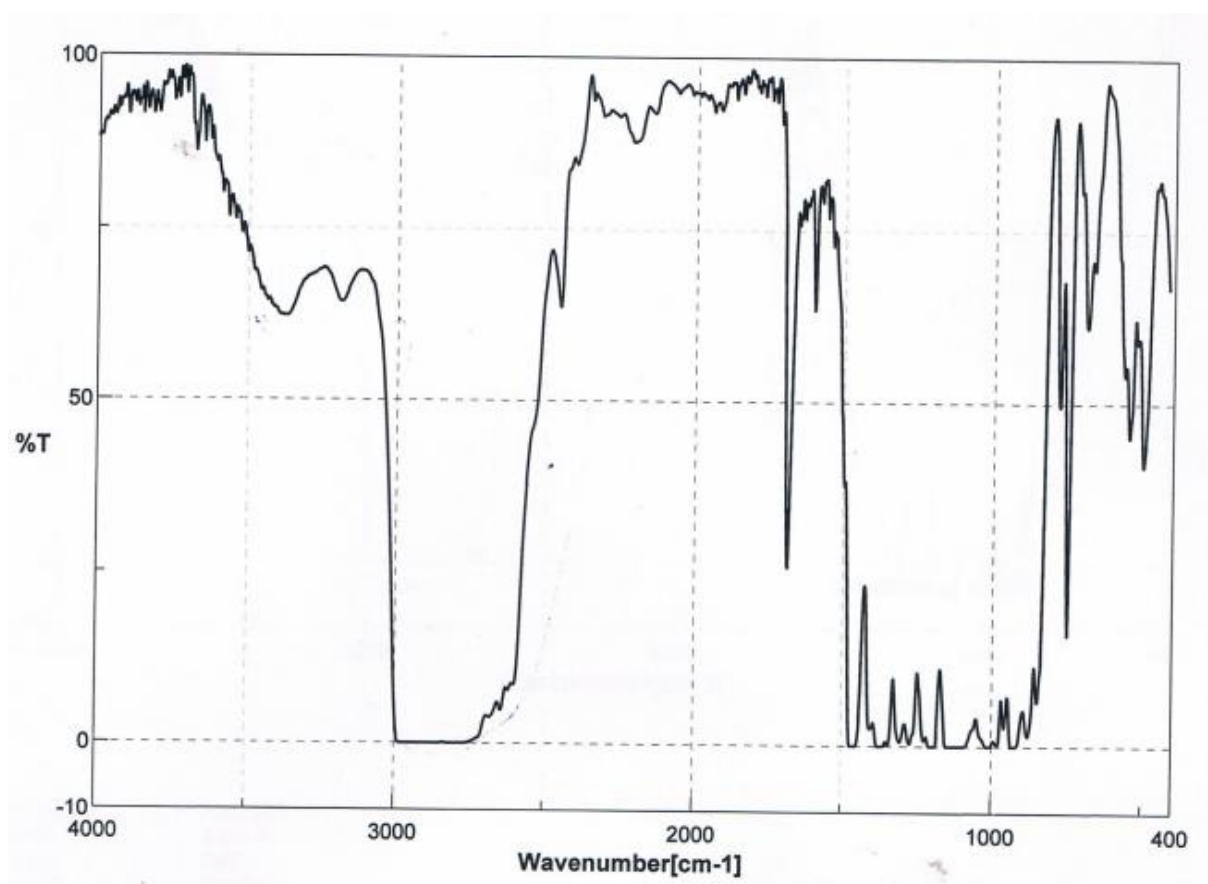


Figure IV.53 Spectre FT/IR de (Pr)<sub>3</sub>TAC

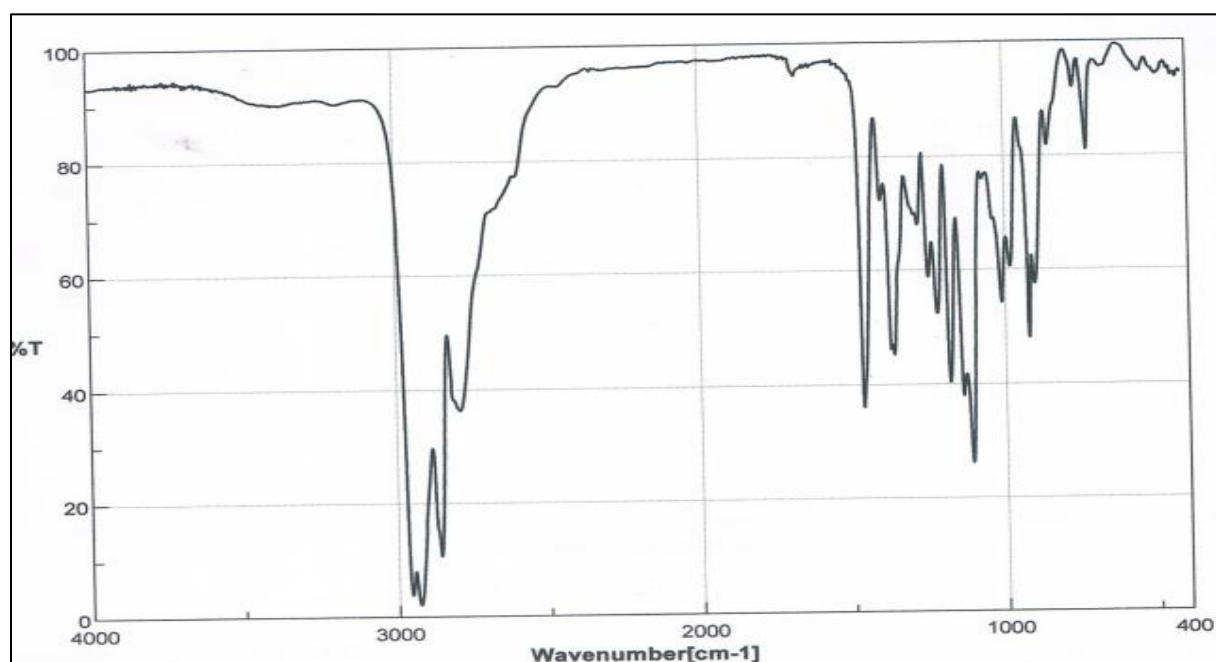


Figure IV.54 Spectre FT/IR de (iPr)<sub>3</sub>TAC

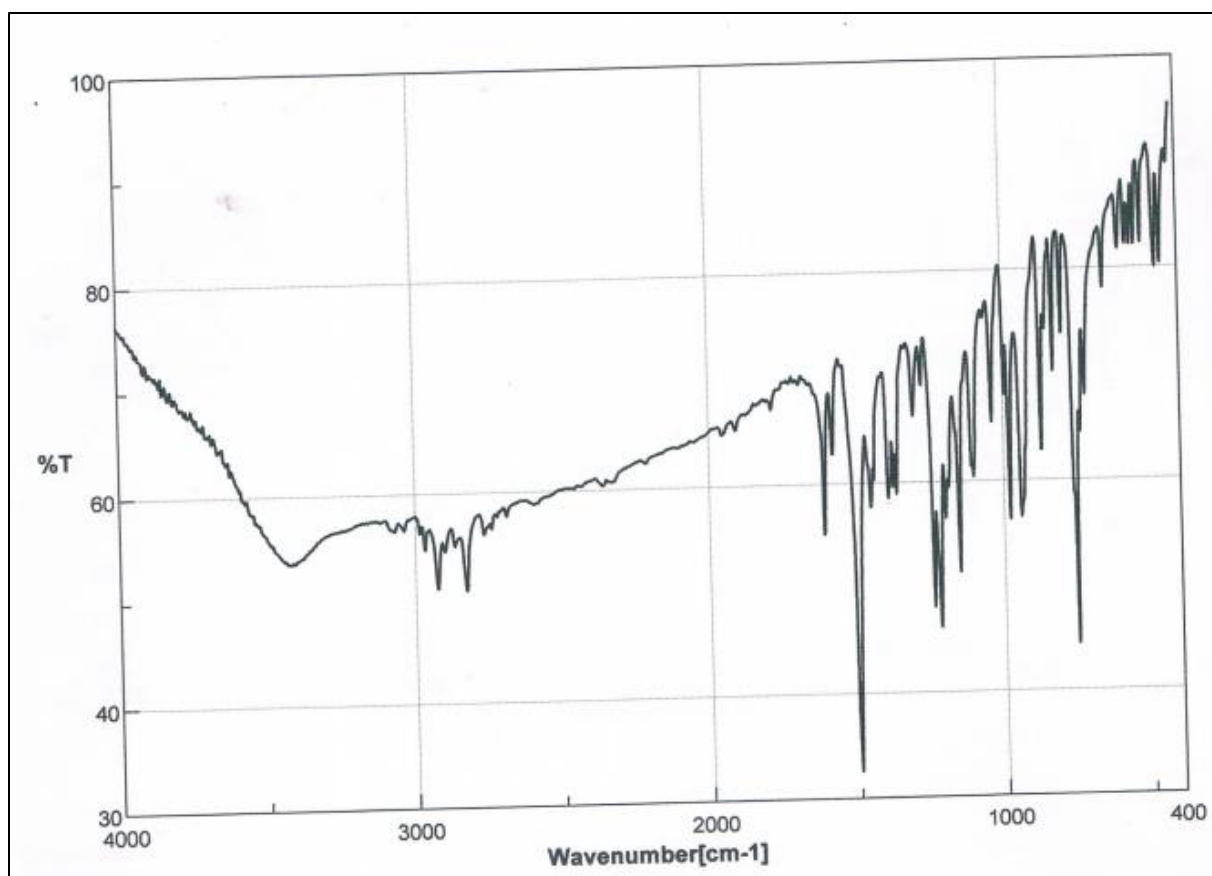


Figure IV.55 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub>PrTAC(70)

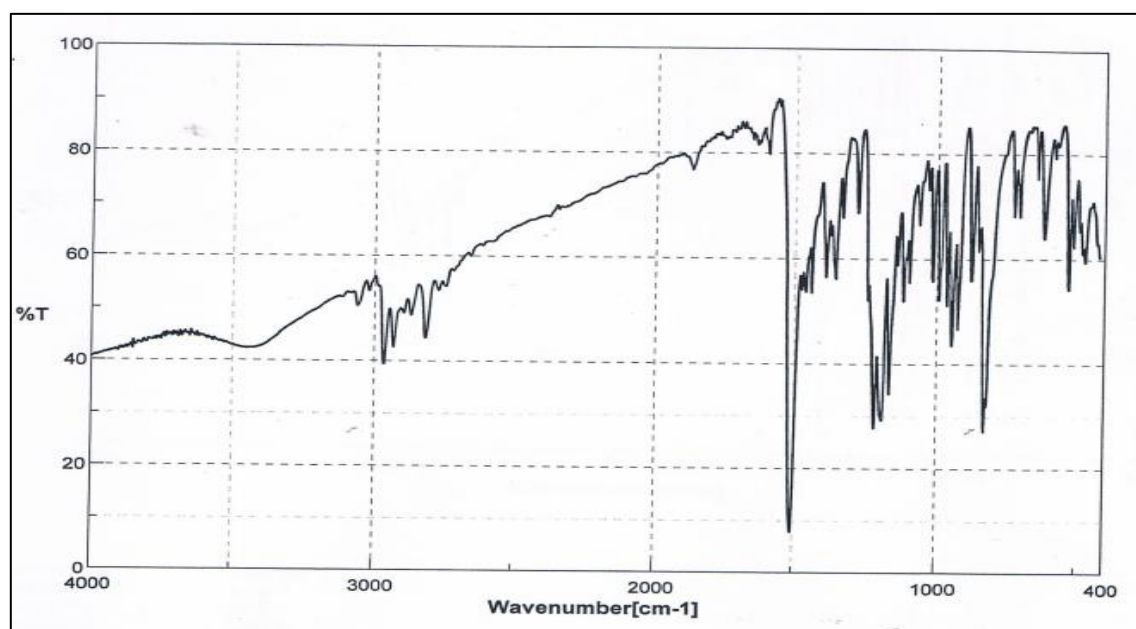


Figure IV.56 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub>iPrTAC (71)

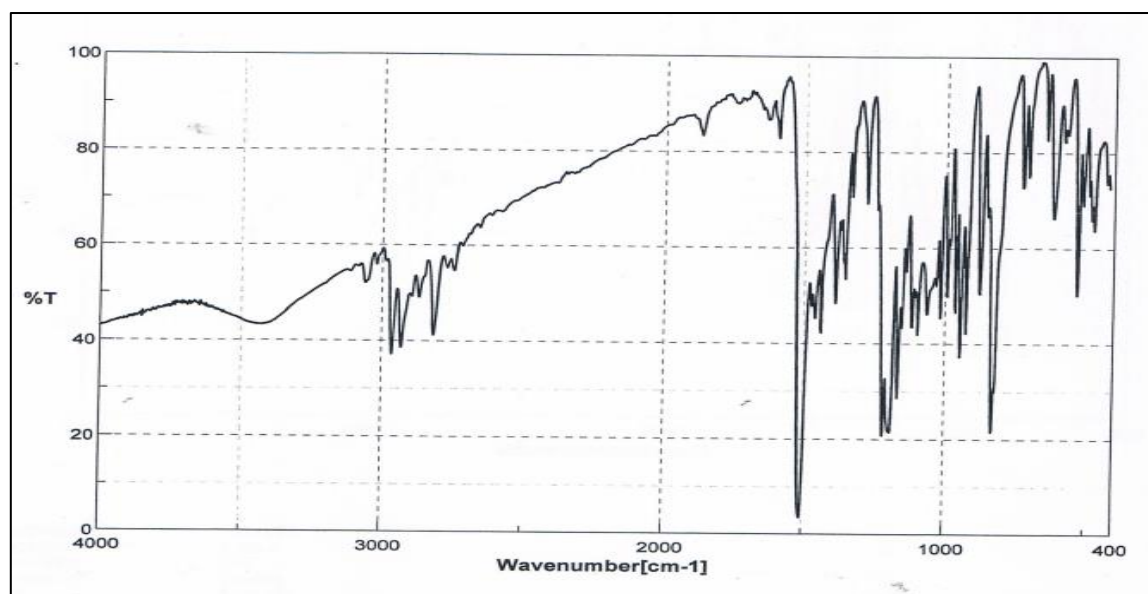


Figure IV.57 Spectre FT/IR de (iPr)<sub>2</sub>p-FphTAC (72)

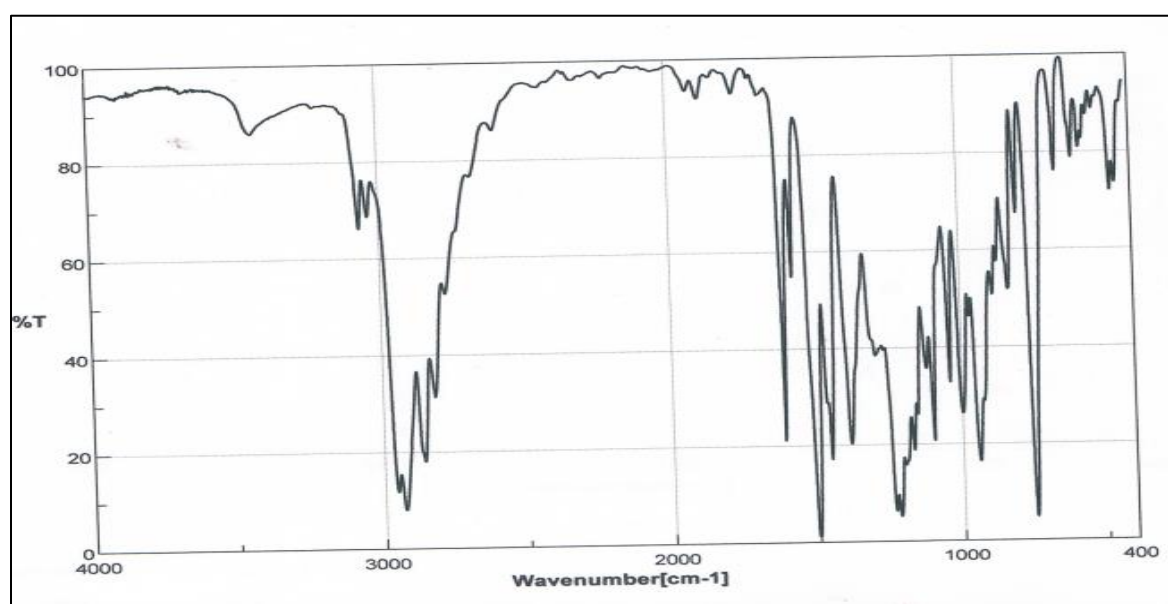


Figure IV.58 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> BuTAC (73)

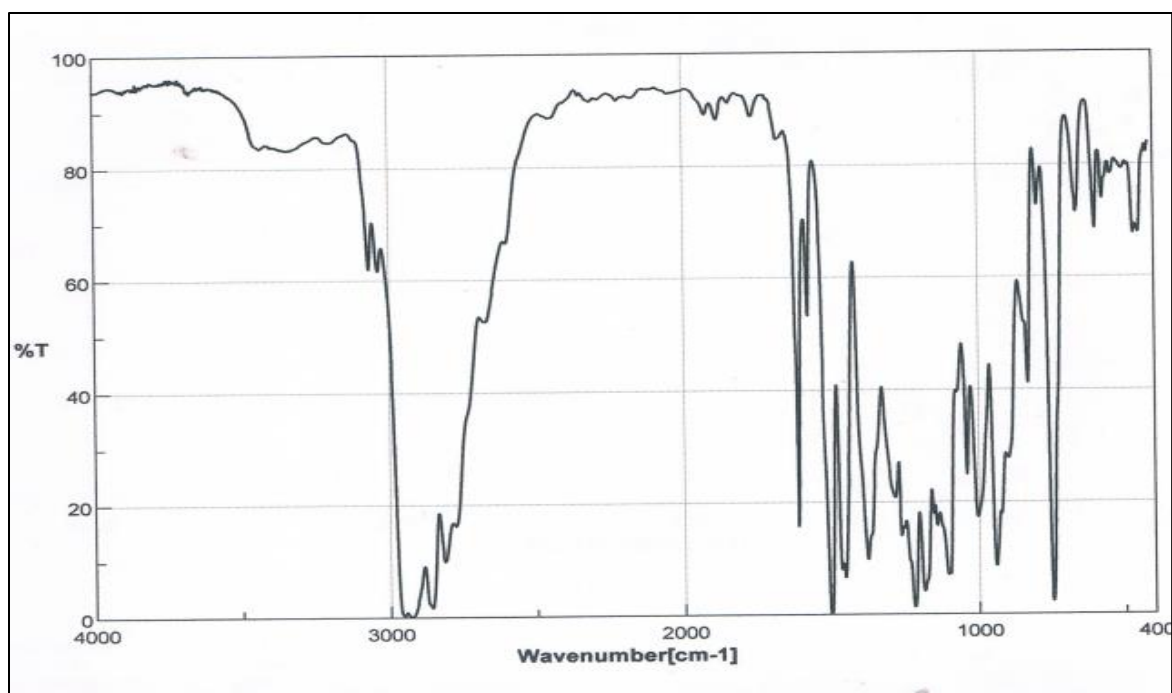


Figure IV.59 Spectre FT/IR de (Bu)<sub>2</sub>p-FphTAC (74)

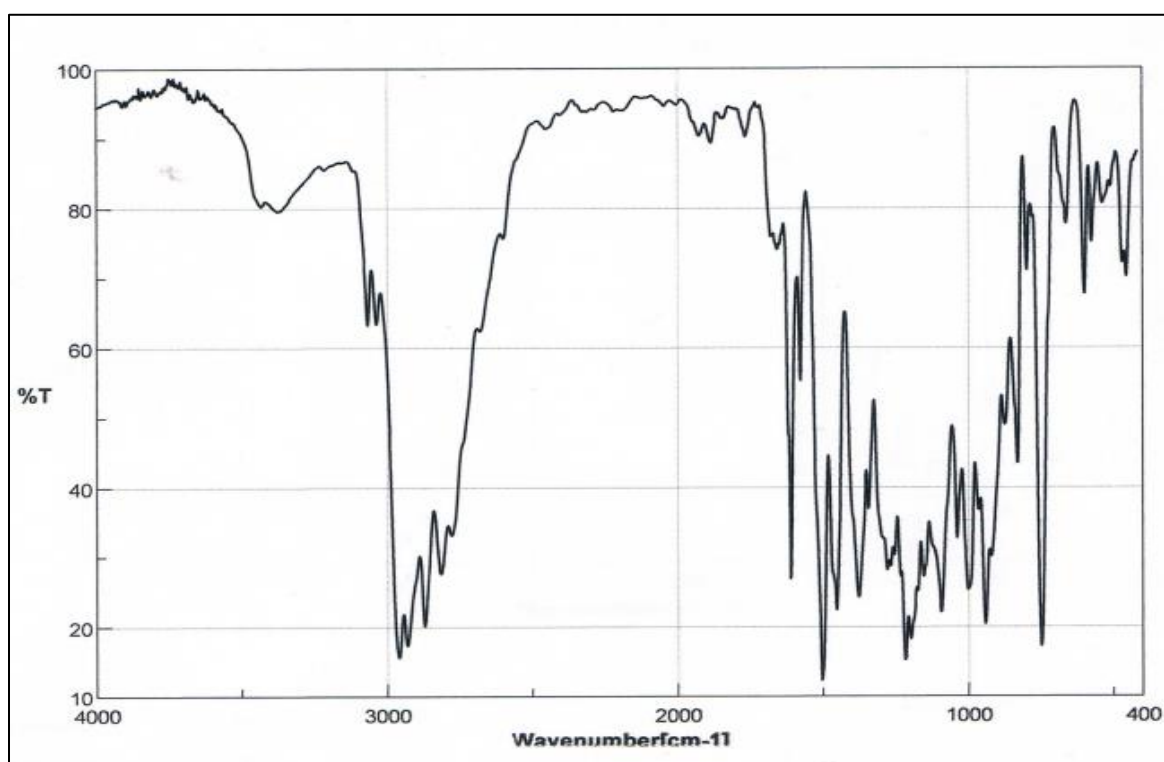


Figure IV.60 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> PenTAC (75)

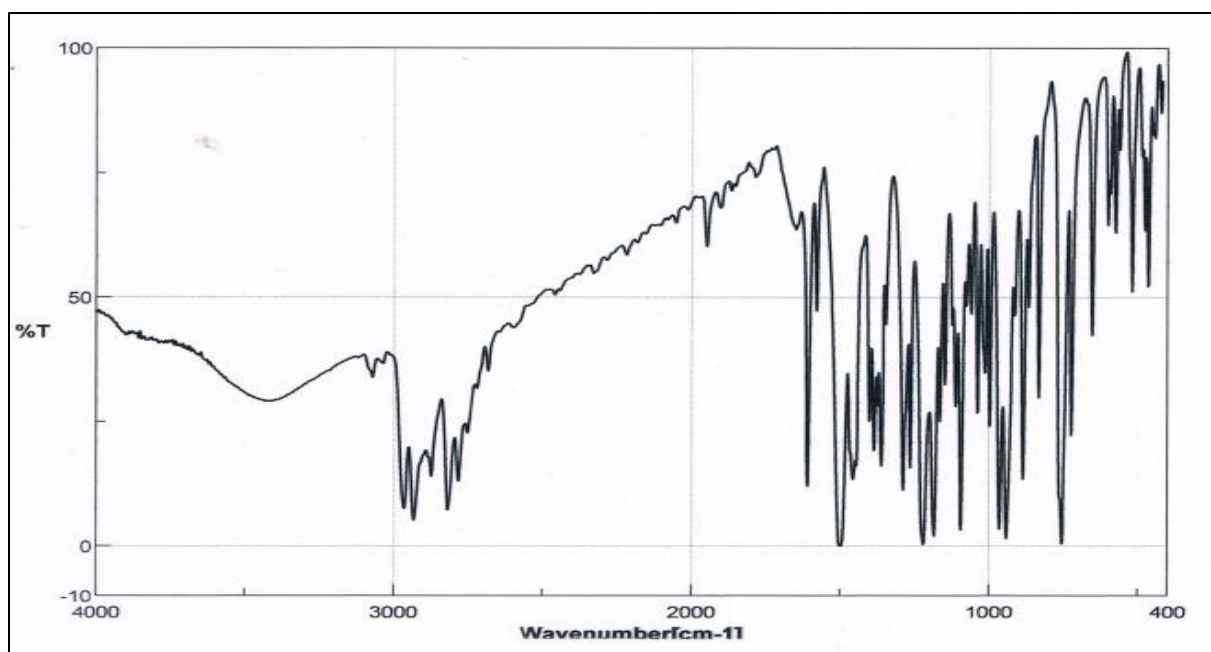


Figure IV.61 Spectre FT/IR de (Pen)<sub>2</sub>p-FphTAC (76)

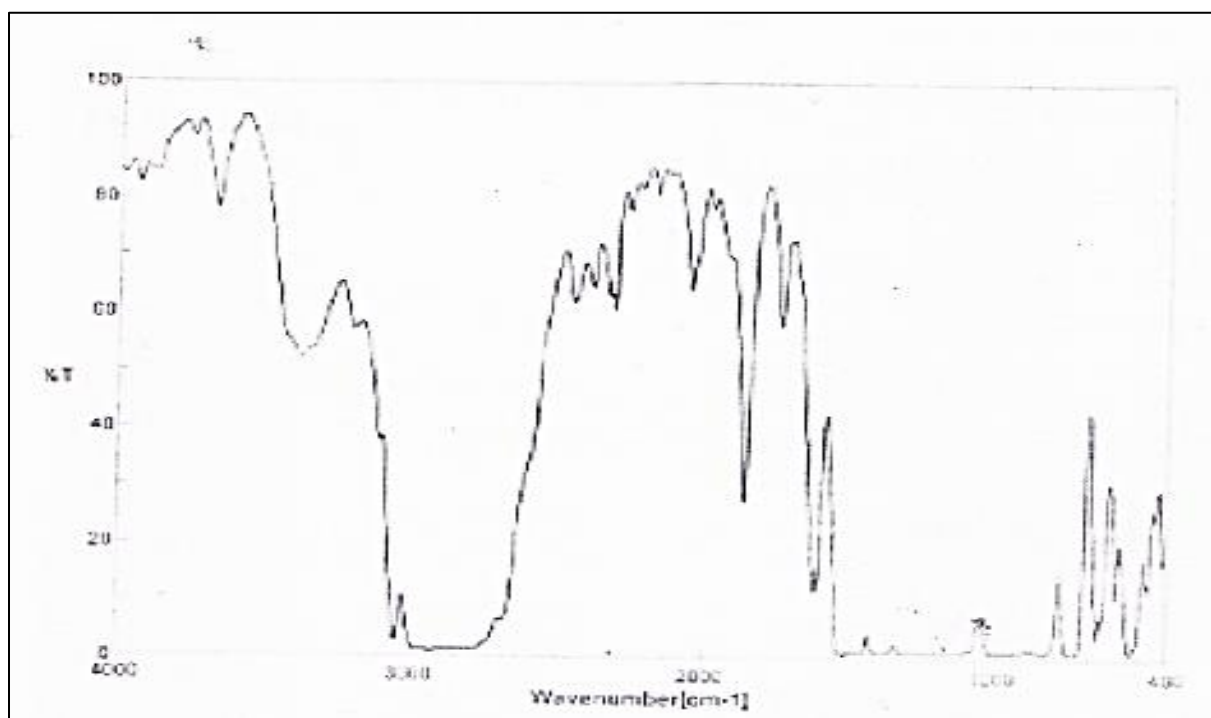


Figure IV.62 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> HexTAC (77)

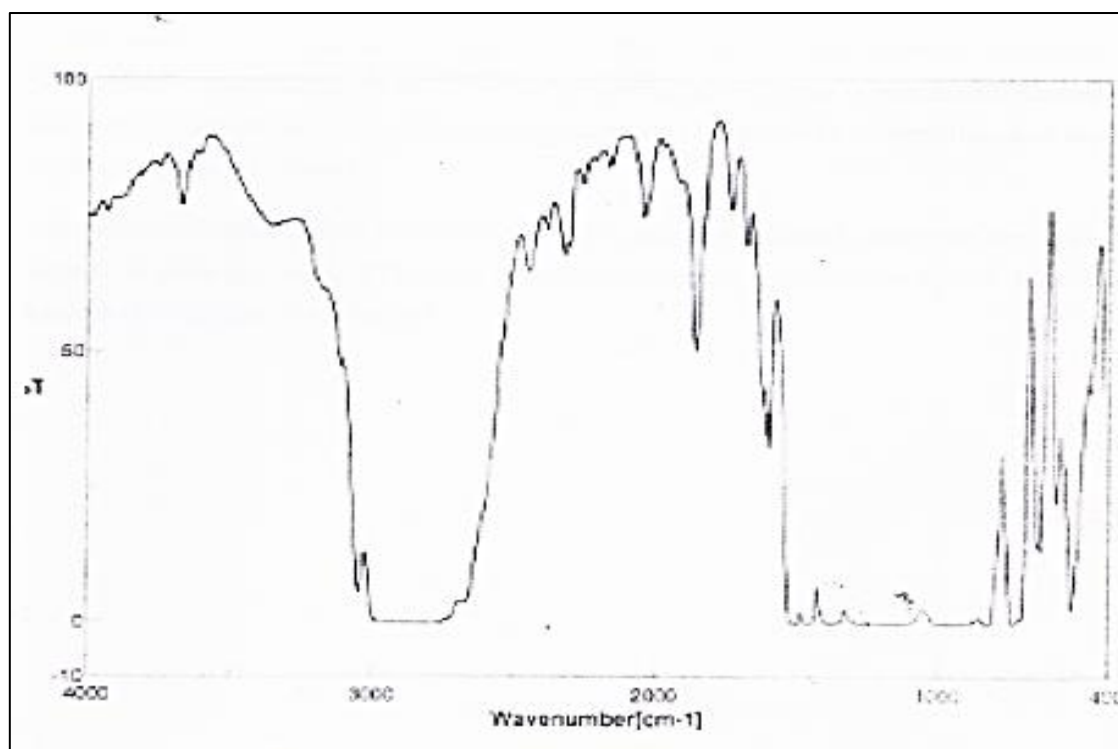


Figure IV.63 Spectre FT/IR de (p-Fph)<sub>2</sub> OctTAC (78)

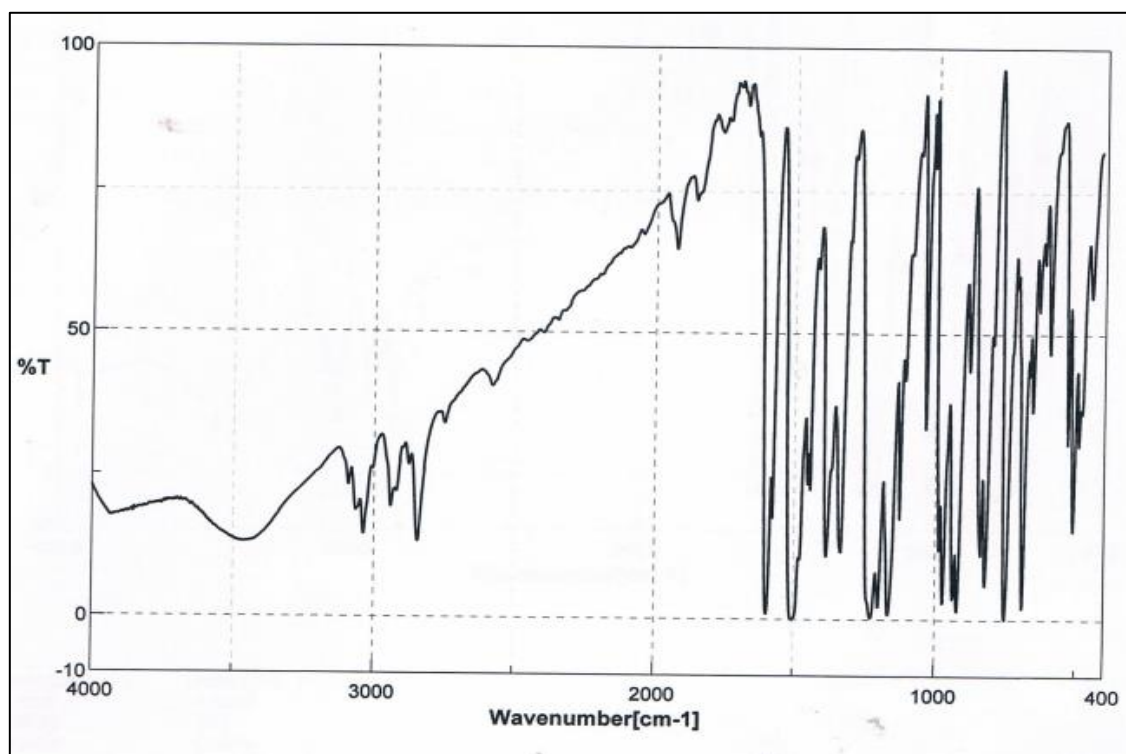
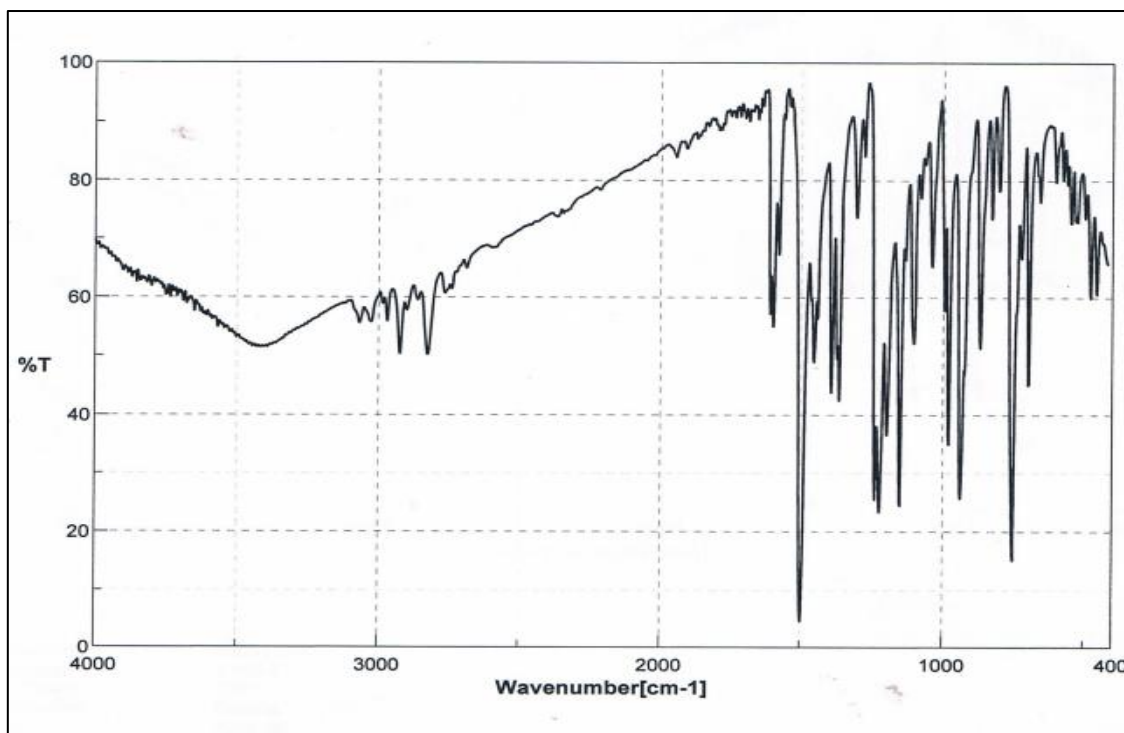
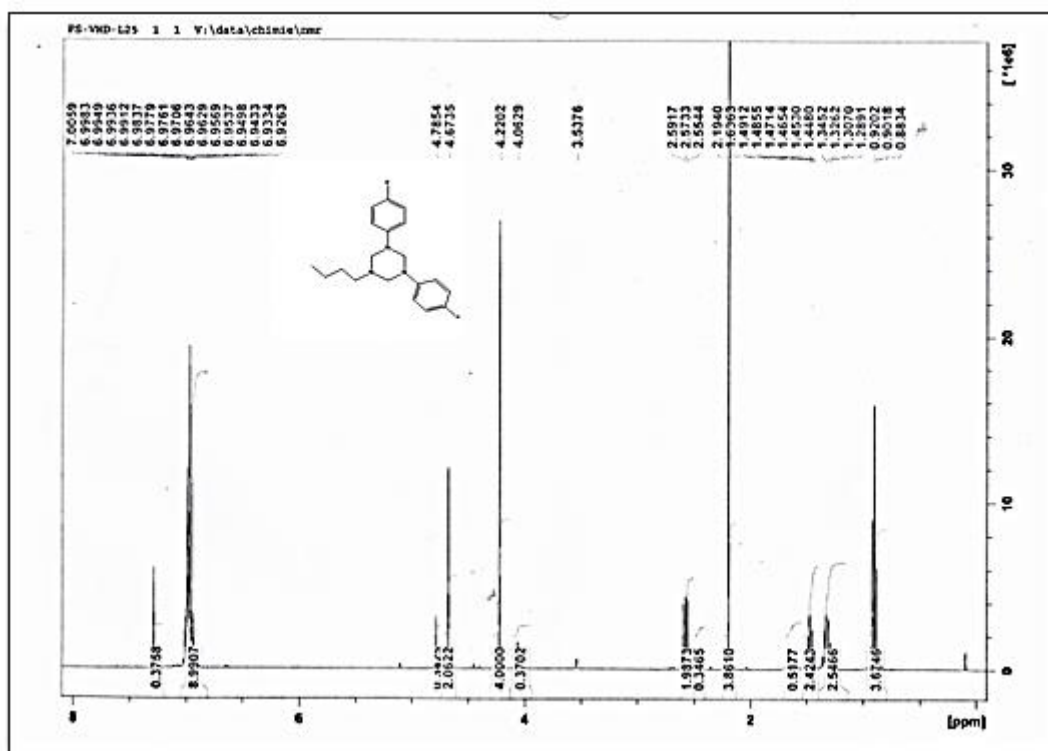
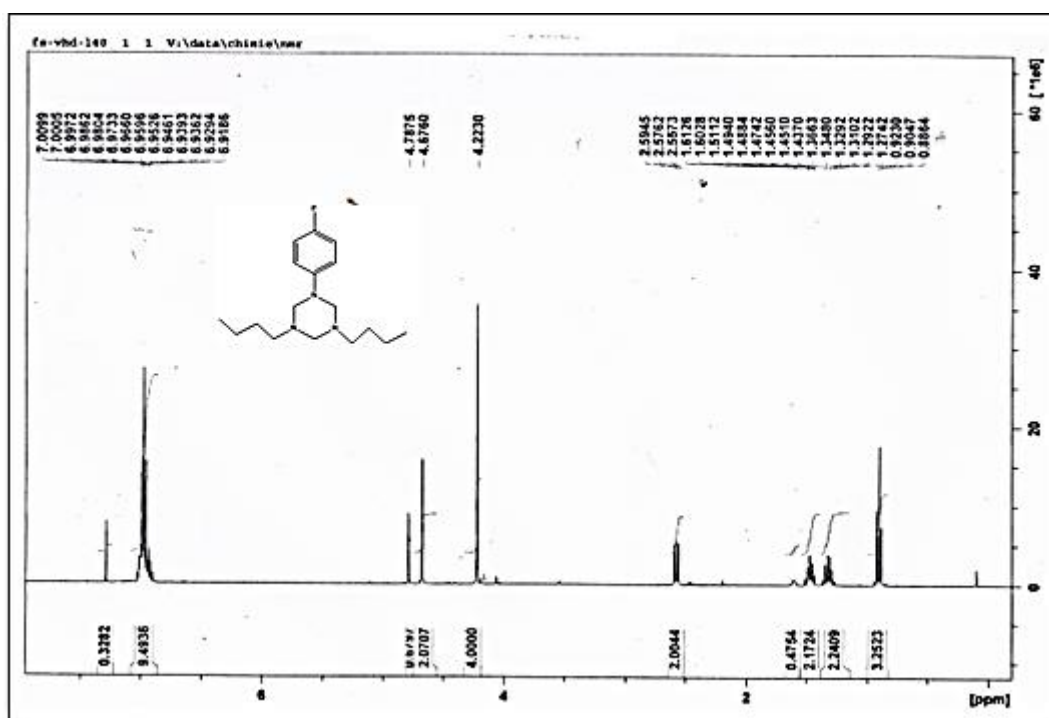
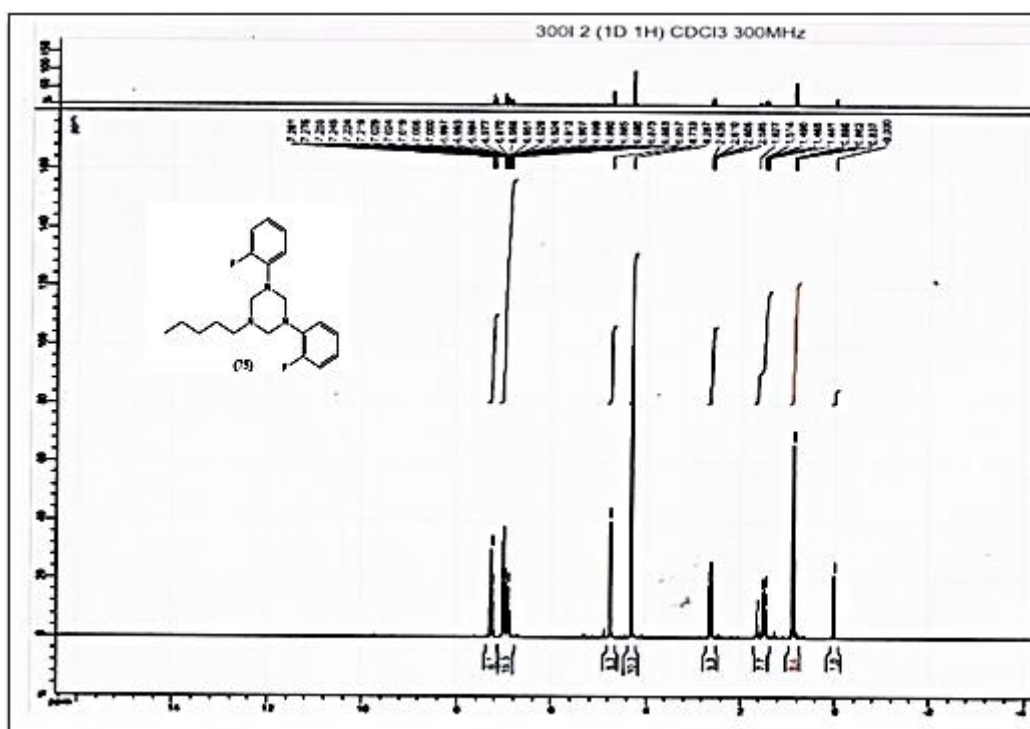


Figure IV.64 Spectre FT/IR de (ph)<sub>2</sub> p-FphTAC (79)

Figure IV.65 Spectre FT/IR de (o-Fph)<sub>2</sub> phTAC (80)

## 2. Spectres RMN<sup>1</sup>H des TACs

Figure IV.66 Spectre RMN<sup>1</sup>H de (p-Fph)<sub>2</sub>-BuTAC (73)

Figure IV.67 Spectre RMN $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu})_2\text{-p-FphTAC}$  (73)

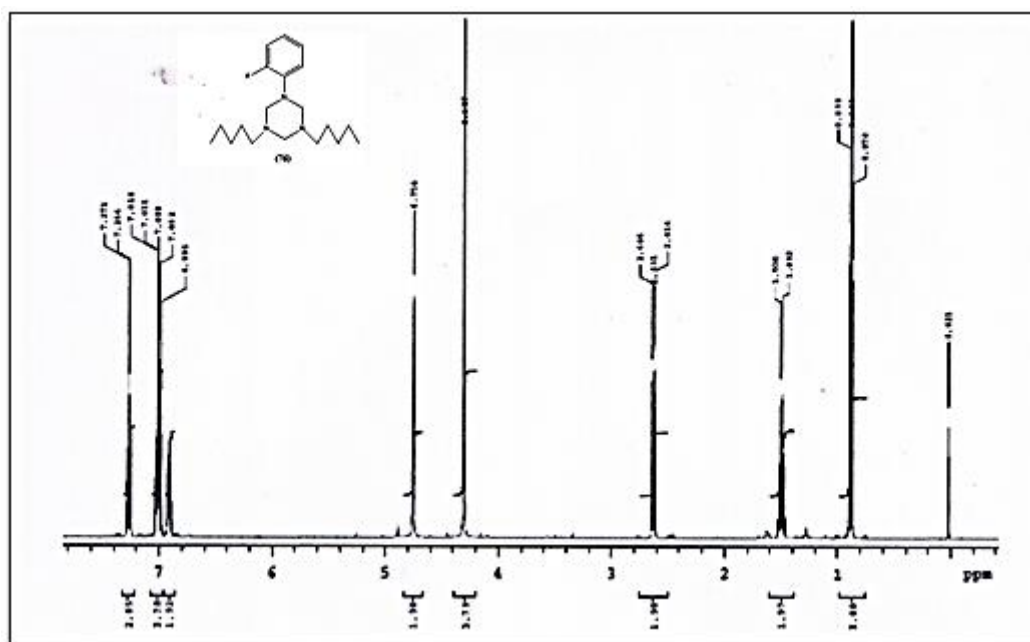


Figure IV.69 Spectre RMN $^1\text{H}$  de  $(\text{Pen})_2\text{-p-FphTAC}$  (76)

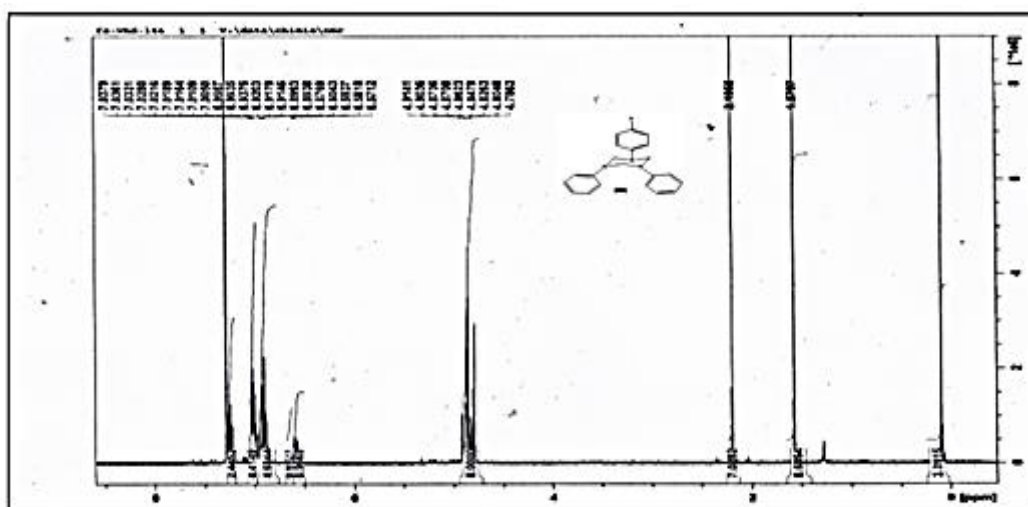
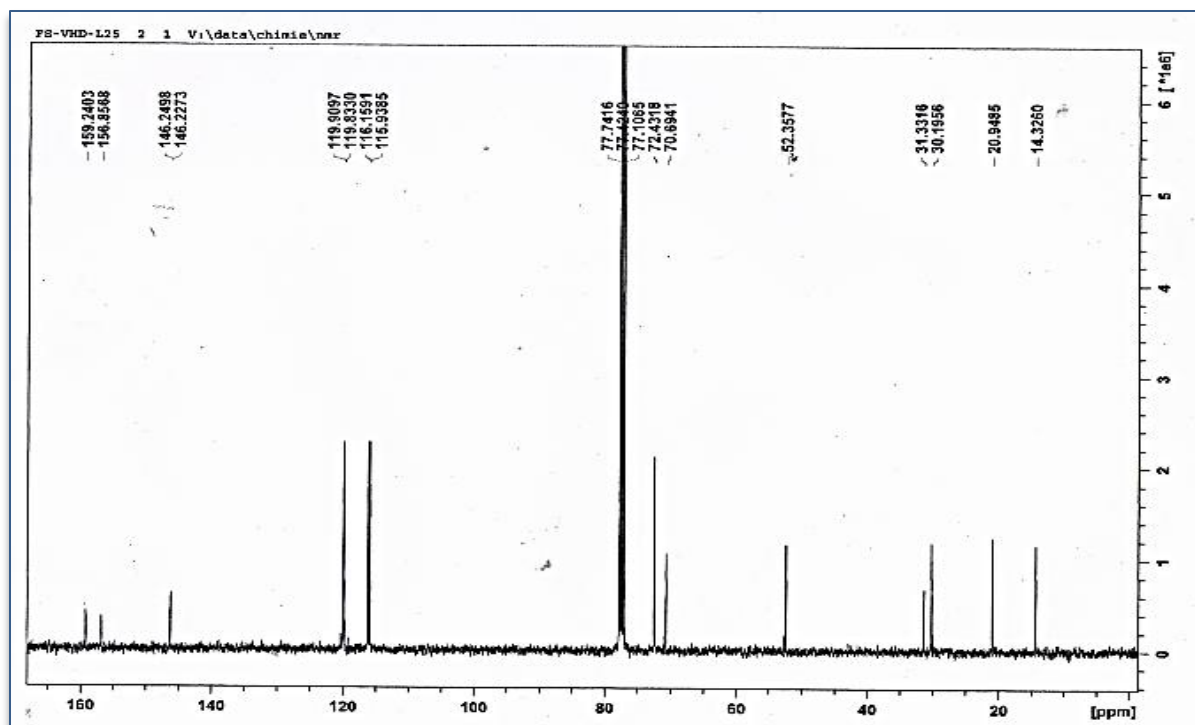
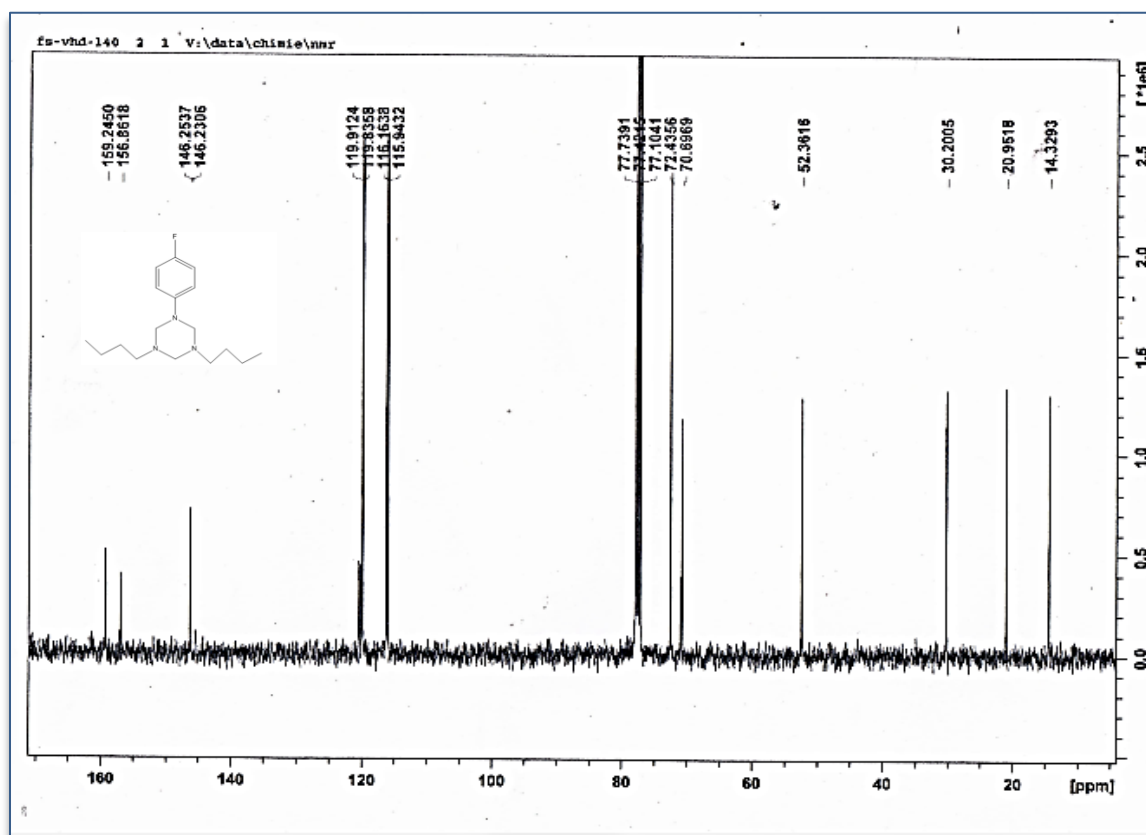
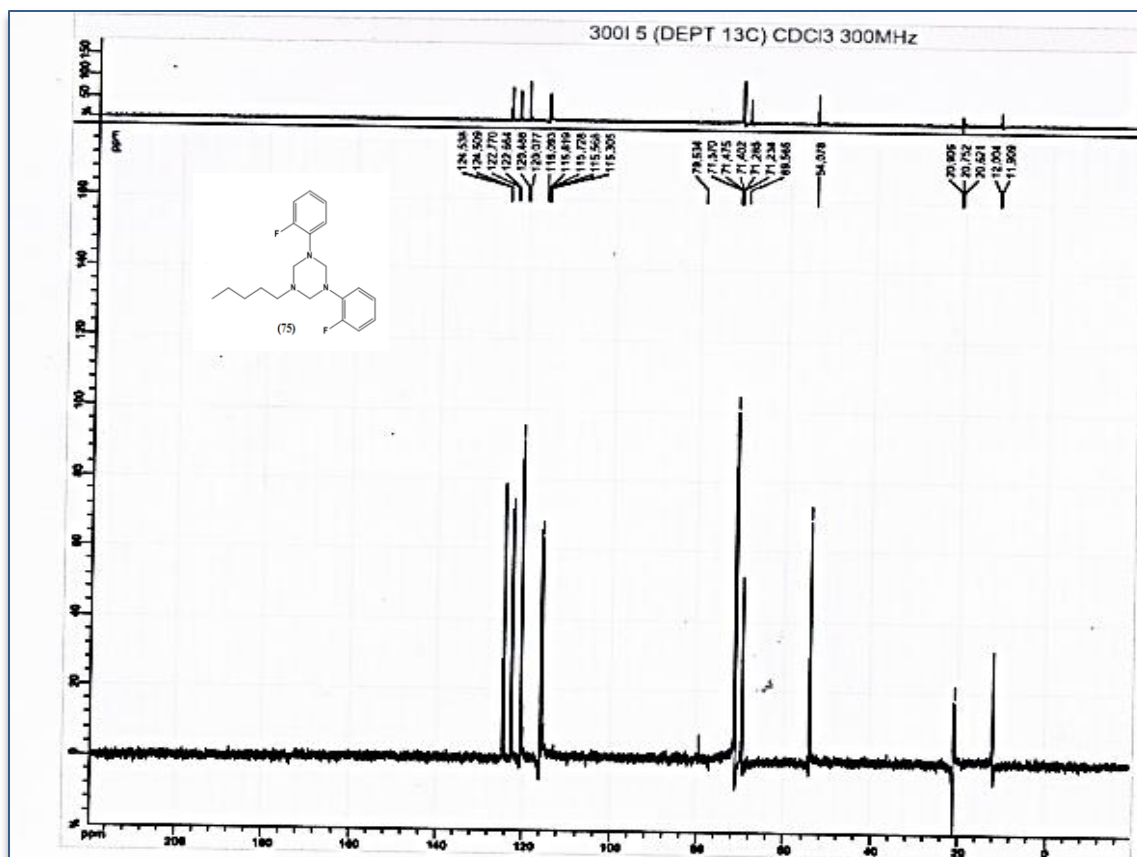
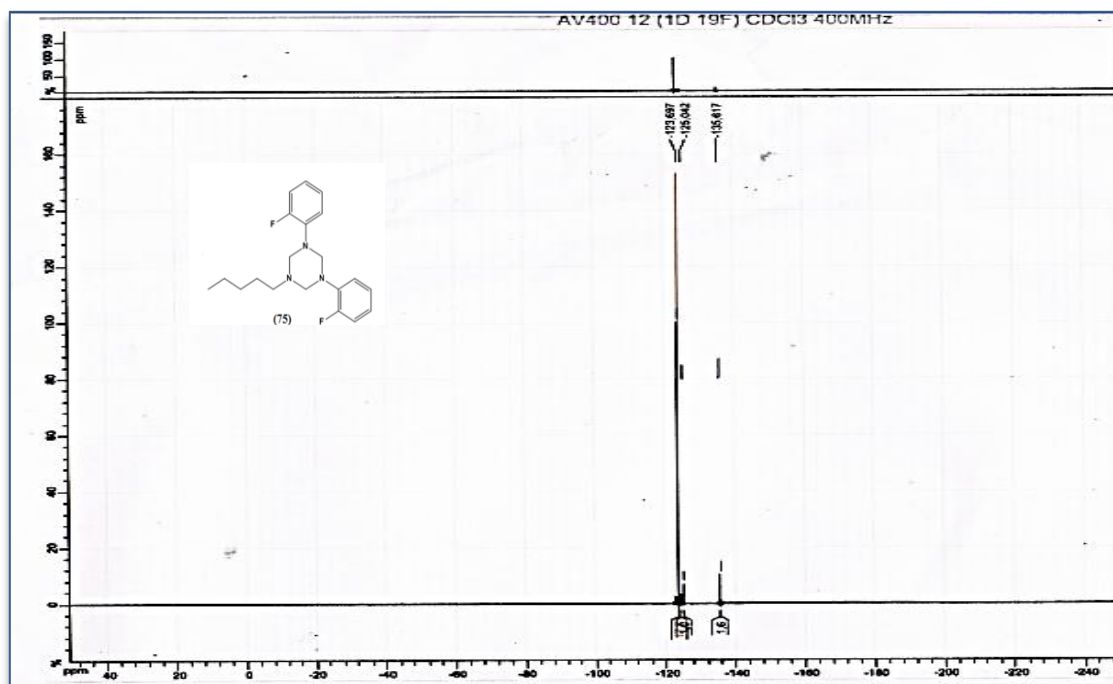


Figure IV.70 Spectre RMN $^1\text{H}$  de  $(\text{ph})_2\text{-o-FphTAC}$  (7)

### 3. Spectres RMN $^{13}\text{C}$ des TACs

Figure IV.71 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  de  $(p\text{-Fph})_2\text{BuTAC}$  (73)Figure IV.72 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu})_2p\text{-FphTAC}$  (74)

Figure IV.73 Spectre RMN<sup>13</sup>C de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)Figure IV.74 Spectre RMN<sup>19</sup>F de (o-Fph)<sub>2</sub>PenTAC (75)

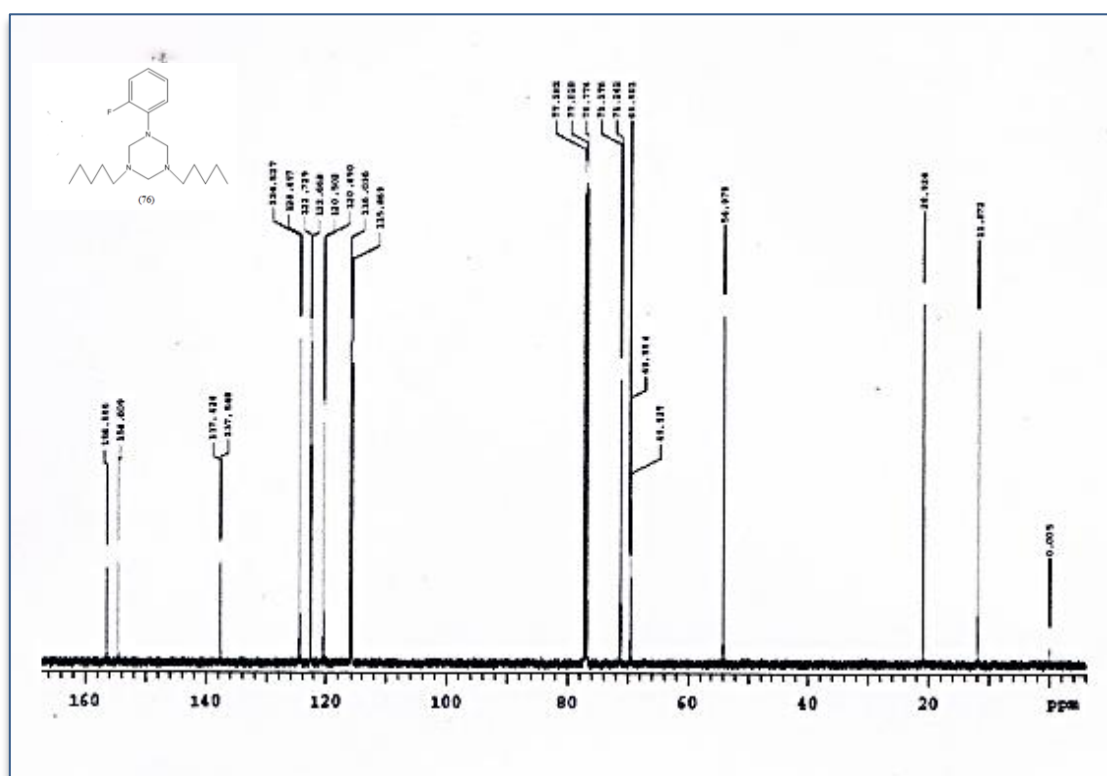


Figure IV.75 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  de (Pen)<sub>2</sub>o-FphTAC (76)

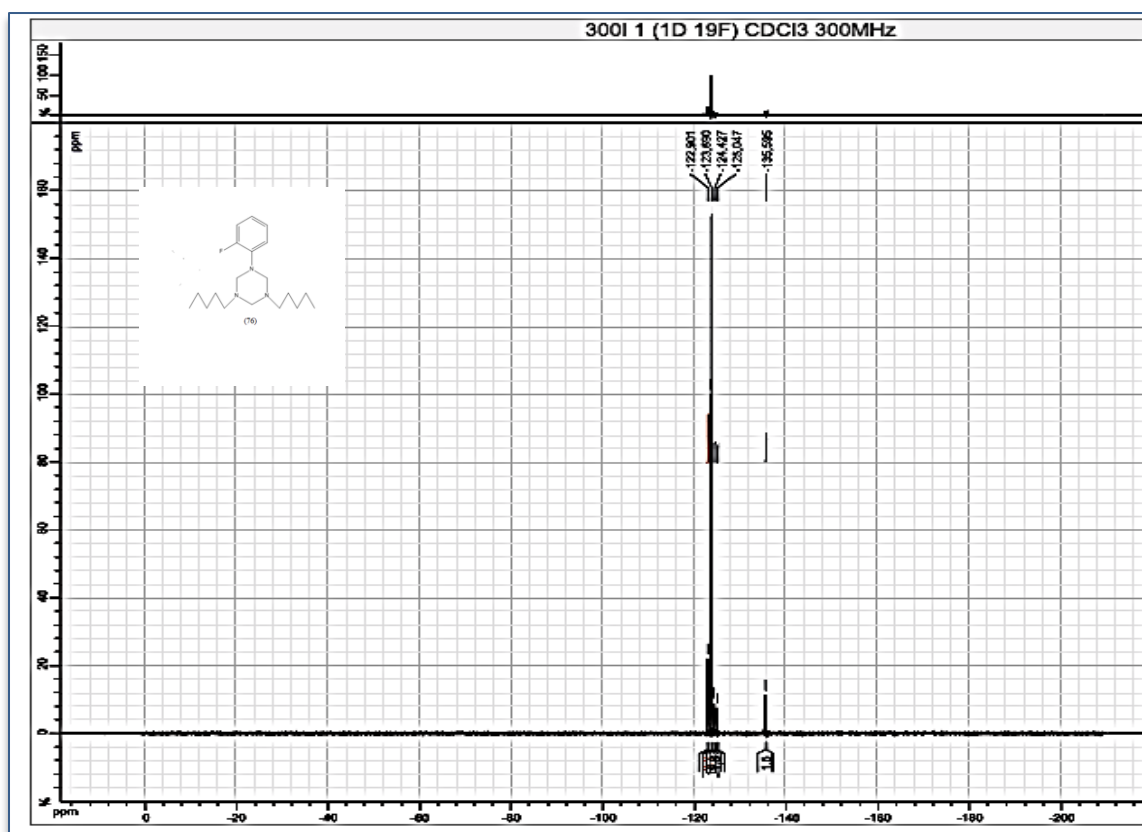
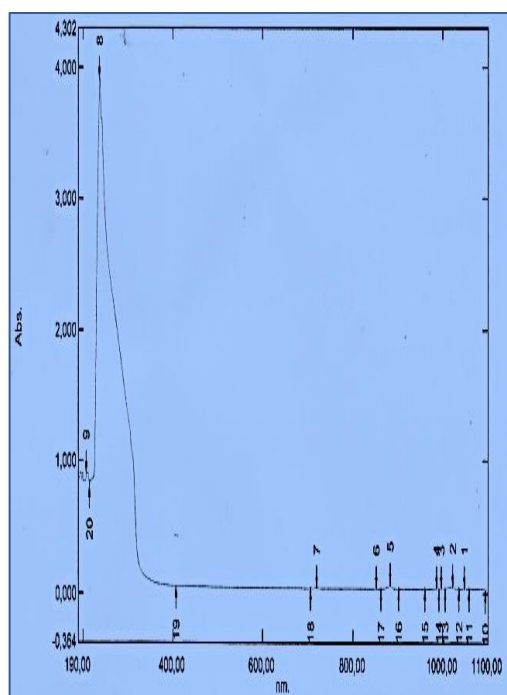


Figure IV.76 Spectre RMN<sup>19</sup>F de (Pen)<sub>2</sub>O-FphTAC (76)

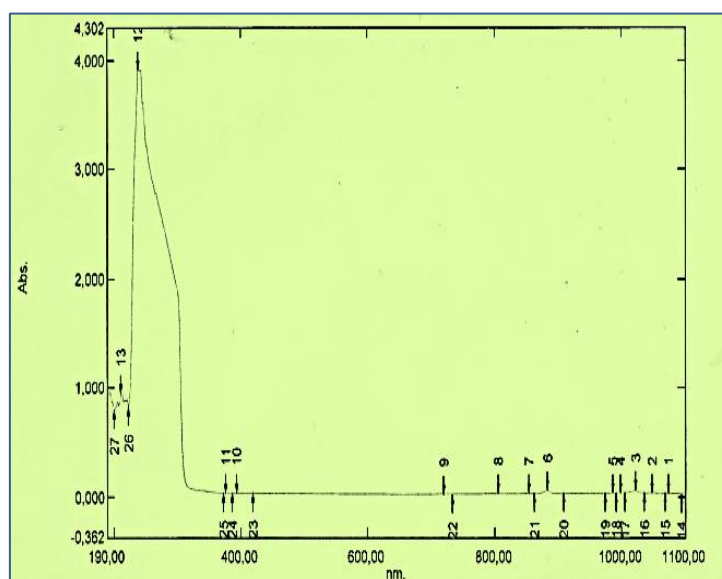
#### 4. Spectres UV/Visible des TACs



(85)

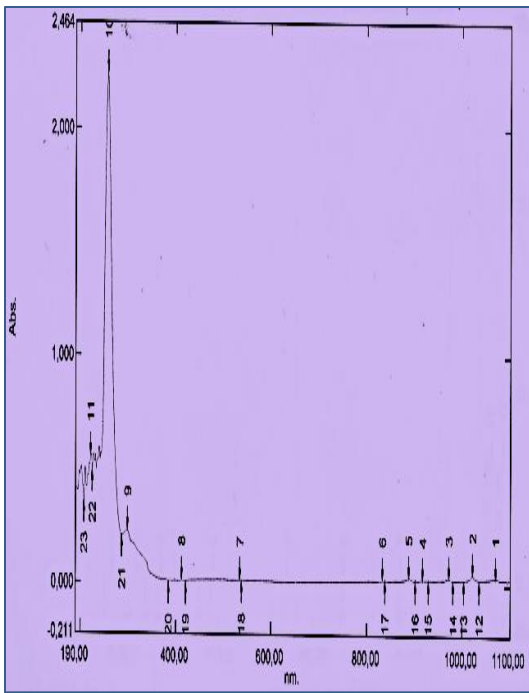


(86)

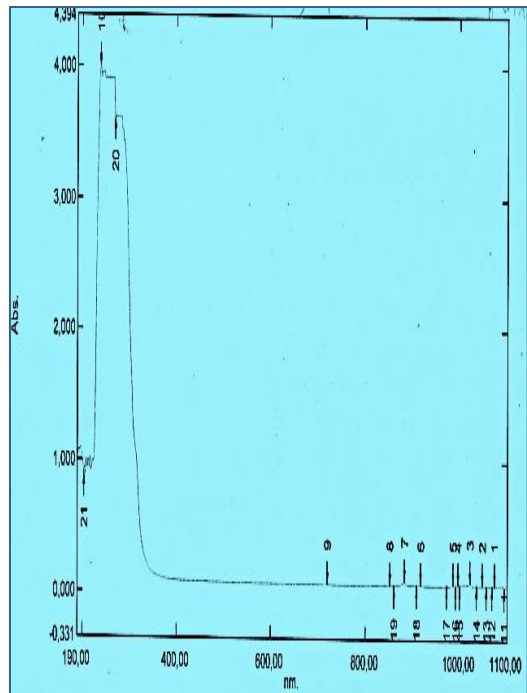


(84)

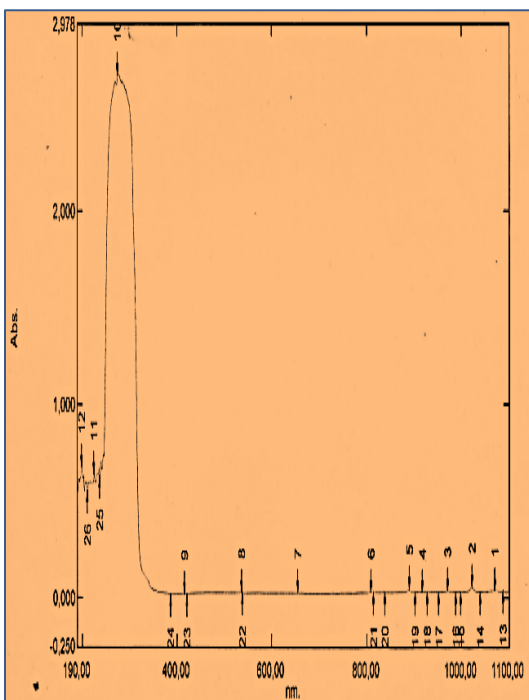
**Figure IV. 77** L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs symétriques en solution dans le  $\text{CHCl}_3$ .



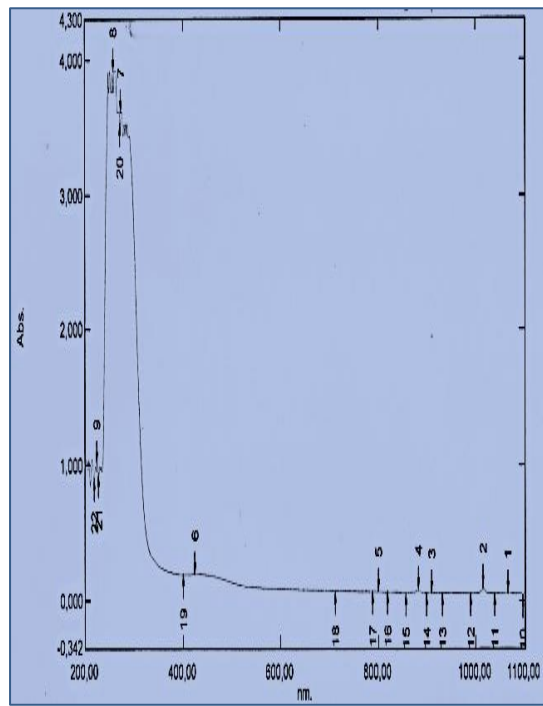
(73)



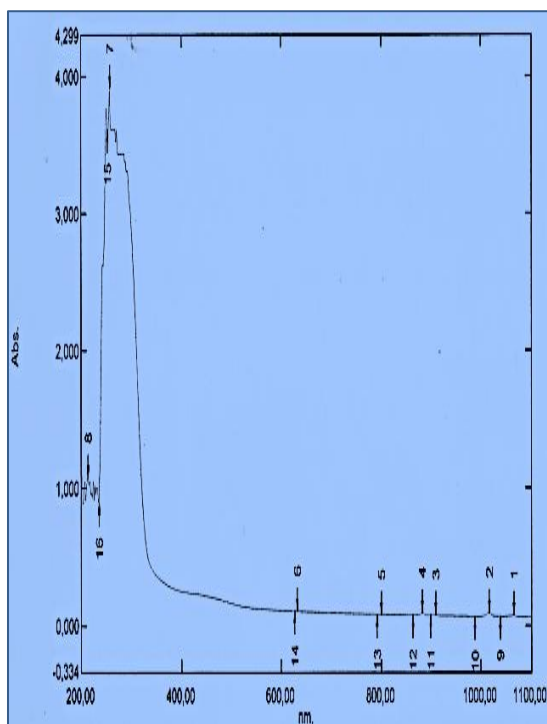
(75)



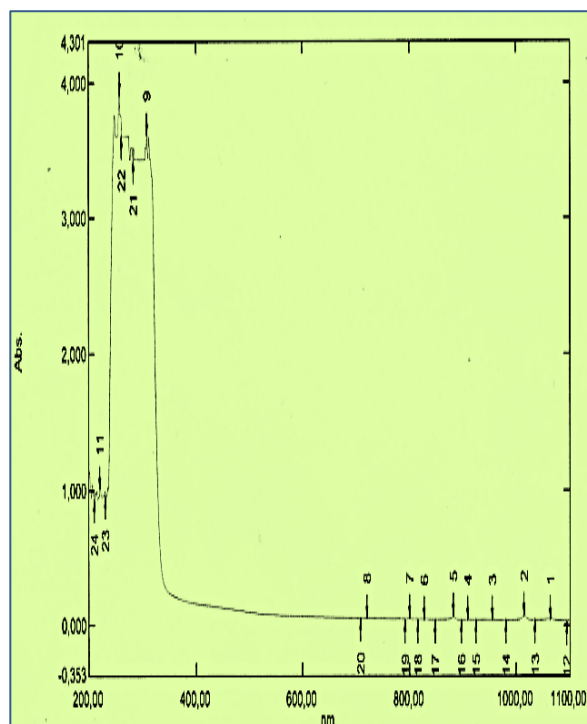
(70)



(76)



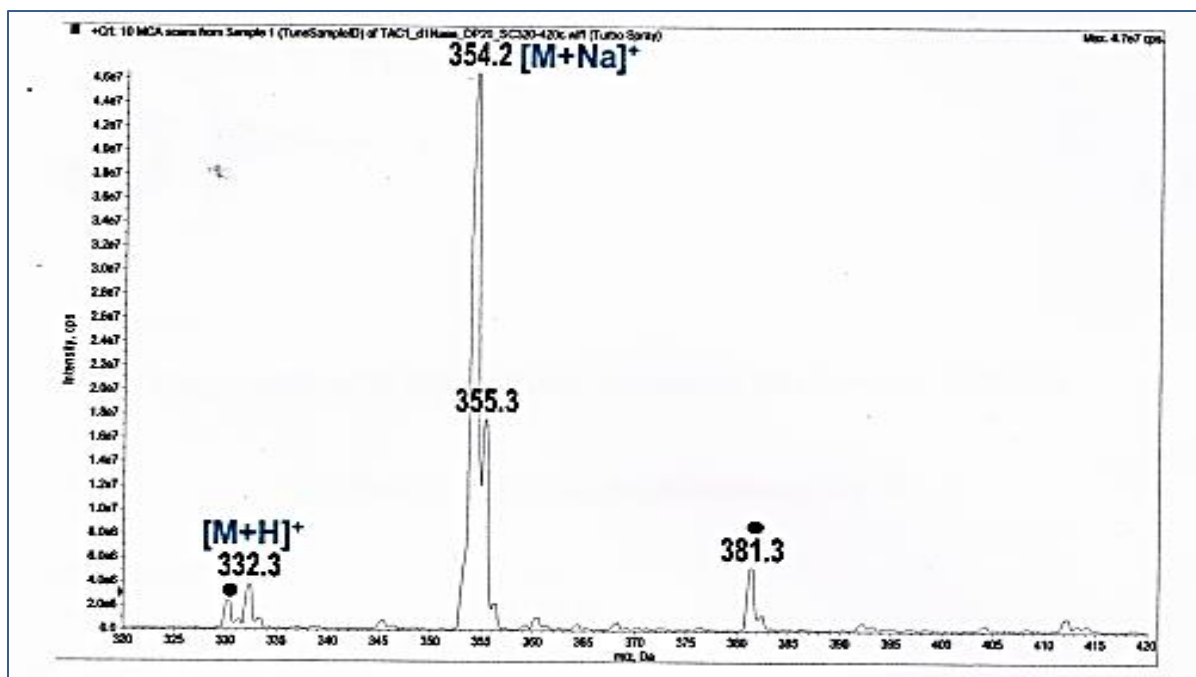
(79)



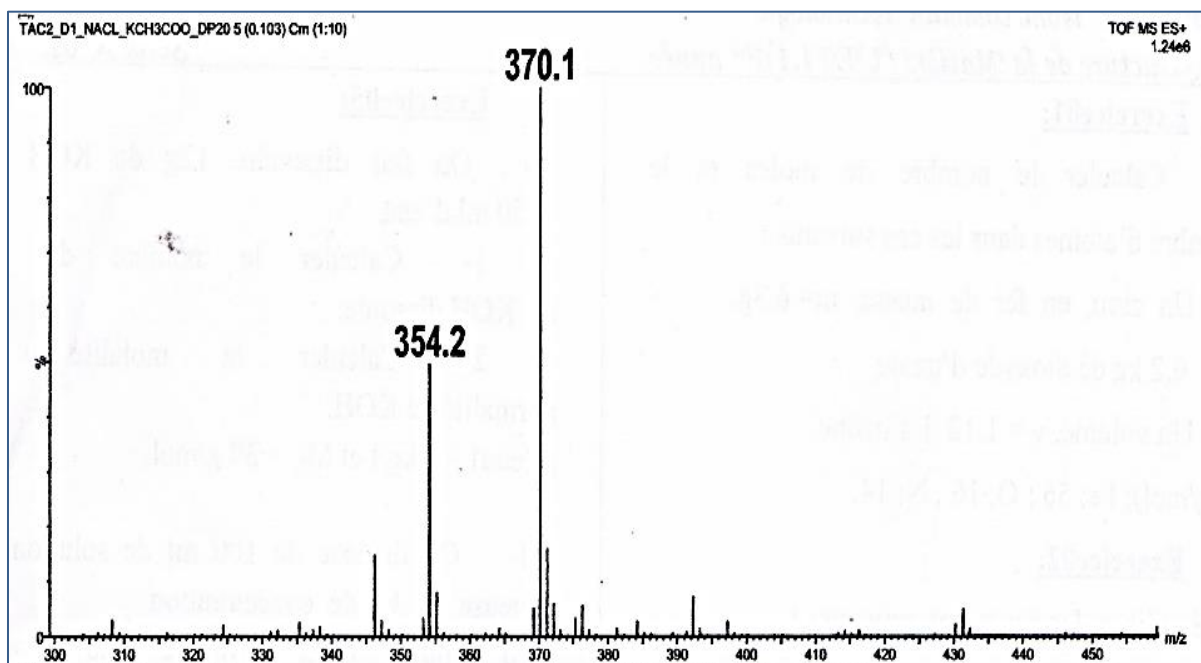
(80)

**Figure IV. 78** L'ensemble des spectres UV-Visible des TACs asymétriques en solution dans le  $\text{CHCl}_3$ .

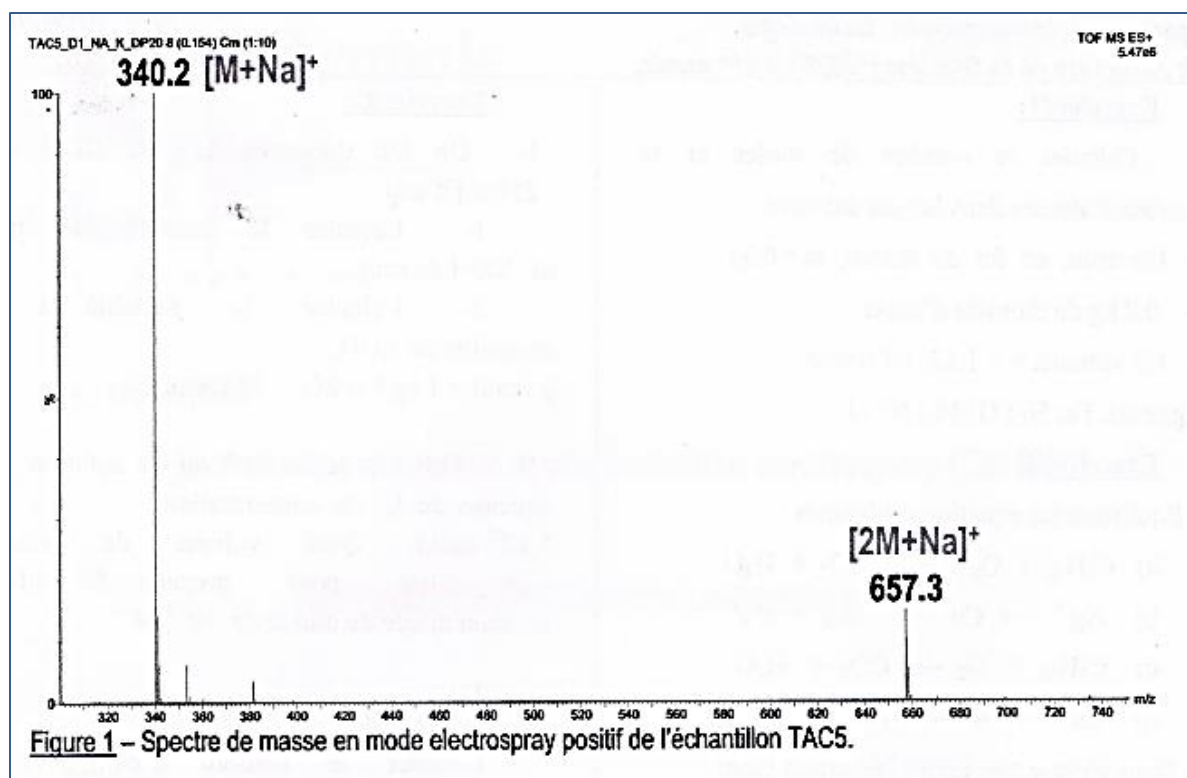
## 5. Spectres de masse MS/ESI des TACs



(73)

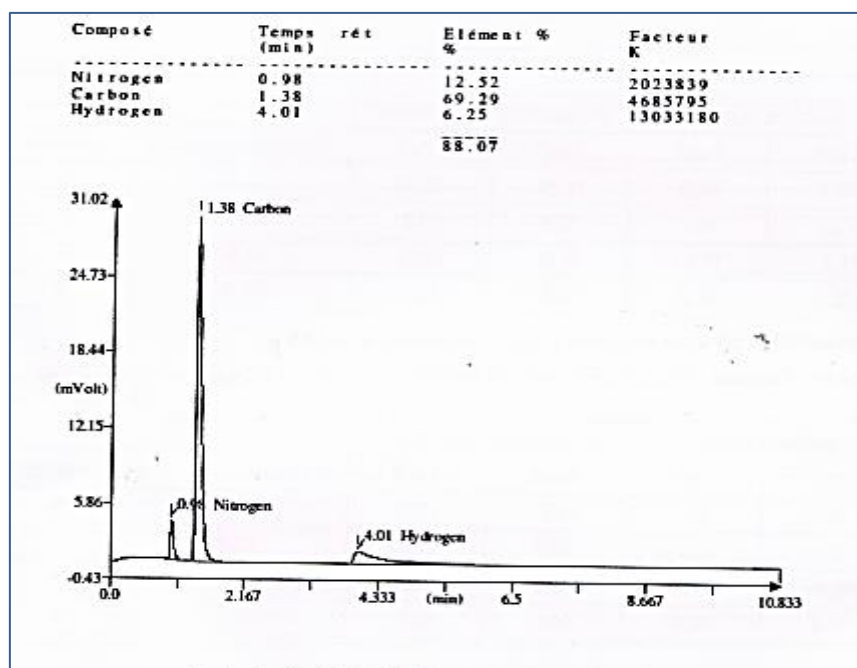


(74)



**Figure IV.79** L'ensemble des spectres de Masse MS/ESI des triazacyclohexanes (73), (74), (71) synthétisés.

## 6. Analyse élémentaire des TACs



**Figure IV.80** Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé (73)

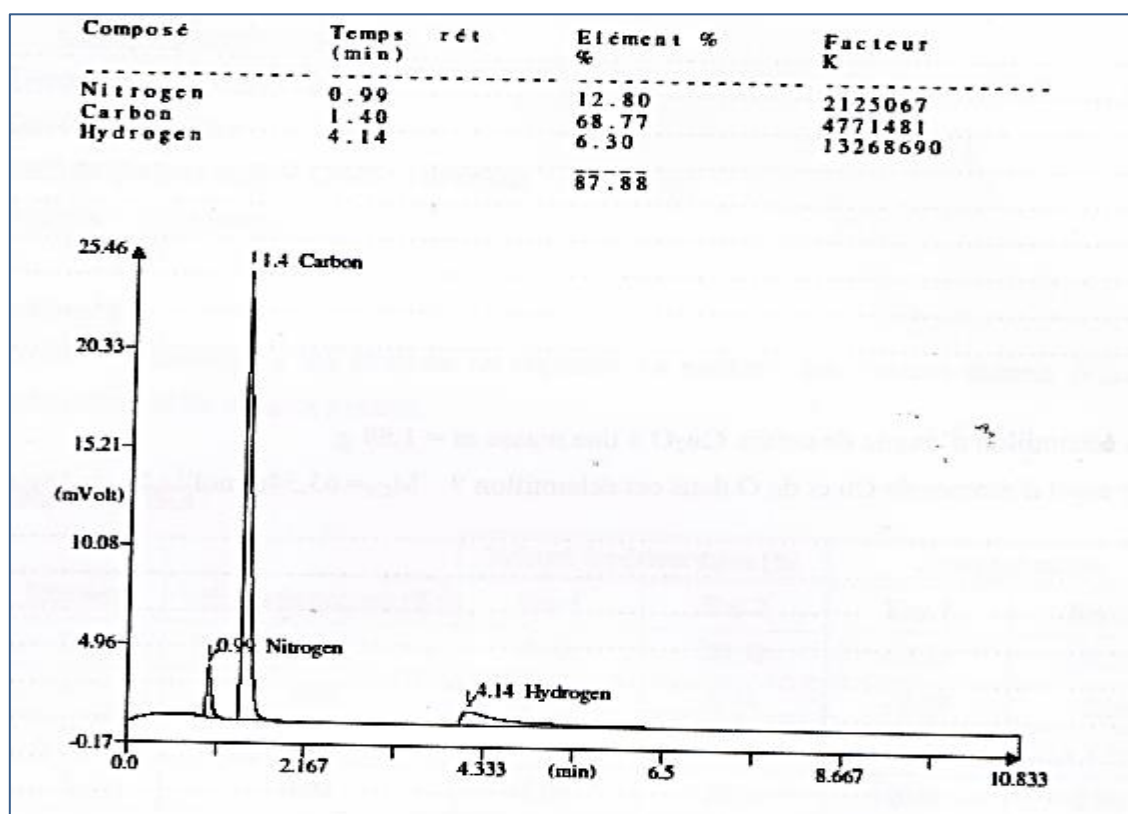


Figure IV.81 Chromatogramme obtenu après une analyse élémentaire du composé (71)

## 7. Données cristallographiques de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (73)

Tab. IV.14 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de (73).

Identification code	(73)
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	331.40
Temperature/K	293
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
a/Å	22.5555(2)
b/Å	12.65808(15)
c/Å	6.20202(7)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90

Volume/Å <sup>3</sup>	1770.74(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.243
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.731
F(000)	704.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.24 × 0.2 × 0.2
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
2 $\theta$ range for data collection/°	7.84 to 141.968
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 15, -7 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	25949
Independent reflections	1795 [R <sub>int</sub> = 0.0261, R <sub>sigma</sub> = 0.0085]
Data/restraints/parameters	1795/0/118
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indexes [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.1175
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0413, wR <sub>2</sub> = 0.1207
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.15/-0.14

**Tableau IV.15** Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>) de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazacyclohexane (**73**).

Atom	x	y	z	U(eq)
F1	6829.0 (5)	4796.4 (10)	-472.7 (18)	100.4 (4)
N1	5347.6 (5)	6536.3 (8)	5691.6 (17)	55.5 (3)
N2	4542.6 (6)	7500	4065 (3)	55.2 (4)
C1	4712.6 (6)	6563.7 (10)	5284 (2)	59.0 (3)
C2	5527.2 (9)	7500	6820 (3)	61.1 (5)
C3	5723.2 (5)	6159.7 (8)	4031.5 (19)	49.3 (3)
C4	5523.2 (5)	5928.6 (9)	1967 (2)	53.7 (3)
C5	5893.1 (6)	5463.8 (11)	459 (2)	61.8 (4)
C6	6463.9 (6)	5250.9 (12)	1014 (2)	66.3 (4)
C7	6683.8 (6)	5485.8 (12)	3015 (3)	69.9 (4)
C8	6313.7 (6)	5932.6 (11)	4517 (2)	61.3 (4)
C9	3915.2 (8)	7500	3438 (4)	69.3 (5)
C10	3457.1 (9)	7500	5251 (5)	84.6 (7)
C11	2831.2 (11)	7500	4431 (6)	107.5 (10)
C12	2375.8 (13)	7500	6190 (7)	129.9 (13)

**Tableau IV.15.A** Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$  :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \quad (73)$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
F1	79.4(6)	118.4(8)	103.3(8)	-17.8(6)	23.8(5)	18.6(6)
N1	59.2(6)	46.9(6)	60.4(6)	3.2(4)	-1.2(4)	0.4(4)
N2	44.9(7)	46.3(7)	74.3(9)	0	3.6(6)	0
C1	56.1(7)	48.3(7)	72.4(8)	2.9(6)	9.3(6)	-2.3(5)
C2	75.0(12)	55.4(10)	52.9(9)	0	-5.6(9)	0
C3	51.2(6)	39.8(6)	57.0(6)	7.2(5)	-4.4(5)	-1.6(4)
C4	48.1(6)	51.6(6)	61.3(7)	5.9(5)	-8.2(5)	1.1(5)
C5	63.8(8)	63.3(8)	58.3(7)	-0.4(6)	-3.2(6)	-2.3(6)
C6	57.9(8)	66.8(8)	74.3(9)	0.7(7)	9.2(6)	5.6(6)
C7	46.6(6)	76.3(9)	86.8(10)	9.0(7)	-5.5(7)	5.7(6)
C8	53.8(7)	65.3(8)	64.9(7)	5.8(6)	-12.8(6)	-1.9(6)
C9	47.5(9)	59.7(11)	100.6(15)	0	3.1(10)	0
C10	58.5(11)	70.3(13)	125(2)	0	22.0(13)	0
C11	54.2(12)	102.2(19)	166(3)	0	16.3(16)	0
C12	69.9(15)	105(2)	215(4)	0	51(2)	0

**Tableau IV.16** Longueurs de liaison de (73).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
F1	C6	1.3635 (17)	C3	C8	1.3955 (17)
N1	C1	1.4549 (16)	C4	C5	1.3844 (19)
N1	C2	1.4636 (14)	C5	C6	1.360 (2)
N1	C3	1.4160 (16)	C6	C7	1.369 (2)
N2	C1	1.4572 (16)	C7	C8	1.373 (2)
N2	C1 <sup>1</sup>	1.4572 (16)	C9	C10	1.527 (3)
N2	C9	1.468 (2)	C10	C11	1.501 (4)
C2	N1 <sup>1</sup>	1.4636 (14)	C11	C12	1.498 (4)
C3	C4	1.3887 (17)			

**Tableau IV.17** Angles de liaison de (73).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C2	109.62 (11)	C5	C4	C3	121.10 (11)
C3	N1	C1	118.08 (10)	C6	C5	C4	118.95 (13)
C3	N1	C2	117.57 (12)	F1	C6	C7	119.06 (13)

C1	N2	C1 <sup>1</sup>	108.85 (15)	C5	C6	F1	118.98 (14)
C1 <sup>1</sup>	N2	C9	113.03 (9)	C5	C6	C7	121.97 (13)
C1	N2	C9	113.03 (9)	C6	C7	C8	118.97 (12)
N1	C1	N2	111.62 (10)	C7	C8	C3	121.24 (13)
N1 <sup>1</sup>	C2	N1	112.91 (14)	N2	C9	C10	117.2 (2)
C4	C3	N1	123.17 (10)	C11	C10	C9	112.8 (2)
C4	C3	C8	117.75 (12)	C12	C11	C10	113.5 (3)
C8	C3	N1	118.91 (11)				

Tableau IV. 17.A Angle de torsion de (73)

Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
C2	N1	C1	N2	56.7(2)	N1	C3	C8	C7	174.7(1)
C2	N1	C1	H1A	-64.3(2)	N1	C3	C8	H8	-5.3(2)
C2	N1	C1	H1B	177.7(1)	C4	C3	C8	C7	-0.7(2)a
C3	N1	C1	N2	-81.6(1)	C4	C3	C8	H8	179.3(1)
C3	N1	C1	H1A	157.4(1)	C3	C4	C5	H5	178.8(1)
C3	N1	C1	H1B	39.4(2)	C3	C4	C5	C6	-1.2(2)
C1	N1	C2	H2A	67.0(2)	H4	C4	C5	H5	-1.2(2)
C1	N1	C2	H2B	-175.6(1)	H4	C4	C5	C6	178.8(1)
C1	N1	C2	N1	-54.3(2)	C4	C5	C6	F1	-179.8(1)
C3	N1	C2	H2A	-154.4(1)	C4	C5	C6	C7	-0.2(2)
C3	N1	C2	H2B	-37.1(2)	H5	C5	C6	F1	0.2(2)
C3	N1	C2	N1	84.3(2)	H5	C5	C6	C7	179.8(1)
C1	N1	C3	C4	7.4(2)	F1	C6	C7	H7	0.7(2)
C1	N1	C3	C8	-167.7(1)	F1	C6	C7	C8	-179.3(1)
C2	N1	C3	C4	-127.6(1)	C5	C6	C7	H7	-178.8(1)
C2	N1	C3	C8	57.3(2)	C5	C6	C7	C8	1.2(2)
C9	N2	C1	N1	174.2(1)	C6	C7	C8	C3	-0.7(2)
C9	N2	C1	H1A	-64.8(2)	C6	C7	C8	H8	179.3(1)
C9	N2	C1	H1B	53.2(2)	H7	C7	C8	C3	179.3(1)
C1	N2	C1	N1	-59.3(2)	H7	C7	C8	H8	-0.7(2)
C1	N2	C1	H1A	61.7(2)	N2	C9	C10	H10	59.4(3)
C1	N2	C1	H1B	179.6(1)	N2	C9	C10	C11	180.0(2)
C1	N2	C9	H9	-176.9(2)	N2	C9	C10	H10	-59.4(3)
C1	N2	C9	C10	62.1(2)	H9	C9	C10	H10	-61.8(3)
C1	N2	C9	H9	-58.9(2)	H9	C9	C10	C11	58.8(3)
C1	N2	C9	H9	58.9(2)	H9	C9	C10	H10	179.4(2)
C1	N2	C9	C10	-62.1(2)	H9	C9	C10	H10	-179.4(2)
C1	N2	C9	H9	176.9(2)	H9	C9	C10	C11	-58.8(3)
C1	N2	C1	N1	59.3(2)	H9	C9	C10	H10	61.8(3)
C1	N2	C1	H1A	-61.7(2)	C9	C10	C11	H11	-59.5(3)
C1	N2	C1	H1B	-179.6(1)	C9	C10	C11	C12	180.0(2)
C9	N2	C1	N1	-174.2(1)	C9	C10	C11	H11	59.5(3)

C9	N2	C1	H1A	64.8(2)	H10	C10	C11	H11	60.9(3)
C9	N2	C1	H1B	-53.2(2)	H10	C10	C11	C12	-59.6(3)
N1	C2	N1	C1	54.3(2)	H10	C10	C11	H11	179.8(3)
N1	C2	N1	C3	-84.3(2)	H10	C10	C11	H11	-179.8(3)
H2A	C2	N1	C1	-67.0(2)	H10	C10	C11	C12	59.6(3)
H2A	C2	N1	C3	154.4(1)	H10	C10	C11	H11	-60.9(3)
H2B	C2	N1	C1	175.6(1)	C10	C11	C12	H12A	180.0(3)
H2B	C2	N1	C3	37.1(2)	C10	C11	C12	H12B	59.4(4)
N1	C3	C4	H4	6.5(2)	C10	C11	C12	H12B	-59.4(4)
N1	C3	C4	C5	-173.5(1)	H11	C11	C12	H12A	59.3(4)
C8	C3	C4	H4	-178.4(1)	H11	C11	C12	H12B	-61.3(4)
C8	C3	C4	C5	1.6(2)	H11	C11	C12	H12B	180.0(3)
H11	C11	C12	H12B	-180.0(3)	C4	C3	C8	C7	0.7(2)
H11	C11	C12	H12B	61.3(4)	C4	C3	C8	H8	-179.3(1)
C2	N1	C1	N2	-56.7(2)	C3	C4	C5	H5	-178.8(1)
C2	N1	C1	H1A	64.3(2)	C3	C4	C5	C6	1.2(2)
C2	N1	C1	H1B	-177.7(1)	H4	C4	C5	H5	1.2(2)
C3	N1	C1	N2	81.6(1)	H4	C4	C5	C6	-178.8(1)
C3	N1	C1	H1A	-157.4(1)	C4	C5	C6	F1	179.8(1)
C3	N1	C1	H1B	-39.4(2)	C4	C5	C6	C7	0.2(2)
C2	N1	C3	C4	127.6(1)	H5	C5	C6	F1	-0.2(2)
C2	N1	C3	C8	-57.3(2)	H5	C5	C6	C7	-179.8(1)
C1	N1	C3	C4	-7.4(2)	F1	C6	C7	H7	-0.7(2)
C1	N1	C3	C8	167.7(1)	F1	C6	C7	C8	179.3(1)
N1	C3	C4	H4	-6.5(2)	C5	C6	C7	H7	178.8(1)
N1	C3	C4	C5	173.5(1)	C5	C6	C7	C8	-1.2(2)
C8	C3	C4	H4	178.4(1)	C6	C7	C8	C3	0.7(2)
C8	C3	C4	C5	-1.6(2)	C6	C7	C8	H8	-179.3(1)
N1	C3	C8	C7	-174.7(1)	H7	C7	C8	C3	-179.3(1)
N1	C3	C8	H8	5.3(2)	H7	C7	C8	H8	0.7(2)

**Données cristallographiques de 1,3-di(4-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane(71)**

**Tableau IV.18** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de (71)

Identification code	(71)
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	317.38
Temperature/K	293
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
a/Å	19.3426(5)

b/Å	13.5753(4)
c/Å	6.3918(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1678.37(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.256
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.750
F(000)	672.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.16 × 0.03
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
2 $\Theta$ range for data collection/ $^\circ$	9.144 to 142
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 16, -7 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	5363
Independent reflections	1657 [R <sub>int</sub> = 0.0167, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]
Data/restraints/parameters	1657/0/116
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sub>2</sub> = 0.1136
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0440, wR <sub>2</sub> = 0.1210
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.14/-0.14

**Tableau IV.19** Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>) de 1,3-bis(p-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane (**71**).

Atom	x	y	z	U(eq)
F1	6826.0 (6)	5217.4 (11)	9759 (2)	118.9 (5)
N1	5114.4 (6)	6602.9 (8)	3474.0 (18)	61.8 (3)
N2	4166.6 (8)	7500	4988 (3)	62.4 (4)
C1	5541.0 (7)	6278.4 (8)	5140 (2)	56.4 (3)
C2	5295.3 (7)	6079.0 (9)	7139 (2)	57.6 (3)
C3	5723.2 (8)	5716.8 (10)	8688 (2)	66.3 (4)
C4	6401.4 (8)	5571.2 (12)	8232 (3)	77.6 (4)
C5	6666.3 (8)	5751.5 (14)	6279 (3)	86.3 (5)
C6	6237.5 (8)	6099.2 (12)	4748 (3)	74.0 (4)
C7	5322.9 (12)	7500	2380 (3)	67.8 (5)
C8	4374.0 (8)	6627.2 (10)	3814 (2)	64.9 (4)
C9	3430.7 (11)	7500	5615 (5)	93.6 (8)
C10	3292.5 (19)	8008 (4)	7441 (7)	101.2 (12)
C11	2907.4 (14)	7500	3873 (6)	111.0 (10)

**Tableau 18.A** Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$  :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \quad (71)$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
F1	93.5(7)	141.9(10)	121.3(9)	-1.8(8)	-35.9(7)	40.0(7)
N1	75.7(7)	50.6(6)	59.0(6)	-0.6(4)	5.3(5)	-0.6(5)
N2	54.8(8)	67.6(9)	64.9(9)	0	-4.4(7)	0
C1	61.9(7)	42.5(6)	64.9(7)	-6.5(5)	7.2(6)	0.4(5)
C2	56.0(6)	52.5(6)	64.2(7)	-2.7(5)	4.5(5)	5.6(5)
C3	71.2(8)	60.7(7)	67.1(8)	-3.3(6)	-1.7(6)	7.2(6)
C4	68.7(8)	73.3(9)	90.7(11)	-10.1(8)	-16.5(8)	16.0(7)
C5	56.1(8)	90.6(11)	112.2(13)	-15.7(10)	7.2(8)	11.7(7)
C6	65.5(8)	74.7(9)	81.7(9)	-7.7(7)	17.8(7)	3.6(7)
C7	91.1(14)	55.3(10)	56.8(10)	0	14.0(10)	0
C8	70.3(8)	60.5(8)	64.0(8)	1.5(6)	-9.2(6)	-6.8(6)
C9	53.4(11)	134(2)	93.1(17)	0	-3.7(12)	0
C10	71.1(18)	117(3)	115(3)	-26(2)	22(2)	4.5(18)
C11	67.1(14)	129(2)	137(3)	0	-31.4(16)	0

**Tableau IV.20** Longueurs de liaisons pour (71)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
F1	C4	1.363(2)	C1	C6	1.392(2)
N1	C1	1.4174(18)	C2	C3	1.381(2)
N1	C7	1.4610(15)	C3	C4	1.358(2)
N1	C8	1.4488(19)	C4	C5	1.371(3)
N2	C8 <sup>1</sup>	1.4588(17)	C5	C6	1.367(3)
N2	C8	1.4588(17)	C7	N1 <sup>1</sup>	1.4610(15)
N2	C9	1.479(3)	C9	C10	1.382(5)
C1	C2	1.3896(19)	C9	C11	1.505(4)

**Tableau IV.21** Angles de liaison pour (71)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C7	117.24(13)	F1	C4	C5	119.32(15)
C1	N1	C8	118.02(11)	C3	C4	F1	118.64(17)
C8	N1	C7	109.02(13)	C3	C4	C5	122.02(15)
C8 <sup>1</sup>	N2	C8	108.63(15)	C6	C5	C4	119.11(14)
C8 <sup>1</sup>	N2	C9	113.84(10)	C5	C6	C1	121.26(15)
C8	N2	C9	113.84(10)	N1 <sup>1</sup>	C7	N1	112.94(15)
C2	C1	N1	123.51(12)	N1	C8	N2	111.57(11)

C2	C1	C6	117.55(14)	N2	C9	C11	116.6(2)
C6	C1	N1	118.86(13)	C10	C9	N2	114.5(2)
C3	C2	C1	121.57(12)	C10	C9	C11	119.7(3)
C4	C3	C2	118.47(15)				

**Tableau IV.21.A** Angle de torsion de (71)

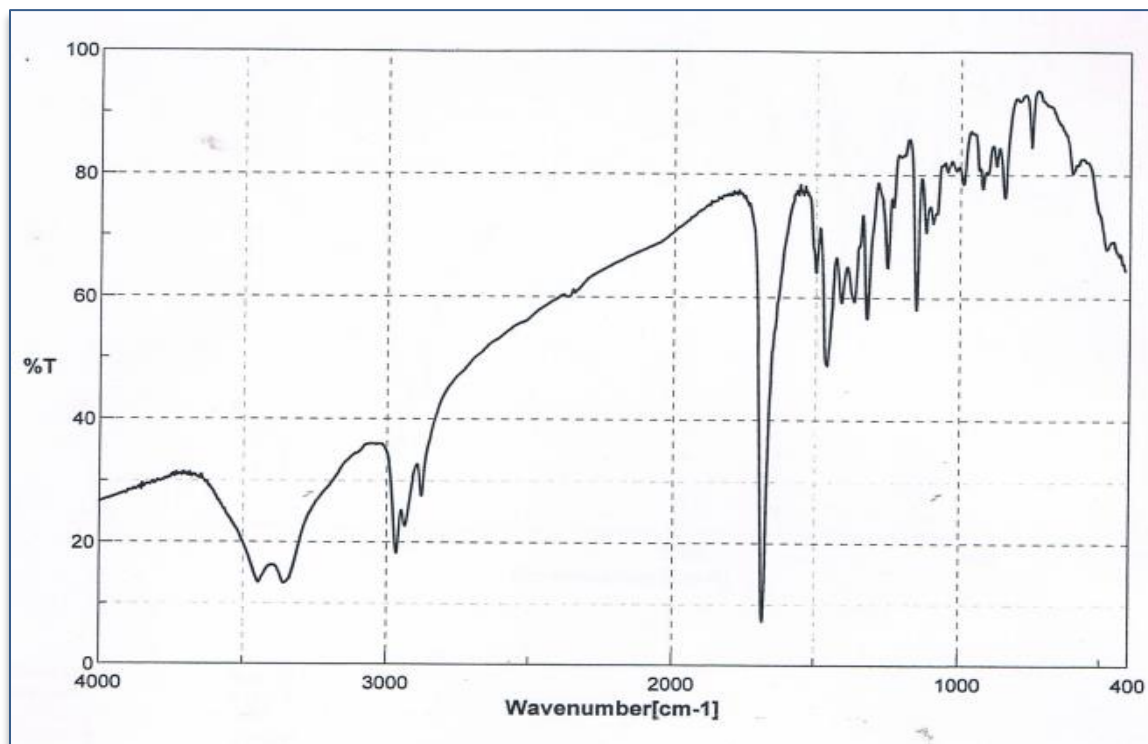
A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
F1	C4	C5	C6	179.51(15)	C7	N1	C1	C2	126.79(14)
N1	C1	C2	C3	176.69(12)	C7	N1	C1	C6	-56.60(17)
N1	C1	C6	C5	-177.61(14)	C7	N1	C8	N2	-57.32(16)
C1	N1	C7	N1 <sup>1</sup>	-81.7(2)	C8	N1	C1	C2	-6.76(17)
C1	N1	C8	N2	79.72(14)	C8	N1	C1	C6	169.84(12)
C1	C2	C3	C4	1.1(2)	C8	N1	C7	N1 <sup>1</sup>	55.7(2)
C2	C1	C6	C5	-0.8(2)	C8 <sup>1</sup>	N2	C8	N1	59.44(18)
C2	C3	C4	F1	179.74(14)	C8 <sup>1</sup>	N2	C9	C10	-84.1(3)
C2	C3	C4	C5	-1.5(2)	C8	N2	C9	C10	150.7(3)
C3	C4	C5	C6	0.8(3)	C8	N2	C9	C11	-62.62(11)
C4	C5	C6	C1	0.4(3)	C8 <sup>1</sup>	N2	C9	C11	62.62(11)
C6	C1	C2	C3	0.04(19)	C9	N2	C8	N1	-172.59(15)

## ANNEXE II

## LES COMPLEXES DE LIGANDS TACS

## 1. Spectrométrie FT/IR

## 1. Complexe de cuivre



**Figure IV.94** Spectre FT/IR des complexes de cuivre  $(Pr)_3TACCuCl_2$

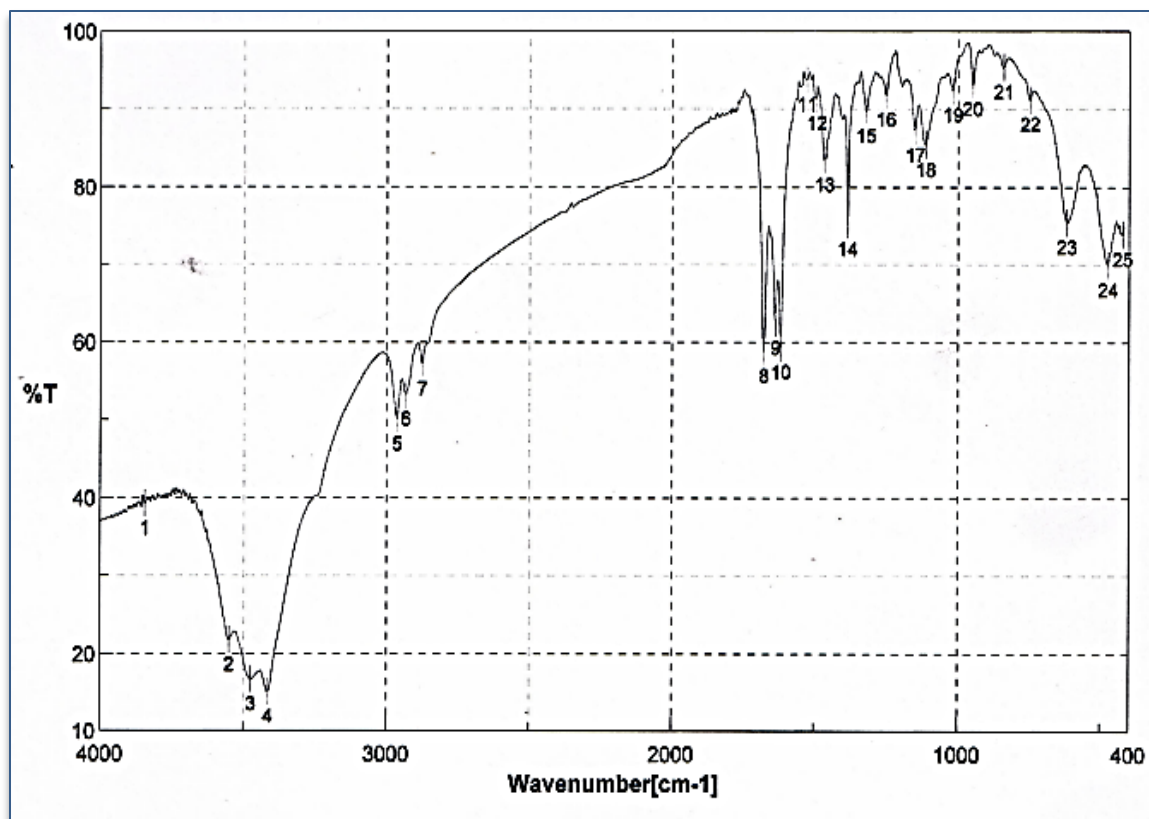


Figure IV.95 Spectre FT/IR des complexes de cuivre  $(iPr)_3TACCuCl_2$

## 2. Spectrométrie électronique d'absorption (UV-Visible)

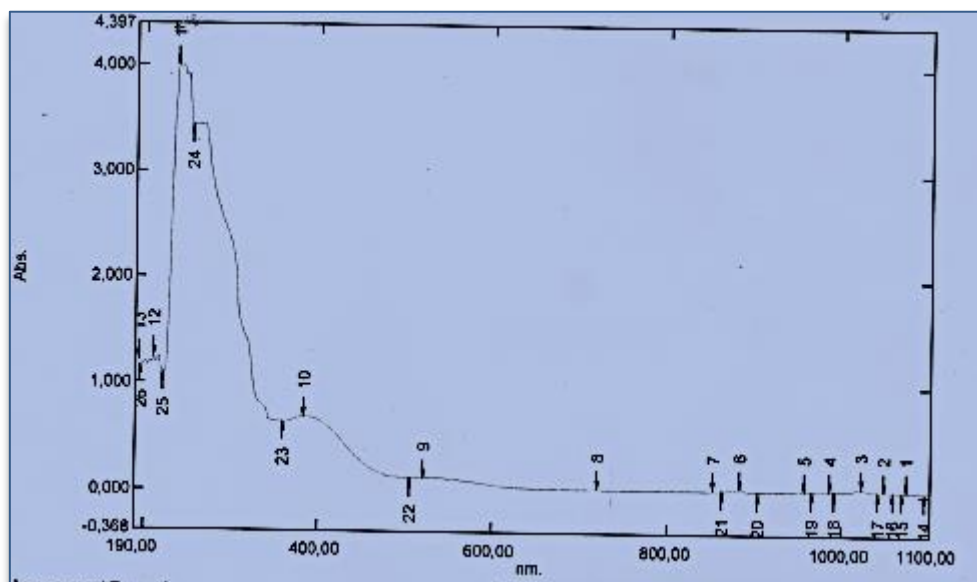
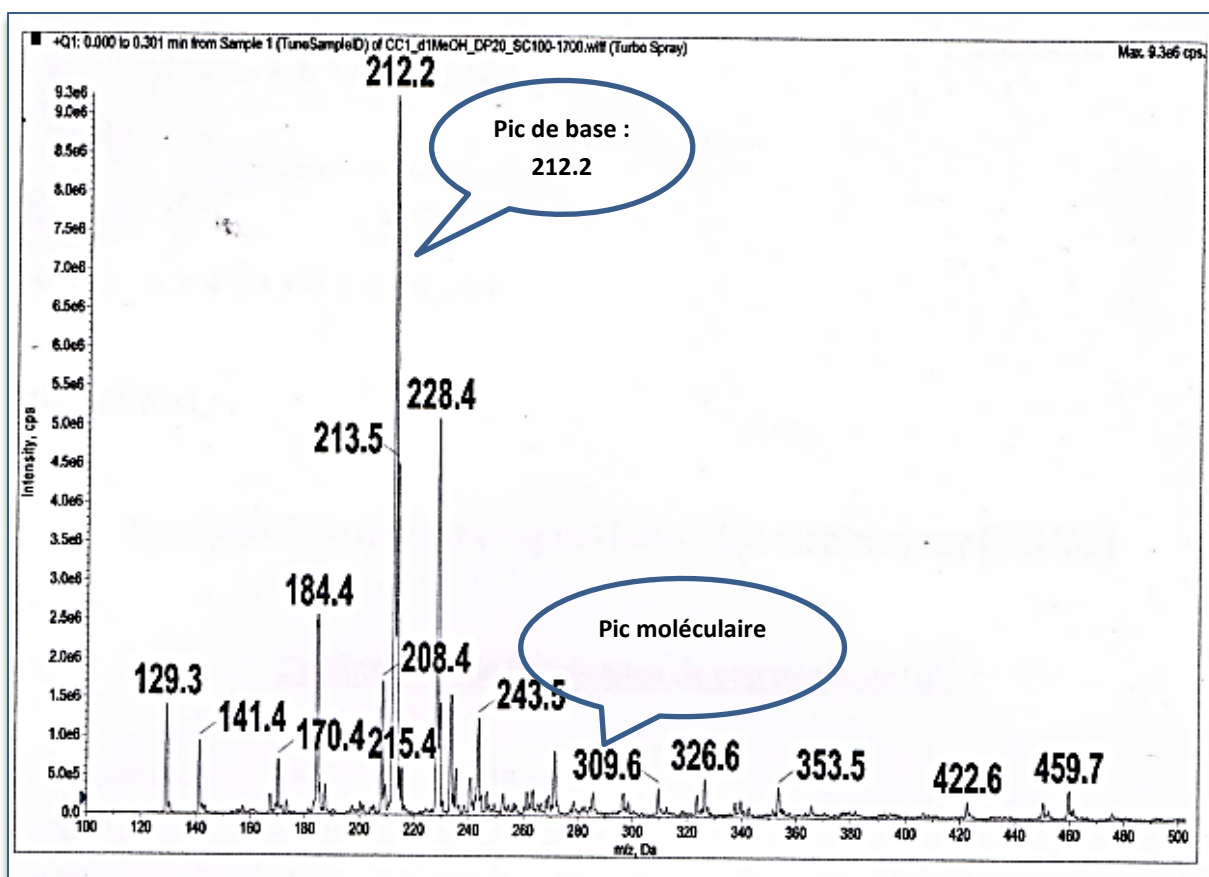
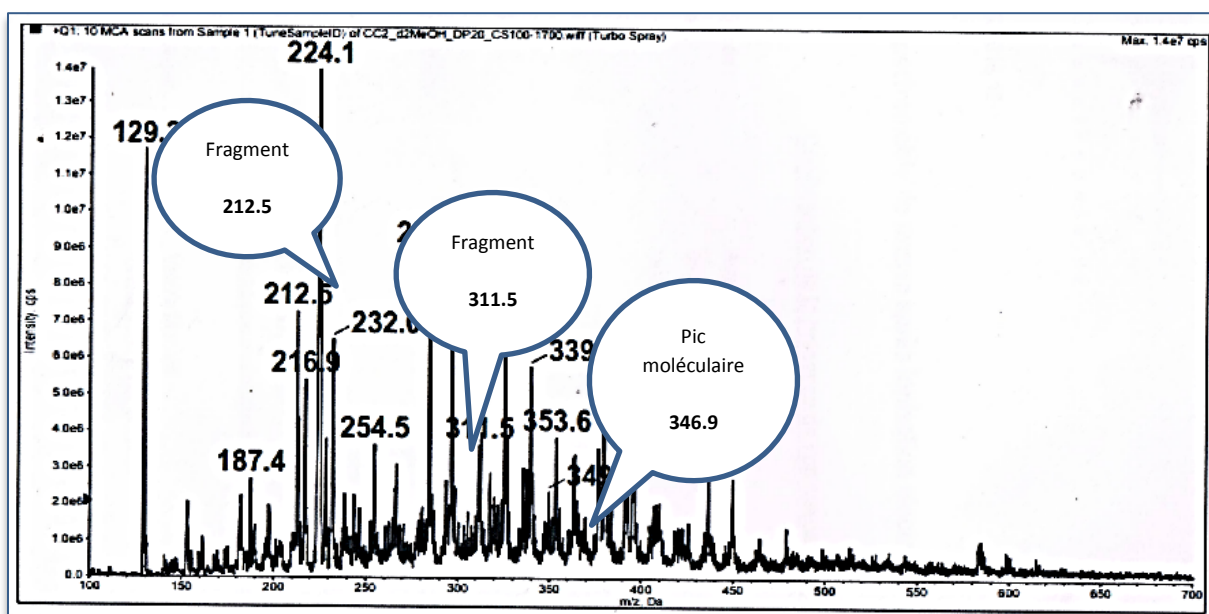
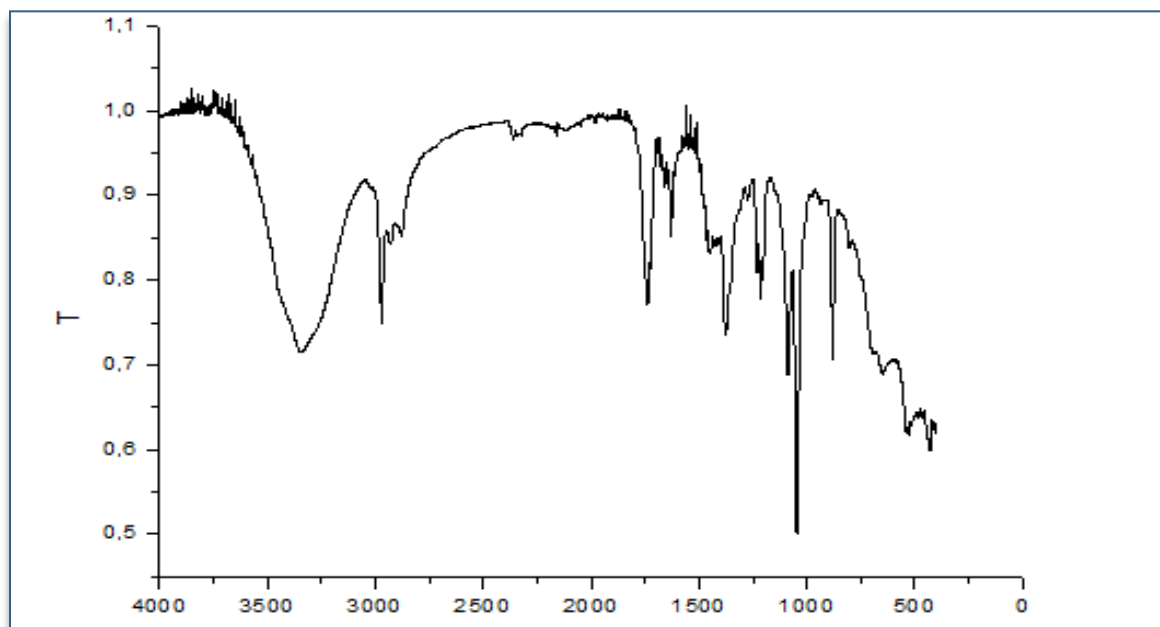
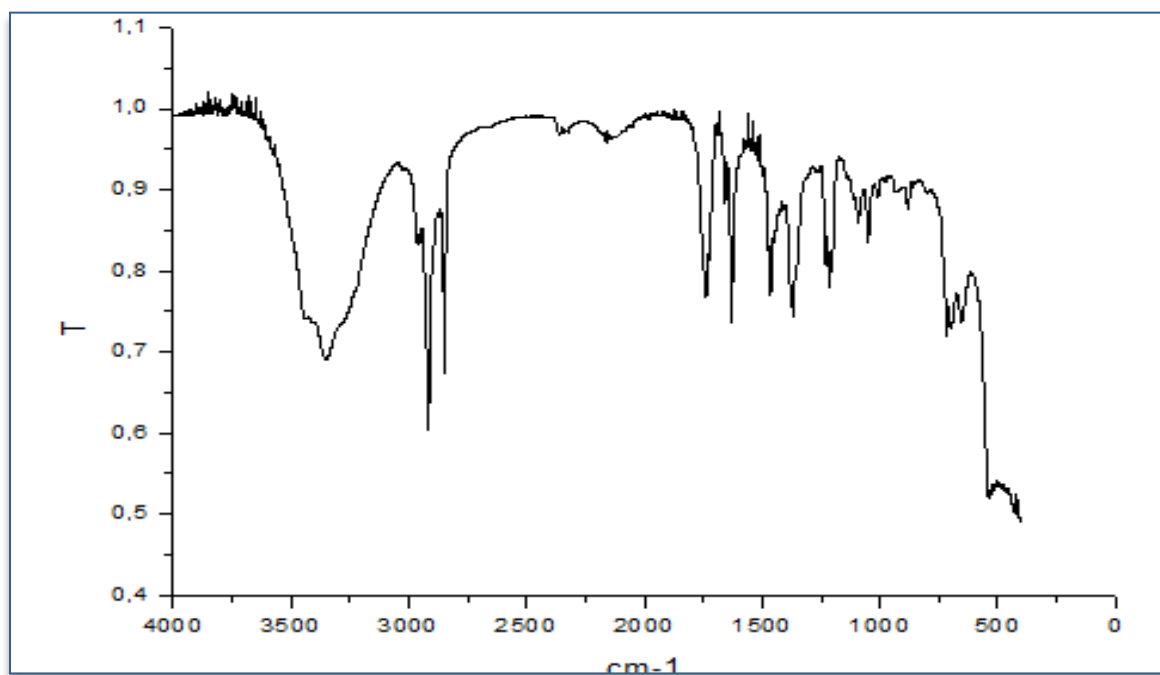


Figure IV.96 Spectre électronique du complexe  $(Pr)_3TACCuCl_2$  dans le  $CHCl_3$ .

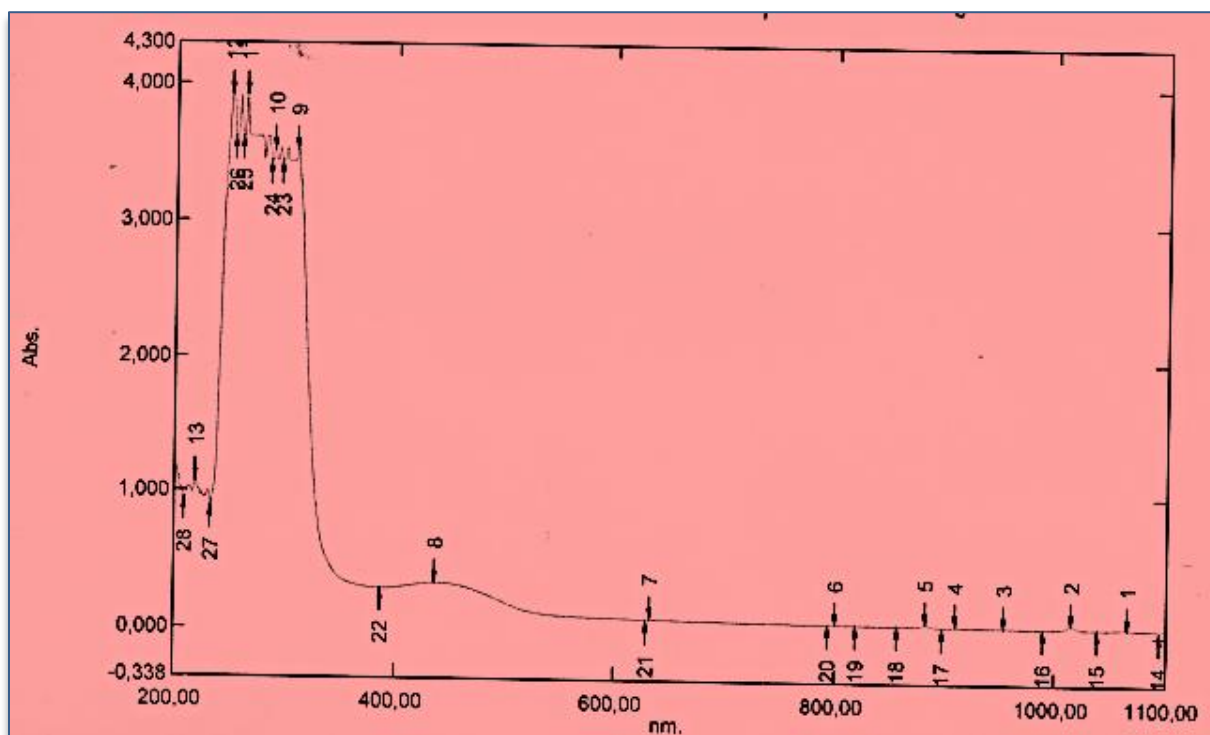
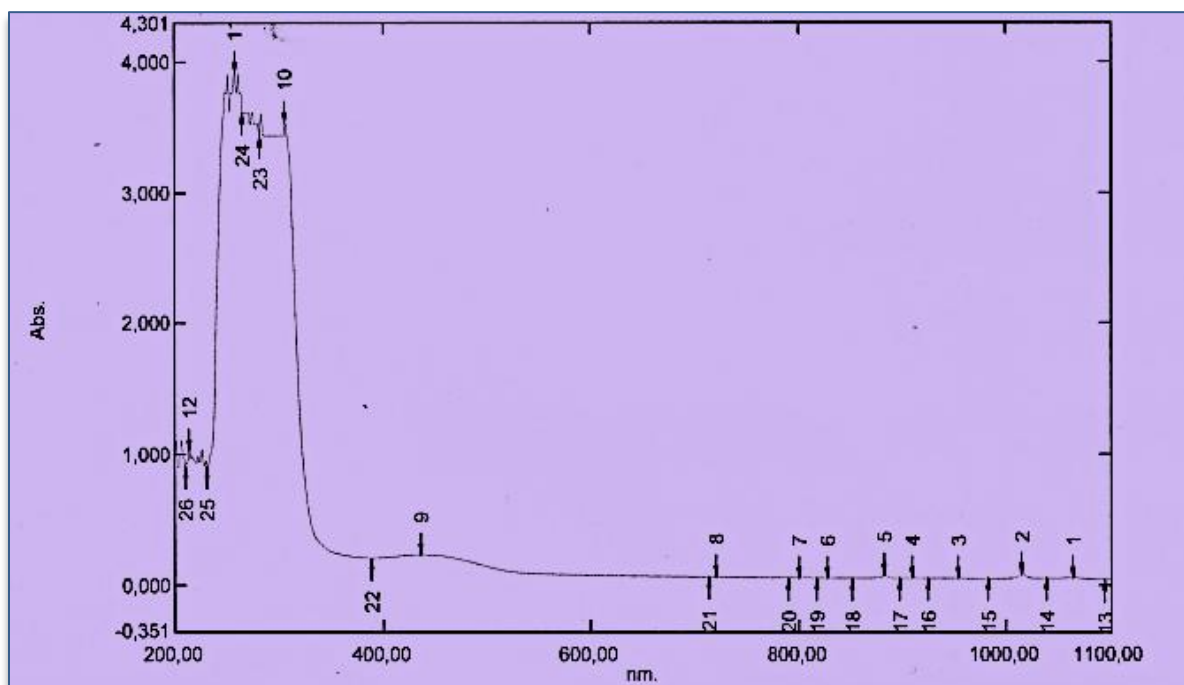
Figure IV.97 Spectre de masse du complexe  $\text{Pr}_3\text{TACCuCl}_2$ Figure IV98 Spectre de masse du complexe  $i\text{Pr}_3\text{TACCuCl}_2$

## 2. Complexe de fer

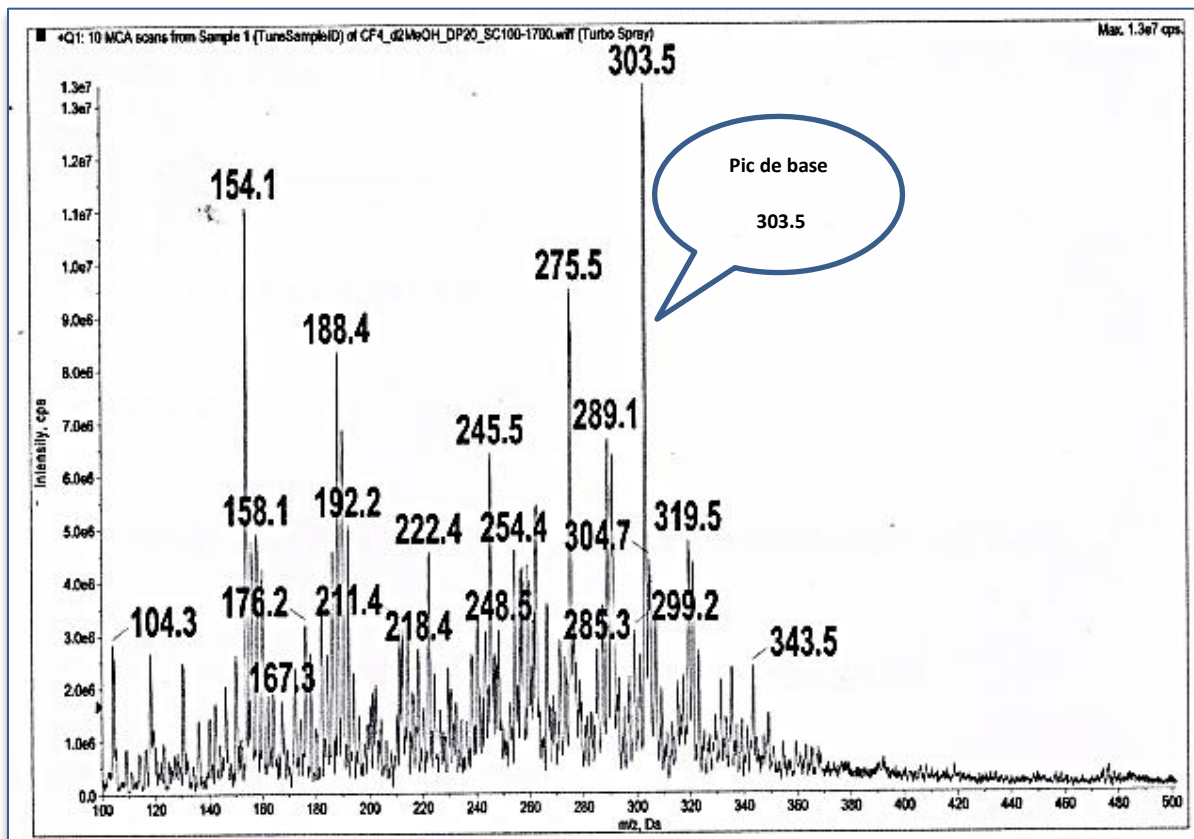
## 1. Spectrométrie FT/IR

Figure IV.99 Spectre FT/IR du complexe de fer  $\text{Pr}_3\text{TACFeCl}_3$ Figure IV.100 Spectre FT/IR du complexe de fer  $\text{iPr}_3\text{TACFeCl}_3$

## 3. Spectrométrie UV/Visible

Figures IV.101 Spectre électronique des complexes de fer  $(Pr)_3TACFeCl_3$ .Figures IV.102 Spectre électronique des complexes de fer  $(iPr)_3TACFeCl_3$ .

## 4. Spectrométrie MS/ESI

Figure IV.103 Spectre de masse du complexe  $\text{Pr}_3\text{TACFeCl}_3$

# Résumé

### RESUME

Dans le présent travail, nous avons synthétisé une nouvelle série de ligands triazacyclohexanes symétriques et asymétriques par une réaction de condensation des alkylamines et/ou arylamines avec la formaline dans des conditions bien déterminées. Ces ligands ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques et structurales. Les études structurales montrent que les triazacyclohexanes asymétriques adoptent une conformation chaise avec une orientation di-axiale des deux groupements aryle et équatoriale du groupement alkyle (aae). Ensuite, des complexes de cuivre(II) et de fer (III) avec les ligands alkyles R<sub>3</sub>TAC ont été synthétisés et caractérisés par spectrométrie FT/IR, UV-Visible et spectrométrie de masse MS/ESI.

Nous avons aussi effectué une étude de l'activité antibactérienne du ligand (**73**) (*in-vitro*) ; sur des souches pathogènes appartenant à des espèces différentes de bactéries (*E. coli*, *S. aureus*, *P.aeruginosa*).

Des calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués pour le ligand Triazacyclohexane ainsi que pour des complexes de coordination et ils ont montré que le triazacyclohexane est stable pour une structure de conformation (eaa), ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés expérimentalement et que les complexes adoptent différents modes de coordination.

#### Mots Clés :

Triazacyclohexane ; Métaux de transition ; Complexe ; Coordination ; Synthèse ; étude théorique

### ABSTRACT

In the present work, we have synthesized a new series of symmetrical and asymmetric triazacyclohexane ligands by a condensation reaction of alkylamines and / or arylamines with formalin under well-defined conditions. These ligands were characterized by spectroscopic and structural methods. Structural studies show that the asymmetric triazacyclohexanes adopt a chair conformation with a di-axial orientation of the two aryl groups and equatorial of the alkyl group (aae). Then, copper (II) and iron (III) complexes with the R<sub>3</sub>TAC alkyl ligands were synthesized and characterized by FT / IR, UV-Visible and MS / ESI mass spectrometry.

We also performed a study of the antibacterial activity of the ligand (**73**) (*in-vitro*); on pathogenic strains belonging to different species of bacteria (*E. coli*, *S. aureus*, *P.aeruginosa*).

Geometry optimization calculations were performed for the Triazacyclohexane ligand as well as for coordination complexes and they showed that triazacyclohexane is stable for a conformational structure (eaa), these results are in agreement with the results found experimentally and that the complexes adopt different modes of coordination.

### Keywords :

Triazacyclohexane; Transition metals; Complex; Coordination; Synthesis; theoretical study.

### المخلص

في هذا العمل ، قمنا بتصنيع سلسلة جديدة من مركبات ثلاثي حلقي هكسان المتماثلة و الغير متماثلة من خلال تفاعل تكثيف للألكيل امين و / أو الأريل امين مع الفورمالين في ظروف محددة جيداً. وقد تم التعرف على هذه المركبات بالطرق الطيفية والهيكلية. تشير الدراسات الهيكلية إلى أن ثلاثي حلقي هكسان الغير المتماثل يتبنى شكل كرسي مع اتجاه محوري لمجموعتي أريل واستوائي لمجموعة الألكيل، بعد ذلك ، تم تصنيع معقدات النحاس الثنائي و الحديد الثلاثي مع ثلاثي حلقي هكسان الالكيلي، و قد تم التعرف على هذه المعقدات عن طريق المطيافية تحت الحمراء و مطيافية الامتصاصية فوق البنفسجية ومطيافية الكتلة.

أجرينا أيضاً دراسة عن النشاط المضاد للبكتيريا للمركب (73) ؛ على السلالات البكتيرية المسببة للأمراض

(*E. coli* ، *S. aureus* ، *P.aeruginosa*).

تم كذلك إجراء حسابات التحسين الهندسي للمركب ثلاثي حلقي هكسان الغير متماثل بالإضافة الى تكوين المعقدات مع بعض المعادن الانتقالية كالكروم والحديد و النحاس وقد أظهرت هذه الحسابات النظرية أن المركب ثلاثي حلقي هكسان مستقر للهيكال التوافقي وان النتائج التي تم التحصل عليها تتوافق مع النتائج التجريبية وأن المعقدات تعتمد أنماطاً مختلفة من التنسيق

### الكلمات الدالة

ثلاثي حلقي هكسان ؛ معادن انتقالية ؛ معقد ؛ تنسيق ؛ تصنيع ؛ دراسة نظرية.

