

République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi Ben M'hidi d'Oum-El-Bouaghi

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

Département des Sciences de la Matière

N°.....

Série.....

THESE

Présentée pour obtenir le titre de doctorat –LMD-

en Chimie des Matériaux et Environnement

Option : Chimie organique

Par

M^{elle} Malki Souhila

***Synthèse, Caractérisation, Etude Structurale,
Réactivité des Composés Azotés et leurs Sels***

Soutenue le 27/06/ 2018 devant la Commission d'Examen

<i>Mr. M. Ben Bouzid</i>	<i>Pr. Université Oum-El-Bouaghi</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. A. Bouchemma</i>	<i>Pr. Université Oum-El-Bouaghi</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mr. M. Ben Ahmed</i>	<i>Pr. Université Tébessa</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{eme}.A.Messai</i>	<i>MCA. Université Khenchela</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. A.Hazourli</i>	<i>MCA. Université Oum-El-Bouaghi</i>	<i>Examineur</i>

2017/2018

Dédicace

Je dédie cette thèse

À mes parents

À mes sœurs : Meriem et Sihem

Mes frères : Salah et Amin

À tous mes amis et mes collègues

Surtout aux : Jed, Ayoub, Cilvinia, Siraj, et Jouri

Souhila

Remerciements

*Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et
La patience pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux,
de l'université Larbi ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi, dirigé par le professeur A.
BOUCHEMMA. Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et
Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi ben M'Hidi Oum-EL-Bouaghi, Je
tiens à le remercier tout particulièrement pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une
grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il m'accordé
m'ont permet de réaliser ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements toujours au professeur A. BOUCHEMMA
Directeur du Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux, de l'université
Larbi ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.*

*J'adresse mes meilleurs remerciements au monsieur M. Ben Bouzid professeur à
l'université d'Oum-El-Bouaghi, d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance*

*Je remercie monsieur M. Ben Ahmed professeur à l'université de Tébessa, pour avoir
accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements vont aussi à madame A. messai maître de conférences classe « A » à
l'université de kenchela, d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail*

*Je remercie également Monsieur A.Hazourli, maître de conférences classe « A » à
l'université de Larbi Ben M'Hidi de Oum-El-Bouaghi, pour l'honneur qu'il me fait en
participant au jury.*

*Mes remerciements vont aussi à tous qui m'ont aidée au cours de ces recherches et plus
particulièrement maCo-encadreur Madame L. LEFERADA maître de conférences classe*

*« B » à l'université d'Oum-EL-Bouaghi, Département de Chimie pour leur Collaboration
et leurs conseils qui me permet de réalisé mon travail*

*J'exprime ma profond reconnaissance et gratitude à W.MAZOUZ M.A classe « A » à
l'université d'Oum-EL-Bouaghi, pour m'aider au cours de faire l'étude antimicrobienne
Ainsi que N. HAOULI « Doctorante de Biologie à l'université de Annaba »*

*Je tiens à remercier également , FRANK SCHAPER, professeur agrégé au Département de
chimie de l'Université de Montréal, Canada, pour les analyses de mes échantillons par
spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C) , infrarouge et les analyse
élémentaire ,S. BOUACIDA professeur à l'université d'Oum-EL-Bouaghi et A.khadri
doctorante à l'université d'Oum-EL-Bouaghi pour l'étude cristallographique, M.
BOUHENGUEL professeur à l'université d'Oum-EL-Bouaghi, pour son aide précieuse,
Monsieur M.CHEBBEH maître de conférences classe « B » et Madame A. sid maître de
conférences classe « A » à l'université d'Oum-EL-Bouaghi pour ses conseils*

*Je voudrais remercie aussi à monsieur S. beghou Responsable des laboratoires
pédagogiques de l'université Larbi ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi ainsi que ses équipes*

Qui m'ont permet de travailler au sein du leurs Laboratoires

*Et qui ont mis à ma disposition les conditions matérielles nécessaires pour la réalisation de
ce travail tout au long la période de recherche*

*Finalemnt je remercie chaleureusement ma famille et surtout mes parents et mes sœurs
et tous mes amis*

Sommaire

Introduction générale	01
<i>CHAPITRE I</i>	
I : Généralités sur les amines primaires /synthèse, analyse conformationnelleet réactivité des triazacyclohexanes	05
I.1 : Généralités sur les amines primaires.....	05
I.1. 1 : Introduction générale sur les amines primaires :.....	05
I.1. 2 : Réactivité des amines primaires.....	06
I.1.2.1 : La réaction des amines primaires avec les aldéhydes et les cétones.....	06
I.1.2.2 : La réaction des amines primaire avec les acides forts : formation d'un sel d'amine	07
I.1.2.3 : La réaction des amines primaire avec la formaline : formation d'un hétérocycle azoté de type 1, 3, 5- trisubstitués -1, 3, 5- triazacyclohexanes	07
I.2 : synthèse d'un 1, 3,5- trisubstitués -1, 3,5-triazacyclohexane :.....	08
I.2.1 :Les méthodes de la synthèse des composés triazacyclohexanes :.....	08
I.2.2 : Les types des composés 1, 3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane :.....	09
I.2.2.1 : Les Triazacyclohexanes Symétriques :.....	09
I.2.2.2 :Les triazacyclohexanes asymétriques :	11
I.3 : L'analyse Conformationnelle d'un 1, 3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane :.....	13
I.3.1 : L'analyse Conformationnelle d'un cyclohexane.....	13
I.3.2 La conformation chaise /bateau :	14
I.3.3 : Cyclohexanes mon substitués :.....	15
I.3.4 : Les interactions dans le cyclohexane :	16
I.3.5 : L'inversion d'un cycle du cyclohexane	17
I.3.6 : Analyse conformationnelle de 1,3,5- triazacyclohexane.....	18
I.3.7 :L'inversion du cycle triazacyclohexanes :.....	19
I.3.8 : Conformation des composés 1, 3,5-tris(alkyl)-1,3,5-triazacyclohexanes	19
I.3.9: Conformation des composés 1, 3,5-tris(aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes	20
I.3.10 : Des exemples sur l'étude conformationnelle des composés 1,3,5 triazacyclohexanes synthétisés par notre groupe de recherche scientifique :.....	21
I.3.10 .1 :L'analyse conformationnelle de1,3-bis(p-chlorophényl)-5-butyl)-1,3,5-triazacyclohexane (a) et 1,3- bis(p-methoxyphényl)-5-cyclohexyl)-1,3,5-triazacyclohexane (b)	21
I.3.10 .2 : L'anlyseconformationnelle de 1,3-di(4-chloroophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane:.....	22
I.3.10.3 : L'anlyseconformationnelle de 1,3,5-tris (p-bromophényl) -1, 3, 5 triazacyclohexan.....	22
I.3.10.4 : L'anlyseconformationnelle de 1,3-bis(p-bromophényl)-5-ethyl-1,3,5-triazinane (1b), 1,3-bis(p- bromophényl)-5-butyl-1,3,5-triazinane (2b) et 1,3-bis(p-bromophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5-triazinane (3b)	23
I.4 : activité biologique de triazacyclohexane	24
I.4.1 : Les souches microbiennes étudiées	24
❖ Escherichiacoli :.....	24

CHAPITRE II

II.1 Techniques et méthodes d'analyse.....	28
II.1.1 : Spectroscopie d'absorption infrarouge IR.....	28
II.1.2 : Résonance magnétique nucléaire.....	28
II.1.3 : Points de fusion.....	28
II.1.4 recristallisation :.....	28
❖ principe :.....	28
❖ choix du solvant :.....	29
II.1.5 : Analyses structurales par diffraction des rayons X.....	29
II.1.6 : spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet-visible.....	29
II.1.7 : analyses élémentaire.....	29
II.2 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes.....	30
II.2.1 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexane symétriques.....	30
II.2.1.1 : Synthèse du 1, 3,5-tributyl-1,3,5-triazinane.....	30
II.2.1.2 : Synthèse du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....	31
II.2.1.3 : Synthèse du 1, 3,5-tris (4-fluorophényl) 1,3,5-triazacyclohexane.....	32
II.2.1.4 : Synthèse du 1, 3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	33
II.2.1.5 : Synthèse du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	34
II.2.2 : synthèse des 1,3,5-triazacyclohexane a symétrique.....	35
II.2.2.1 : Synthèse du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	35
II.2.2.2 : Synthèse du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane:.....	36
II.2.2.3 : Synthèse du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	38
II.2.2.4 : Synthèse du 1,3bis (2-fluorophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	40
II.2.2.5: Synthèse du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	41
II.2.2.6 : Synthèse de 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	42
II.2.2.7 : Synthèse d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophényl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophényl)1,3,5-triazinane.....	43
II.3 :Essai de la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	44
II.3.1 :Synthèse du1,3,5-tris(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	45
II.3.2 : la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5triazinane.....	45
II.4 Activité antibactérienne.....	46
II.4.1 :Les souches testées.....	46
II.4.2 :Les milieux de culture.....	47
II.4.3 :Préparation des pré-cultures.....	47

II.4 .4 :Test de sensibilité (Diffusion sur milieu agar)	47
II.4 .5 :La lecture	47

CHAPITRE III

III : synthèse des 1,3,5-tris (substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes.....	50
III.1 : Mécanisme réactionnel général de la synthèse d'un 1,3, 5 –tri (substitués) – 1, 3,5- triazacyclohexane.....	50
III.2 : synthèse des 1,3,5-triazacyclohexanes symétriques :.....	51
III.2.1 : La synthèse	51
III.2.2 : Interprétation des résultats spectraux :.....	52
III.2.2.1. Interprétation des résultats spectraux du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane :.....	52
III.2.2.1.a : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane.....	52
III.2.2.1.b : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane	53
III.2.2.2 : Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane	54
III.2.2.2.a : Interprétation de spectre IR du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane	54
III.2.2.2 .b : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane	55
III.2.2.2 .c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane	55
III.2.2.2 .d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane	56
III.2.2.3 : Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	57
III.2.2.3 .a: Interprétation de spectre IRdu 1, 3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	57
III.2.2.3 .b: Interprétation de spectre RMN ¹ Hdu1,3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	58
III.2.2.3 .c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	58
III.2.2.3 .d: Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	59
III.2.2.4 .Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	60
III.2.2.4.a: Interprétation de spectre IR du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	60
III.2.2.4 .b: Interprétation de spectre RMN ¹ Hdu1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	61
III.2.2.4 .c: Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1, 3,5- triazacyclohexane.....	61
III.2.2.4 .d: Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	62
III.2.2.5 : Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-tri (<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	63
III.2.2.5 .a : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1, 3,5-tri (<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-Triazacyclohexane.....	63
III.2.2.5 .b : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane	64
III.2.2.5 .c : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane	65
III.3 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes asymétriques :.....	65
III.3.1 : La synthèse	65
III.3.2 : Interprétation des résultats spectraux :	66
III.3.2.1. : Interprétation des résultats spectraux du 1 ,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3 ,5-triazinan :.....	66

III.3.2.1.a : Interprétation de spectre IR du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane	66
III.3.2.1.b : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	67
III.3.2.1.c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	68
III.3.2.1.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	68
III.3.2.2 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	69
III.3.2.2 .a : Interprétation de spectre IR du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	69
III.3.2.2 .b : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	70
III.3.2.2 .c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	71
III.3.2.2 .d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....	72
III.3.2.3 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3bis (2-fluorophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	73
III.3.2.3 .a : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3bis (2-fluorophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	73
III.3.2.3 .b : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3bis(2-fluorophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	74
III.3.2.3 .c : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3bis (2-fluorophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane	75
III.3.2.4 : Interprétation des résultats spectraux du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	75
III.3.2.4.a : Interprétation de spectre IR du 1-cyclohexyl-1,3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	75
III.3.2.4.b : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	76
III.3.2.4.c.: Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	77
III.3.2.4.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	78
III.3.2.5 : interprétation des résultats spectraux du 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	78
III.3.2.5.a : Interprétation de spectre IR du 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	78
III.3.2.5.b : Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	79
III.3.2.5.c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	80
III.3.2.5.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-bis (2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	81
III.3.2.6 : Interprétation des résultats spectraux d'un mélange de 1,3bis (2-ethylhexyl)-5-(4-iodophényl) 1,3,5- triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis (4-iodophényl)1,3,5-triazinane.....	81
III.3.2.6.a : Interprétation de spectre IR de ce mélange	81
III.3.2.6.b : Interprétation de spectre RMN ¹ H de ce mélange	82
III.3.2.6.c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C de ce mélange	83
III.3.2.7 : interprétation des résultats spectraux du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5- Triazacyclohexane....	84
III.3.2.7.a : Interprétation de spectre IR du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5- Triazacyclohexane.....	84
III.3.2.7.b: Interprétation de spectre RMN ¹ H du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5-Triazacyclohexane.....	85
III.3.2.7.c: Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5- Triazacyclohexane.....	86
III.3.2.7.d : Interprétation de spectre UV-visible du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5- Triazacyclohexane..	86
III.4.Etude cristallographique du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1,3,5- Triazacyclohexane.....	87
III.4.1.Enregistrement des intensités.....	87
III.4.2 :Résolution et affinement de la structure.....	88

II.4.3 :Description de la structure.....	89
III.4.4 :Etudedes Liaisons hydrogène	90
III.5. Interprétation des résultats d'un essai de la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane .	92
III.5.1 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane	92
III.5.1.a Interprétation de spectre IR du 1,3,5-tris(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane	92
III.5.1.b :Interprétationde spectre UV-visible du 1,3,5-tris(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane	93
III.5.2: Interprétation des résultats spectraux d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....	93
III.5.2.a: Interprétation de spectre IR d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....	93
III.5.2.b : Interprétation de spectre RMN ¹ H d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....	94
III.5.2.c: Interprétation de spectre RMN ¹³ C d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....	95
III.6 : Interprétation des résultats de l'activité antibactérienne	96
III.6.1 :Résultatsde l'activité antibactérienne de la gentamicine (antibiotique)	96
III.6.2 :Résultats de l'activité antibactérienne des produits étudiés	96
III.6.2.1:Les résultatsde l'activité antibactérienne du1,3- bis(2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	96
III.6.2.2 : Résultats de l'activité antibactérienne d'un mélange 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane.....	97
III.6.2.3:résultats de l'activité antibactérienne du 3,5-bis (4-chlorophenyl) -1- hexyl-1, 3, 5-Triazacyclohexane.....	97
III.6.2.4: Les résultats de l'activité antibactérienne du1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	98
III.6.2.5: Les résultats de l'activité antibactérienne du1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane	98
III.6.2.6: résultats de l'activité antibactérienne du1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane.....	99
Conclusion générale.....	101
Références.....	103

ANNEXE

Tableau 1 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1-hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) -1-hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....

Tableau 3 : distances des liaisons (Å) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane :....

Tableau 4: les valeurs des angles (°) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....

Tableau 5: valeurs des angles de torsion (°) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.

La liste des figures

- Figure.1** : la structure quasi tétraédrique de la méthanimine (méthylamine).....
- Figure. 2**:hexaméthylénetétramine (agent antibactérien).....
- Figure .3** : Squelette carboné du cyclohexane.....
- Figure.4** : Conformation chaise du cyclohexane.....
- Figure .5** : Conformation bateau du cyclohexane.....
- Figure. 6**:vue de la conformation chaise.....
- Figure. 7**:vue de la conformation bateau.....
- Figure. 8** : Un cyclohexane monosubstitué.....
- Figure. 9** : constante d'équilibre.....
- Figure. 10** : Des exemples sur les interactions entre les atomes hydrogène et les substituants d'un cyclohexane.....
- Figure. 11** : Inversion de cycle d'un cyclohexane monosubstitué remarqué que l'atome d'hydrogène axiale devient équatoriale.....
- Figure. 12**: Les différentes conformations d'un cyclohexane.....
- Figure. 13**:Changement conformationels lors de l'inversion du cyclohexane.....
- Figure. 14**: Les modèles distincts de l'orientation des substituants de triazacyclohexane.....
- Figure. 15** : Interaction entre les doublets libres et les substituants axiaux / triazacyclohexanes.....
- Figure. 16** : Conformation du Bn_3TAC
- Figure. 17** : Effet stérique dans la conformation eea du tBu_3TAC
- Figure. 18** : présentation orthèpe de deux composées (a) et (b) avec l'orientation axiale-di équatorial (a) et équatorial-di axiale.....
- Figure. 19** : présentation orthèpe de 1,3-di(4-chlorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane.....
- Figure. 20** : présentation orthèpe de 1, 3,5-tris (p-bromophényl) -1, 3, 5triazacyclohexane avec l'orientation diaxiale-équatorial.....
- Figure. 21** : présentation orthèpe de composés (1a) et (2a) et (3a) avec l'orientation di axiale équatoriale.....
- Figure. 22**:Aspect morphologique d'*Escherichia coli*
- Figure. 23**:Aspect morphologique de *Staphylococcus aureus*
- Figure. 24** : Aspect morphologique de *pseudomonasaeruginosa*.....
- Figure. 25**:Illustration de la méthode d'aromatogramme
- Figure. 26** : Forme plaquettes des cristaux.....
- Figure. 27** : Forme aiguilles des cristaux.....

Figure. 28 :	spectre ¹ H du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 29 :	spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 30 :	spectre IR de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane
Figure. 31 :	spectre RMN ¹ H de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 32:	spectre RMN ¹³ C de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 33 :	spectre UV-visible de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 34 :	spectre IR de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 35 :	spectre RMN ¹ H de 1,3,5tris (4-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 36 :	spectre RMN ¹³ C de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 37 :	spectre UV-visible de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 38 :	spectre IR de 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 39 :	spectre RMN ¹ H du 1, 3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 40 :	spectre RMN ¹³ Cdu 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1, 3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 41 :	spectre UV-visible du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 42 :	spectre RMN ¹ H du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 43 :	spectre RMN ¹³ C du 1, 3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 44 :	spectre UV-visible du 1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 45 :	spectre IR de1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 46 :	spectre RMN ¹ H du1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 47 :	spectre RMN ¹³ C du1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 48 :	spectre UV-visible du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....
Figure. 49:	spectre IR du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure.50:	spectre RMN ¹ H du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 51:	spectre RMN ¹³ C du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 52:	spectre UV-visible du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.....
Figure. 53 :	spectreRMN ¹ H 1,3bis(2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 54:	spectreRMN ¹³ C du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane
Figure. 55:	spectreUV-visible du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....
Figure. 56 :	spectre IR du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
Figure. 57 :	spectre RMN ¹ H du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
Figure. 58 :	spectre RMN ¹³ C du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
Figure. 59:	spectreUV-visible du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
Figure. 60 :	spectre IR du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....

- Figure. 61:** spectre RMN¹ H du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....
- Figure.62:** spectre RMN¹³ Cdu 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....
- Figure. 63:**spectre UV-visible du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....
- Figure. 64 :** spectre IR d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane.....
- Figure. 65 :** spectre RMN ¹H d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane.....
- Figure. 66 :** spectre RMN ¹³C d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane.....
- Figure. 67:** spectre IR du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 68 :** spectreRMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 69 :** spectreRMN¹³ C duRMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 70 :** spectre UV-visible duRMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 71:** l'unité asymétrique de3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 72:** Projection de la structure sur le plan (a,c).....
- Figure.73:** Liaisons hydrogènes dans le composé 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....
- Figure. 74 :** spectre IR du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
- Figure. 75:** spectre UV-visible du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.....
- Figure. 76 :** spectre IR d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....
- Figure. 77 :** spectre RMN ¹ H d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....
- Figure. 78 :** spectre RMN ¹³ C d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.....

La liste des tableaux

Tableau. 1 : quelques exemples sur les réactifs (alkyls et arylamines primaires) utilisés dans notre thèse de recherche scientifique :.....	06
Tableau. 2 : Quelques exemples sur les composés triazacyclohexane symétriques.....	10
Tableau. 3 : Quelques exemples sur les composés triazacyclohexanes asymétriques Synthétisés et publiés par notre groupe de recherche.....	11
Tableau. 4 : tableau montre la préférence d'un certain nombre de cyclohexanes substitués pour le conformer équatorial par rapport au conformer axial.....	16
Tableau.5: résultats de l'analyse élémentaire.....	33
Tableau6: résultats de l'analyse élémentaire.....	38
Tableau 7: résultats de l'analyse élémentaire.....	39
Tableau. 8 : Point de fusion, Rendement de triazacyclohexanes symétriques synthétisés.....	52
Tableau.9 : points de fusion, rendement d'un triazacyclohexanes asymétriques Synthétisés.....	66
Tableau. 10: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.....	87
Tableau. 11: Les liaisons hydrogène dans le composé de 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- TAC générés par PLATON.....	91
Tableau .12 : Activité antibactérienne de la gentamicine (antibiotique) exprimée en diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque.....	96
Tableau.13: Activité antibactérienne du 1,3-bis (2-bromophényl) -5-isopropyl-1,3,5-Triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	96
Tableau.14: Activité antibactérienne d'un mélange 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	97
Tableau.15: Activité antibactérienne du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	97
Tableau. 16: Activité antibactérienne du 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	98
Tableau. 17: Activité antibactérienne du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	98
Tableau. 18: Activité antibactérienne du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.....	99

La liste des schémas

Schéma.1 : formation d'un aminoalcool.....	06
Schéma.2 : Réaction d'imine.....	07
Schéma. 3 :réaction d'amine primaire avec HCl.....	07
Schéma. 4 : La réaction de condensation entre l'amine primaire et la formaline pour donner le R_3TAC_s	07
Schéma. 5 : Mécanisme réactionnelle de la synthèse d'un 1, 3,5triazacyclohexane.....	08
Schéma. 6 : Les Formes de triazacyclohexane symétriques.....	09
Schéma.7 : Les Formes des triazacyclohexanes asymétriques.....	11
Schéma. 8 : synthèse du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane.....	30
Schéma. 9 :Synthèse de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane.....	31
Schéma. 10 :Synthèse de 1, 3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane.....	32
Schéma. 11 : Synthèse du 1, 3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane.....	33
Schéma. 12 : Synthèse de 1, 3,5-tri (<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	34
Schéma.13 : Synthèse de 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane.....	35
Schéma. 14 :synthèse du 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.....	36
Schéma. 15 : Synthèse du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane.....	38
Schéma. 16 : synthèse du 1,3bis (2-fluororophényl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.....	40
Schéma. 17 : synthèse du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	41
Schéma. 18 : synthèse de 1,3-bis(2-fluorophényl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.....	42
Schéma. 19 : synthèse d'un 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophényl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophényl)1,3,5-triazinane.....	43
Schéma. 20 :synthèse de 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane.....	45
Schéma. 21 : préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5triazinane.....	46
Schéma. 22 : Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3, 5- triazacyclohexanes.....	50

But et objectif de la thèse :

L'objectif de ce travail de recherche scientifique c'est la synthèse et la caractérisation structurale par les différentes méthodes d'analyses des nouveaux composés a base d'amine de type 1,3,5-tris substituants 1,3,5-triazacyclohexanes, ainsi que l'étude de leur activité antimicrobienne avec l'essai de la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.

Introduction Générale

Introduction générale

Les amines et autres composés azotés constituent des classes les plus importantes et les plus abondantes de molécules organiques, on les retrouve par exemple comme réactifs essentiels dans la préparation des dérivés des quinoléines. Se sont des composés basiques peuvent également se comportes comme acides, elles forment des liaisons hydrogène et elles jouent le rôle de nucléophiles dans plusieurs réactions de substitution et de condensation. On observe certaines différences de réactivité, parce que l'atome d'azote est moins électronégatif que l'oxygène. On distingue un type des amines, les amines cycliques dans lesquelles l'azote fait partie d'un cycle et qu'on appelle des hétérocycles azotés [4], ces composés représentent une classe importante dans la chimie structurale et de coordination [13- 50-51]. les 1,3,5 – trisubstitués 1,3,5- triazacyclohexanes forment un exemple de ce type de composés résultants par la réaction de condensation simple et mixte des amines primaires aromatiques ou aliphatiques avec la formaldéhyde [11-.22]. Le mécanisme réactionnel de la synthèse passe probablement par des imines, qui se trimérisent pour donner ces composés. [7-8]

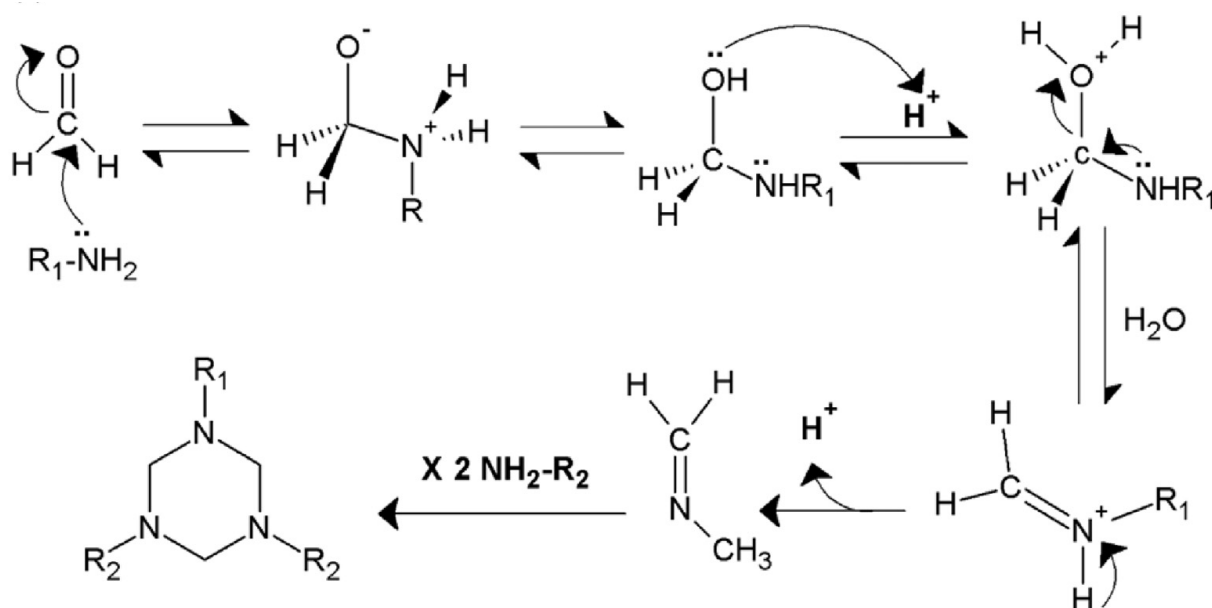


Schéma : mécanisme réactionnel de la synthèse d'un 1, 3,5-trisubstitués-1, 3,5-Triazacyclohexanes

La structure de ces composés leur donne une grande importance, et c'est pourquoi de nombreuses études intensives concernant l'étude conformationnelle sont menées pour la déterminer. Ces études montrent que La conformation des triazacyclohexanes peut être

considérée comme étant semblable aux études conformationnelles de cyclohexane [9-12], et l'effet des doublets libres sur les atomes d'azote en position 1,3 et 5 détermine la structure de ces dernières [4,5]. La résolution des RX montre que la majorité de ce type de composés adopte une conformation chaise avec l'orientation di-axiales équatorial à cause de l'effet stérique électronique des doublets libres portés par les atomes d'azote en position 1,3,5 [25] à l'exception dans 1,3,5-tri (nitrophenyl) où la conformation twist-boat est remarquée [34]

L'importance de ce type de composés est apparue en leurs applications en chimie industrielle comme :

- Leur usage comme inhibiteurs pour l'activité anti-corrosion [52]
- TAC peut être utilisé comme ligands pour de nouveaux complexes travaillés comme catalyseur dans la polymérisation et la trimérisation des oléfines [53]
- les triazacyclohexanes ont une activité biologique élevée contre les souches de micro-organismes car ils contiennent des groupes C-N et des atomes d'halogènes [11-18-20-22]
- les triazacyclohexanes peuvent être utilisés comme réactifs pour la préparation de carbènes N-hétérocycliques qui ont servi de classe substantielle de ligands dans la catalyse homogène. [16]

La présent mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les amines primaires ainsi que sur la synthèse, l'analyse conformationnelles et la réactivité des triazacyclohexanes

Le second chapitre est réservé à la synthèse des composés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques à partir de la réaction de condensation des amines primaires et du formaldéhyde dans des conditions bien déterminées ainsi que un essai de la préparation d'un sel de triazacyclohexanes par le traitement d'un 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane avec un acide fort dilué.

Ensuite on a étudié l'activité biologique (antimicrobienne) de certains composés.

Enfin le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats, la caractérisation de composés synthétisés par les différentes méthodes d'analyses telles que la mesure de point de

Introduction Générale

fusion , la spectroscopie infrarouge(IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN-¹H, RMN-¹³C), UV , l' analyse élémentaire de certains composés et l'étude structurale par diffraction des RX de 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.

Enfin nous clôturant par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenues dans ce travail de recherche scientifique.

Chapitre I

Partie théorique

I : Généralités sur les amines primaires/synthèse, analyse conformationnelle et réactivité des triazacyclohexanes

I.1 :Généralités sur les amines primaires

I.1.1 : Introduction sur les amines primaires :

les amines sont des composés organiques azotés subissent un grand nombre de réactions, dues à la diversité des groupes fonctionnels azotés et aux grandes variations de la structure électronique de l'azote dans ces divers groupes et à la nature basique et nucléophile résultant de la paire d'électrons portés par l'azote[1], mais dans ce travail de recherche scientifique nous intéressons par les amines primaires comme des réactifs très essentiels pour la synthèse des 1,3,5 triazacyclohexanes. Ce type des amines se définit comme des dérivés de l'ammoniac dans lesquels un groupe alkyle ou aryle est attaché à un atome d'azote.[2]Et parmi ses différents usages sa utilisation comme des collecteurs spécifiques pour la flottation de quartz dans la chimie industrielle [3], leur structure joue un rôle très important dans la détermination de ses propriétés physiques et chimiques [4] :

✓ L'atome d'azote porte un doublet libre adopte souvent une géométrie tétraédrique, analogue (semblable) à celle du carbone avec une paire libre à la place de la quatrième liaison, cette paire donne la nature basique et nucléophile aux amines primaires.

✓ Les amines primaires présentent généralement une géométrie tétraédrique autour de l'hétéroatome. cet arrangement n'est toutefois pas rigide en raison d'un processus d'isomérisation rapide causé par une inversion.

✓ l'azote est moins électronégatif que l'oxygène alors les amines primaires forment bien des liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont moins forts que celles dans les alcools, par conséquent, les points d'ébullition des amines primaires sont relativement plus bas que ceux des alcools et sont solubles dans différents solvants organiques.

✓ Les orbitales de l'atome d'azote dans les alkylamines sont quasiment hybrides en sp^3 ce qui permet de réaliser une structure qui est approximativement tétraédrique. trois sommets de tétraèdre sont occupés par les trois substituants alors que le quatrième est le noyau centre de la paire électronique libre, c'est cette paire électronique libre qui est à l'origine des propriétés basiques et nucléophiles des alkylamines on qualifie souvent de pyramidale, la géométrie tridimensionnelle qui adopte l'atome d'azote dans la structure avec les trois substituants. Comme représente la figure ci-dessous :

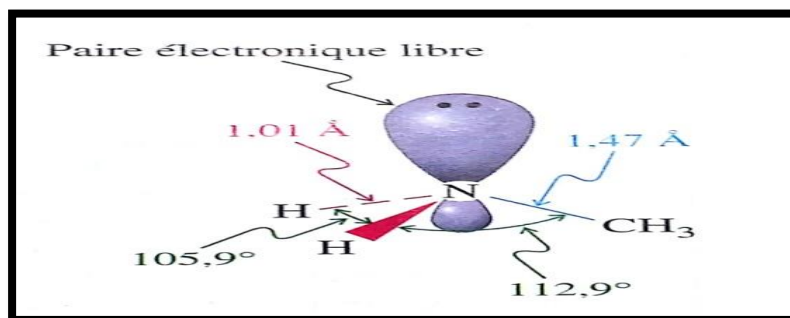


Figure.1 : la structure quasi tétraédrique de la méthylamine (méthylamine)

✓ Un bon nombre de composés physiologiquement actifs doivent leur activité à la présence de groupe amino, et la plupart de ces composés doivent leurs propriétés biologiques à la présence d'hétéroatomes tels que de l'oxygène, du soufre et de l'azote, surtout sous la forme d'hétérocyclique exemple le hexaméthylénetétramine (agent antibactérien).

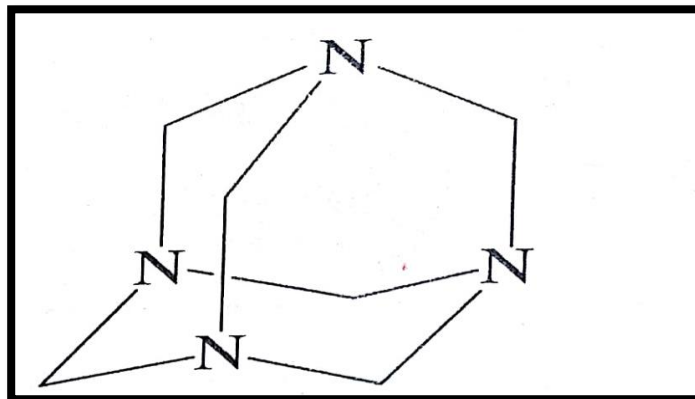


Figure. 2 :hexaméthylénetétramine (agent antibactérien).

Tableau. 1 : quelques exemples sur les réactifs (alkyls et arylamines primaires) utilisés dans notre thèse de recherche scientifique [2] :

Le nom d'amine	Formule générale	Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	densité
Propylamine	C ₃ H ₉ N	59.11 g/mol	/	49°C	0,72
isopropylamine	C ₃ H ₉ N	59.11 g/mol	/	32°C	0.69
Hexylamine	C ₆ H ₁₅ N	101.19 g/mol	/	131-132°C	0.77
cyclohexylamine	C ₆ H ₁₃ N	99.17 g/mol	/	134°C	0.86
4-chloroaniline	C ₆ H ₆ ClN	127.57 g/mol	72.5 °C	/	1.43
2-bromoaniline	C ₆ H ₆ BrN	172.02 g/mol	29 °C	/	1.578

I.1. 2 : Réactivité des amines primaires : parmi les différentes réactivités des amines Primaires on cite :

I.1.2.1 : La réaction des amines primaires avec les aldéhydes et les cétones [5]:

Comme l'ammoniac, les amines primaires, en raison de leur caractère nucléophile, peuvent s'additionner sur la double liaison C=O de la fonction carbonyle des aldéhydes et des cétones, pour donner un α- aminoalcool : (Si R=H, la réaction concerne un aldéhyde).

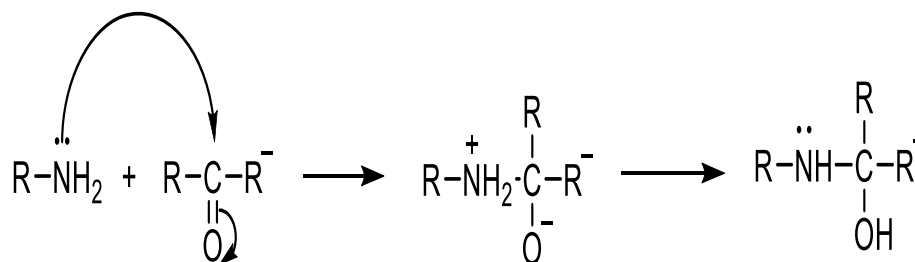


Schéma.1 : formation d'un aminoalcool

Si l'amine est primaire, ce qui assure la présence d'un H sur l'azote dans l'aminoalcool, celui-ci se déshydrate spontanément et il se forme une imine, que l'on appelle aussi « base de Schiff ».

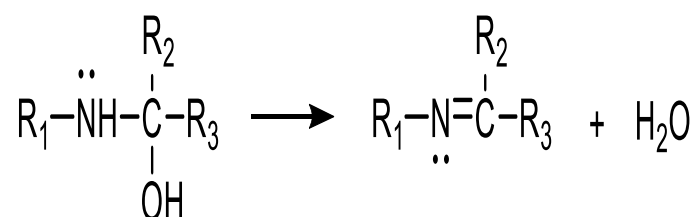


Schéma.2 : Réaction d'imine

I.1.2.2 : La réaction des amines primaires avec les acides forts : formation d'un sel d'amine[6] :

Les bases que sont les amines primaires réagissent avec les acides forts en donnant des sels d'alkyl ammonium. La réaction d'une amine primaire avec HCl forme un exemple de cette réaction :

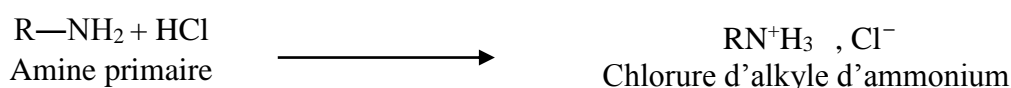


Schéma. 3 : réaction d'amine primaire avec HCl

I.1.2.3 : La réaction des amines primaires avec la formaline : formation d'un hétérocycle azoté de type 1, 3, 5-trisubstitués -1, 3, 5- triazacyclohexanes [7-8] :

La réaction entre les amines primaires et la formaline c'est une réaction de synthèse très importante dans notre travail de recherche scientifique car elle donne des composés organiques hétérocycliques azotés saturés notés par le R₃TAC après la condensation simple

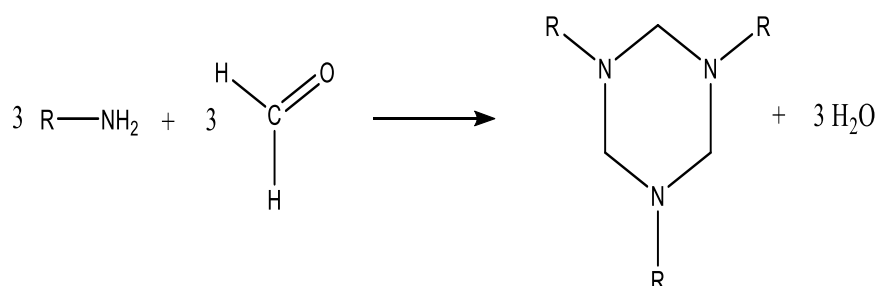


Schéma. 4 : La réaction de condensation entre l'amine primaire et la formaline pour donner le R₃TAC_s

Dans ce travail de recherche scientifique, nous avons basés sur l'étude de ces composés où ils ont été traités en trois points principaux :

- ✓ La synthèse
- ✓ L'étude conformationnelle
- ✓ L'application antimicrobienne

I.2 : synthèse d'un 1, 3,5- trisubstitués -1, 3,5-triazacyclohexane :

les hexahydrotriazines sont des composés à base d'amine résultent par la réaction de condensation simple et mixte des amines primaires aromatiques ou aliphatiques avec la formaline dans des conditions bien déterminer [7-8]. Ces composés sont stables dans les milieux neutres ou basiques mais ils se décomposent rapidement en milieu acide concentré (fort)[9]. leur synthèse dépend de:

1- Les conditions de travail : la température et le temps de la réaction.

2- La réactivité des deux amines, cette réactivité comprend à la fois la force des donateurs de doublets libres d'azote à un électrophile comme le formaldéhyde et les effets stériques et la forme du groupement alkyle ou aryle attaché à cet azote [9].

I.2.1 : Les méthodes de la synthèse des composés triazacyclohexanes :

Les composés 1, 3,5-trisubstitués-1, 3,5- triazacyclohexanes sont préparés ordinairement selon les méthodes suivantes:

1- la réaction de condensation de formaldéhyde (formaline) et d'une amine primaire aliphatique ou aromatique, parfois en présence de l'ion hydroxyde, formellement en donnant des imines instables qui se trimirisent en donnant les 1, 3,5- triazacyclohexanes [10], selon le mécanisme suivant présente dans le schéma (5) [11] :

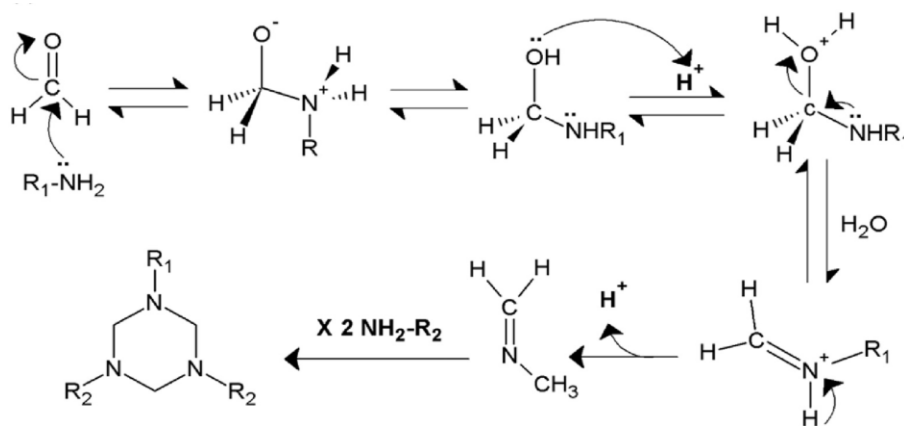


Schéma. 5 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'un 1, 3,5-triazacyclohexane

2- Combinaison directe d'un paraformaldéhyde avec une amine primaire [12].

3- Addition d'un formaldéhyde à une solution d'amine primaire dans les conditions normales (agitation simple à température ambiante pendant une nuit). [13]

4- Ajout du paraformaldéhyde solide à température ambiante à l'amine primaire dans un solvant aromatique (toluène, xylène, ...) avec ou sans base [12].

5- Condensation élaborée dans des conditions anhydres en chauffant l'amine primaire avec le diméthylsulfoxy de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) pour engendrer le formaldéhyde [9].

I.2.2 : Les types des composés 1, 3,5- trisubstitués -1, 3,5-triazacyclohexane :

On peut distinguer deux types :

- ✓ Les triazacyclohexanes symétriques
- ✓ Les triazacyclohexanes asymétriques

I.2.2.1 : Les Triazacyclohexanes Symétriques :

Sont des composés organiques avec les trois substituants identiques, ces derniers sont largement connus depuis 1885 [9]. Ce type de triazacyclohexanes est obtenu via une réaction de condensation d'un alkyle ou aryle amine avec un léger excès de formaldéhyde [14]

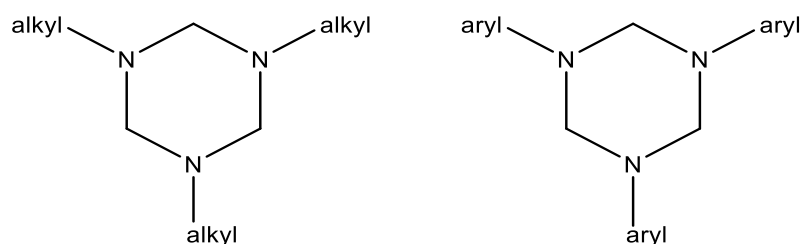
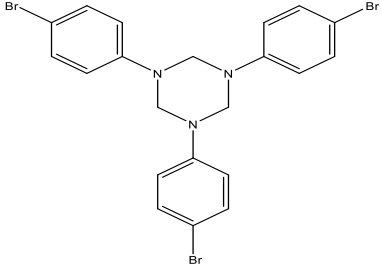
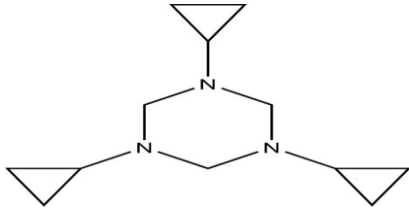
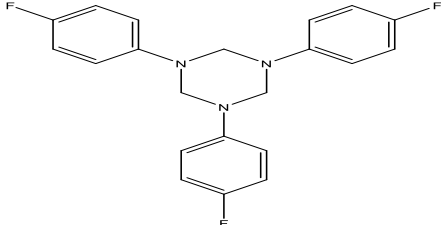
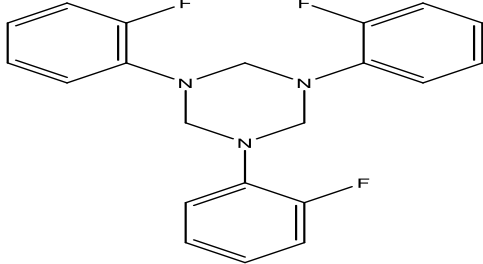
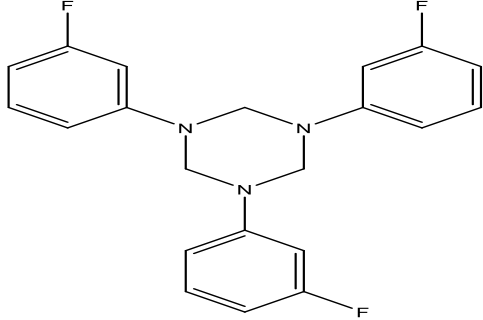


Schéma. 6 : Les Formes de triazacyclohexane symétriques.

Tableau. 2 : Quelques exemples sur les composés triazacyclohexanesymétriques

Le nom de composé	La structure
1, 3,5-tris(4-bromophenyl)-1,3,5-triazinane [15]	
1, 3,5-Tricyclopropyl-1, 3,5-triazinane[16]	
1, 3,5-Tris (4-fluorophenyl)-1, 3,5-triazinane [13]	
1, 3,5-tris (2-fluorophenyl)-1, 3,5-triazinane[13]	
1, 3,5-tris (3-fluorophenyl)-1, 3,5-triazinane [13]	

I.2.2.2 : Les triazacyclohexanes asymétriques :

Les composés triazacyclohexanes asymétriques sont des composés avec des substituants portés par les atomes d'azote différents, Ce type de triazacyclohexanes est obtenu via une réaction de condensation mixte de deux équivalents d'alkylamines et un équivalent d'arylamine ou l'inverse avec un léger excès de formaline [7-8].

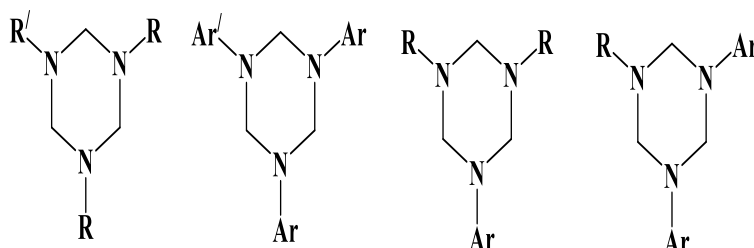
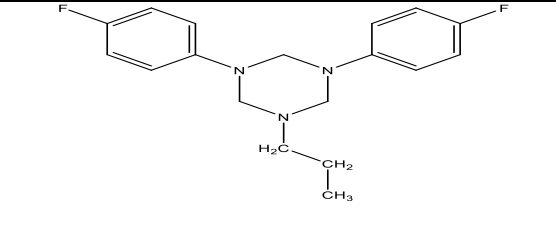
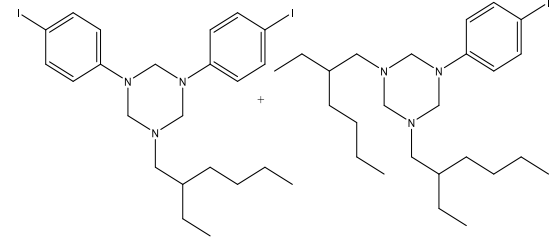
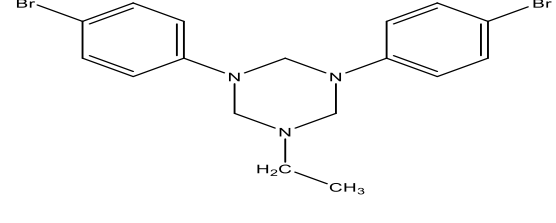
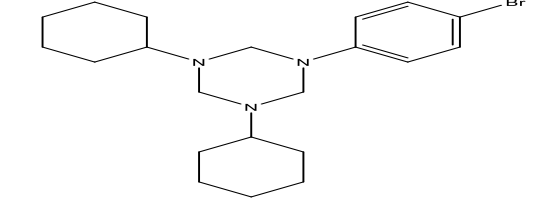
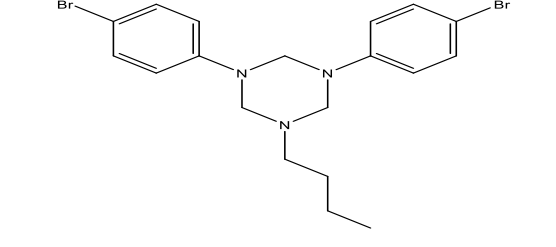
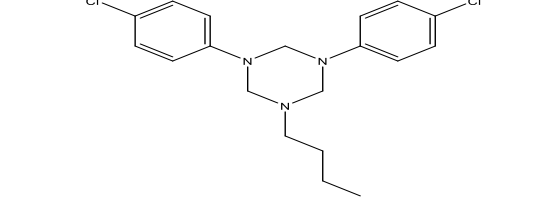
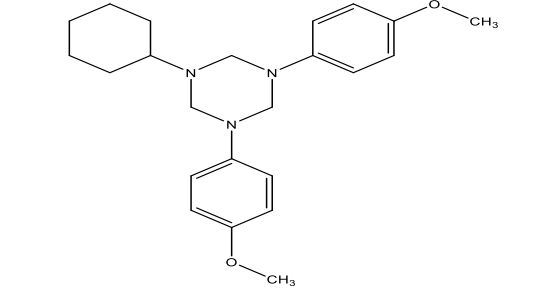


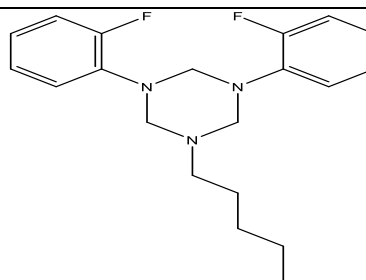
Schéma.7 : Les Formes des triazacyclohexanes asymétriques (Ar : aryle et R : alkyle).

Tableau. 3 : Quelques exemples sur les composés triazacyclohexanes asymétriques Synthétisés et publiés par notre groupe de recherche scientifique :

Le nom de composé	La structure
1,3-bis (4-chlorophenyl)-5-propyl-1, 3,5-triazinane [17]	
1,3- bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1, 3,5-triazacyclohexane [18]	
1,3-bis (4-bromophenyl)-5-propyl-1, 3,5-triazinane [7]	
1,3-dibutyl-5-(iodophenyl)-1,3,5-triazinane [20]	

3,5-bis(4-fluorophenyl)-1-propyl-1,3,5-triazinane [19]	
Le mélange : 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane [21]	
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-ethyl-1,3,5-triazinane [11]	
1-(p-bromophenyl)-3,5-dicyclohexyl-1,3,5-triazinane[11]	
1,3-bis(4-bromophenyl)-5-butyl-1,3,5-triazinane [11]	
1,3-bis(P-chlorophenyl)-5-buthyl)-1,3,5-triazinane [22]	
1,3-bis(p-methoxyphenyl)-5-cyclohexyl-1,3,5-triazinane[22]	

1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-pentyl-1,3,5-triazinane[14]



I.3 : L'analyse Conformationnelle d'un 1,3,5- trisubstitués -1,3,5-triazacyclohexane :

I.3.1 : L'analyse Conformationnelle d'un cyclohexane

La conformation des triazacyclohexanes peut être considérée comme étant semblable à la conformation des cyclohexanes [12]. C'est pour quoi on a passé premièrement par l'étude conformationnelle d'un cyclohexane.

Dans le cyclohexane tous les atomes de carbone ne sont évidemment pas dans le même plan, et il n'y a pas de tension par ce que tous les angles de liaisons sont de 109.5° . Le conformer stable de cette molécule est appelé forme chaise où les quatre carbones se trouvent dans le même plans, le cinquième étant au-dessus de ce plan et le sixième au-dessous. [23]

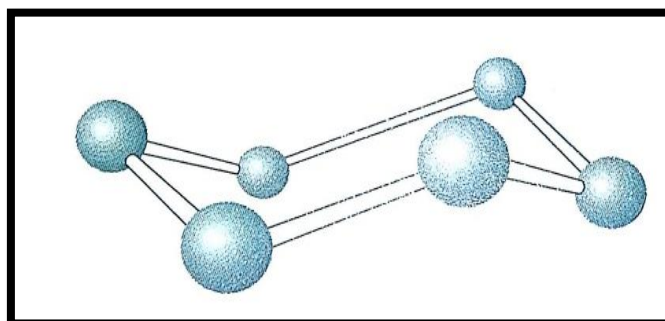


Figure.3 : Squelette carboné du cyclohexane

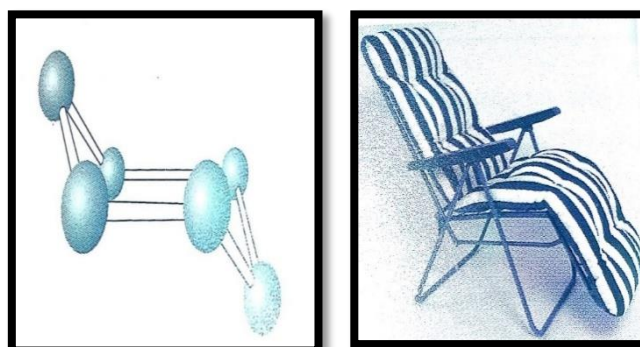


Figure.4 : Conformation chaise du cyclohexane

Une autre conformation du cyclohexane est appelée conformation bateau. Dans cette conformation, il ya toujours quatre atomes dans le même plans, mais les deux autres sont au-dessus de ce plan. Les atomes de carbone ne sont plus tous équivalents, les quatre atomes coplanaires sont différents des deux autres. Toutefois, ce n'est pas une conformation stable du cyclohexane, même s'il n'ya aucune tension angulaire(tous les angles sont de 109.5°). [23]

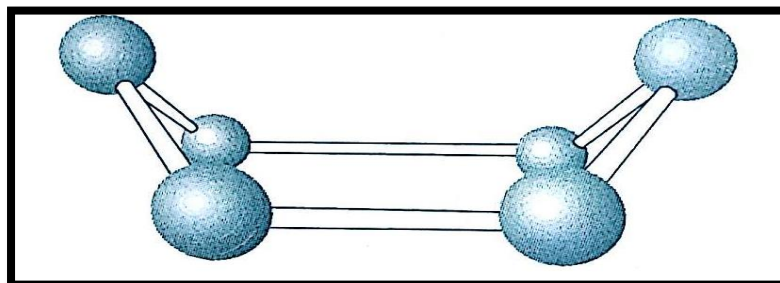


Figure.5: Conformation bateau du cyclohexane

I.3.2 La conformation chaise /bateau :

La projection de Newman explique que la conformation bateau est (soit) beaucoup moins importante que la conformation chaise par ce que les liaisons C-H sont complètement décalées dans la conformation chaise du cyclohexane ce qui donne l'énergie la plus faible possible, par contre, dans la conformation bateau toutes les liaisons C-H sont éclipsées et il existe une interaction particulièrement défavorable entre les liaisons C-H en (mât de pavillon) (figures 6 et 7). Les interactions d'éclipse de la conformation bateau lui donnent une énergie supérieure d'environ 25KJ.mol^{-1} à celle de la conformation chaise. C'est pour qu'ila conformation bateau représente un maximum d'énergie pour le cyclohexane alors que la conformation chaise est un minimum d'énergie [23]

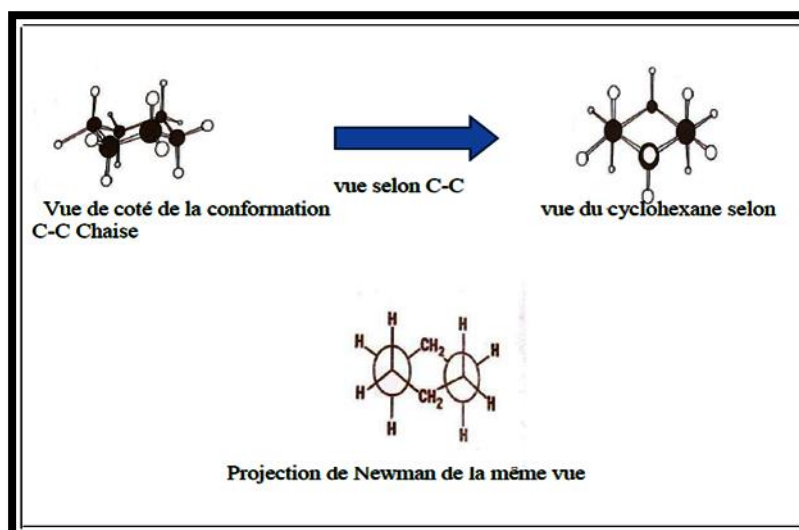


Figure. 6:vue de la conformation chaise

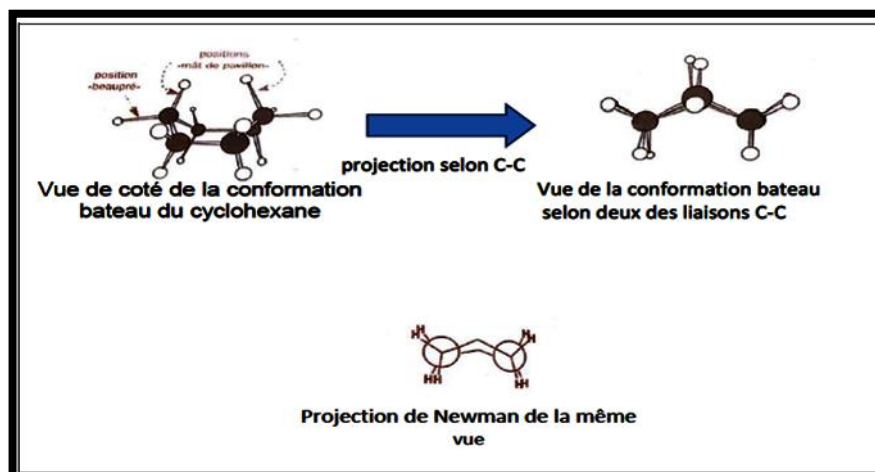


Figure. 7:vue de la conformation bateau

I.3.3 : Cyclohexanes monosubstitués :

Un cyclohexane monosubstitué peut présenter deux conformères chaise différents : l'un où le substituant est axial, l'autre où il est équatorial. Les deux conformères chaises seront en équilibre rapide, mais ils n'auront pas la même énergie. Le conformère où le substituant est axial est celui de plus haute énergie, ce qui signifie que cette forme sera minoritaire à l'équilibre [23]

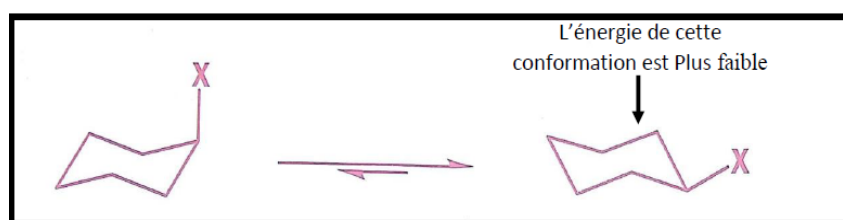


Figure. 8: Un cyclohexane monosubstitué

Pour le méthylcyclohexane ($X=CH_3$), l'énergie du conformère où le groupement méthyle est axial est supérieure de 7.3 KJ.mol^{-1} à celle du conformère où il est équatorial donc il y a une déstabilisation du conformère axial due à la répulsion entre le groupement axiale X et les deux hydrogènes axiaux du même côté du cycle, cette interaction est appelée interaction 1, 3-diaxiale. Plus le groupement X est gros, plus cette interaction devient importante et moins il y a de conformères axiaux [23], ce qui explique que le cyclohexane monosubstitué favorise la conformation chaise avec l'orientation équatoriale que l'axiale [24]

Et le tableau suivant explique ça [23].

Tableau. 4 : tableau montre la préférence d'un certain nombre de cyclohexanes substitués pour le conformer équatorial par rapport au conformer axial.

X	Constante d'équilibre K	Différence d'énergie entre le conformère axial et le conformère équatorial, KJ.mol ⁻¹	% du conformère équatorial
H	1	0	50
Me	19	7.3	95
Et	20	7.5	95
i-Pr	42	9.3	98
t-Bu	>3000	>20	>99.9
OMe	2.7	2.5	73
Ph	110	11.7	99

$$K = \frac{\text{concentration du conformère équatorial}}{\text{concentration du conformère axial}}$$

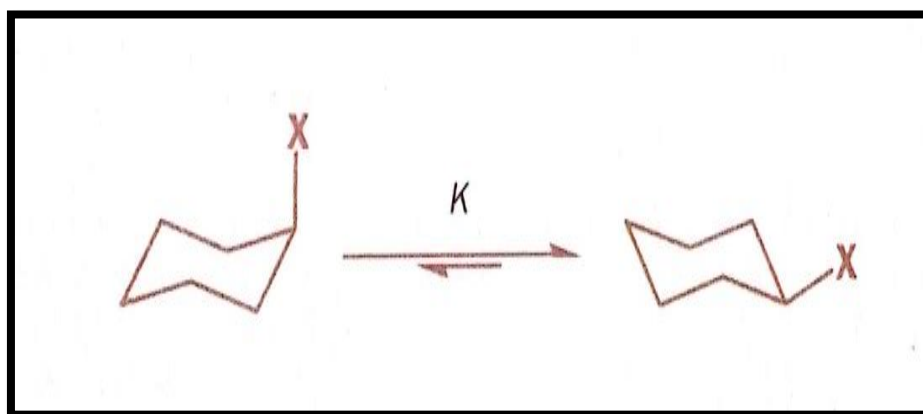
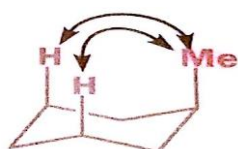


Figure. 9 : constante d'équilibre

I.3.4 : Les interactions dans le cyclohexane :

Dans le cyclohexane les interactions seront soit substituant- substituant, soit substituant- proton ou proton-proton [25]



Interaction directe entre le groupement méthyle et les atomes d'hydrogène axiaux dans le conformer axial de méthylcyclohexane



Une très forte interaction entre un groupement méthyle et les protons axiaux

Figure. 10 : des exemples sur les interactions entre les atomes hydrogène et les substituants d'un cyclohexane [23].

I.3.5 : L'inversion d'un cycle du cyclohexane [23]:

Les composés cyclohexanes peuvent subir des inversions d'un cycle, toutes les liaisons(lesgroupes) qui étaient axiales sont devenues équatoriales.

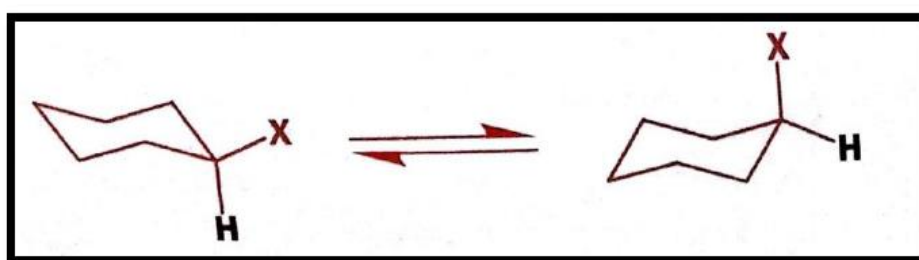
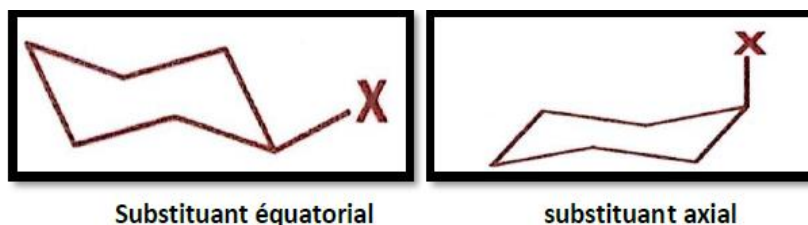


Figure. 11 : Inversion de cycle d'un cyclohexane monosubstitué remarqué que l'atome D'hydrogèneaxial devient équatoriale

Le processus d'inversion peut être découpé selon les conformations ci-dessous dans laquelle chaque atome de carbone doit se déplacer pour obtenir la conformation suivante.

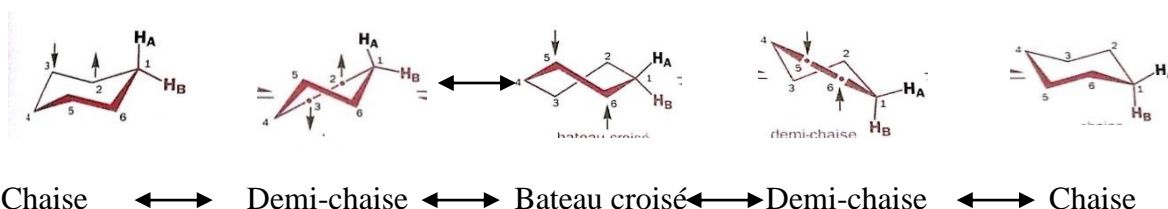


Figure. 12 : Les différentes conformations d'un cyclohexane

Le profil d'énergie de cette inversion de cycle montre que la conformation en demi chaise est le pont d'énergie maximum lors du passage de la chaise au bateau croisé, la conformation bateau est le point d'énergie maximum du passage entre les deux conformères bateau croisé alors que la conformation demi chaise est le point d'énergie maximum du passage entre bateau croisé-chaise B

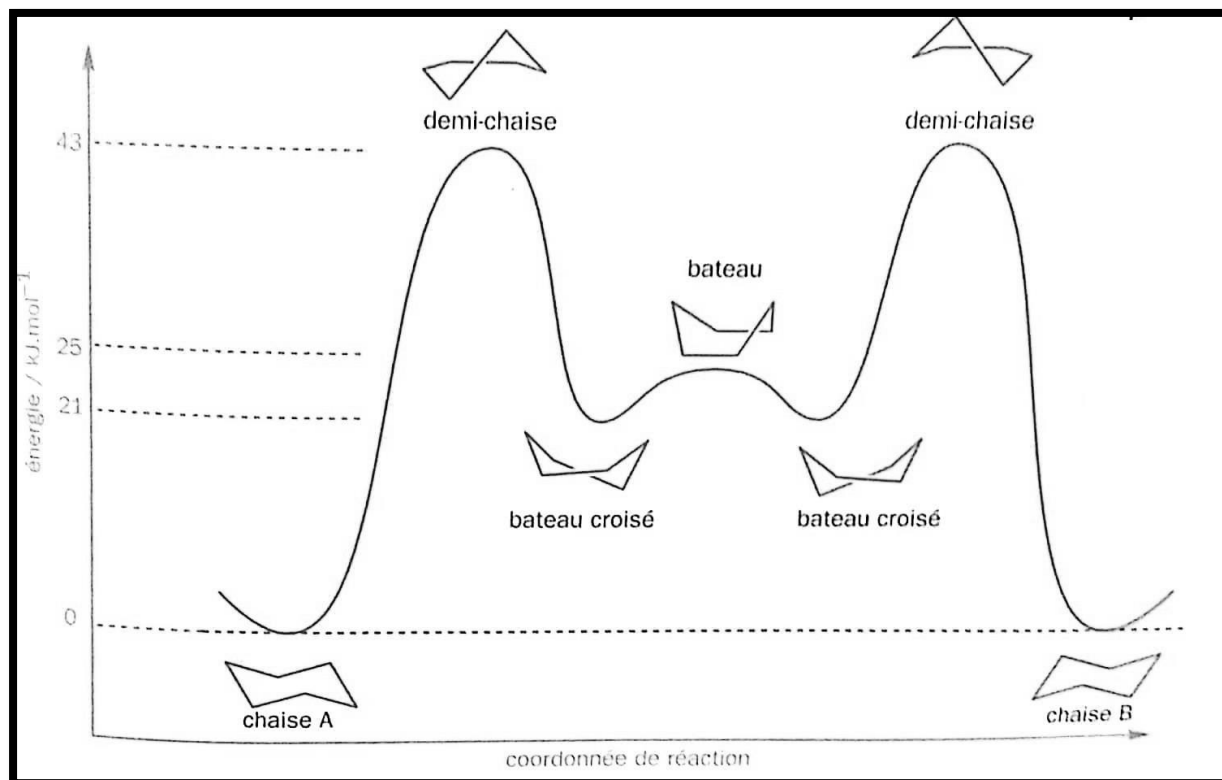


Figure. 13: Changement conformationnels lors de l'inversion du cyclohexane

I.3.6 : Analyse conformationnelle de 1,3,5- triazacyclohexane

Plusieurs conséquences conformationnelles des doublets électroniques libres portés par les hétéroatomes exemple (l'effet anomérique)[26] ont été remarquées dans la chimie des hétérocycles[27]. Pour les hétérocycles azotés saturés de type 1, 3,5-trisubstitués-1, 3,5-Triazacyclohexanes quatre conformations chaise peuvent être considérées (eee, eea, eaa, aaa, avec e= équatoriale et a= axiale) [28] .

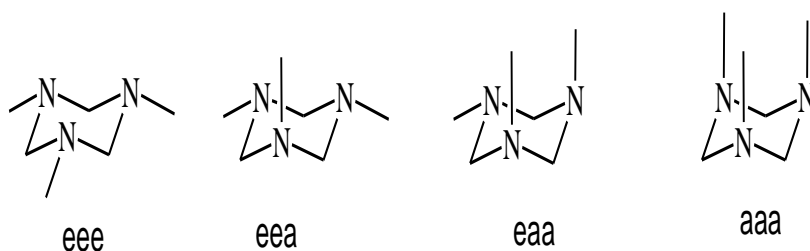


Figure. 14: Les modèles distincts de l'orientation des substituants de triazacyclohexane.

Chacune de ces conformations a des interactions axiales impliquant les doublets électroniques libres ou les substituants portés par l'atome d'azote. [28]

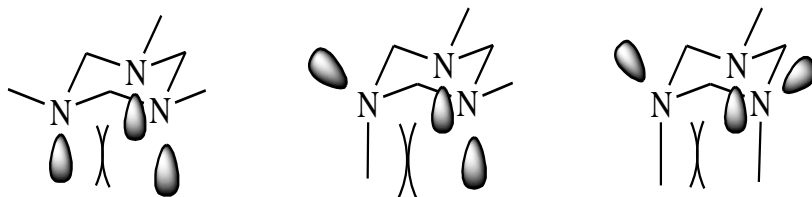


Figure. 15 Interactions entre les doublets libres et les substituants axiaux / triazacyclohexanes

I.3.7 :L'inversion du cycle triazacyclohexanes :

Comme les composés cyclohexanes, les triazacyclohexanes peuvent subir des inversions d'un cycle, les groupes qui ont été mis dans une position équatoriale peuvent être dans une autre position axiale. Les atomes d'azote dans les triazacyclohexanes peuvent également subir une inversion d'azote ; ce processus est plus facile à se produire et il permet l'échange d'un seul substituant de position équatoriale vers une position axiale. Ces deux changements donnent un équilibre entre les différentes conformations, mais cet équilibre est poussé vers la plus stable géométrie. [25]

I.3.8 : Conformation des composés 1, 3,5-tris (alkyl)-1, 3,5-triazacyclohexanes

Au début, ces études ont été réalisées en solution par la méthode du moment dipolaire qui a été fait par Jones et al [28]. Les résultats de cette étude révèlent que le 1, 3,5-triméthyl-1, 3,5-triazacyclohexane s'inscrit dans trois types de conformation : triéquatoriale (eee), diéquatoriales – axiale (eea) et équatoriale-diaxiales (eaa). Ces résultats ont été confirmés ultérieurement par le groupe de Bushweller et al, [29] en utilisant les méthodes spectroscopiques RMN ^1H et ^{13}C à des différentes températures, mais ce groupe a montré que le conformérediéquatoriales-axiale (eea) est le prédominant. les études conformationnelles des 1,3,5-trialkyle ont été investiguées aussi par cristallographie des rayons X à différentes basse températures , notamment le tribenzyle, celui-ci a été étudié par cette méthode à plusieurs températures au-dessous de 250 K, l'étude montre une seule conformation équatoriale diaxiale eaa [30].

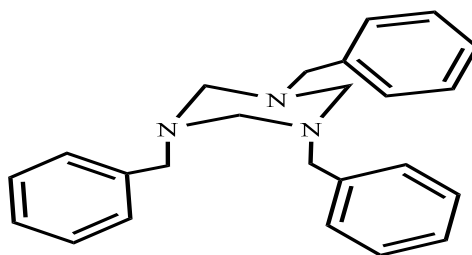


Figure. 16 : Conformation du Bn_3TAC .

l' augmentation d'effet stérique des substituants a été aussi étudié, exemple, Pour le 1,3,5-triéthyl et le 1,3,5-tri-isopropyl, les moments dipolaires mesurés montrent que la conformation mono-axiale d'un groupe alkyle étant la plus stable, aussi les composés Me_3TAC , Et_3TAC révèlent une forte préférence de la conformation monoaxiale (aee) (> 98%). Il ya aussi plusieurs dérivés de 1, 3,5-trialkyle-1,3,5- triazacyclohexanes qui ont été étudiés en solution par des mesures du moment

dipolaire et les résultats sont interprétés en termes de conformation, tel que le 1,3,5-tri-terbutyl-1,3,5-triazacyclohexane préfère la conformation tri-équatoriale (eee); cela est dû à la déstabilisation de la conformation mono-axiale à cause de l'effet stérique de t-butyle axial et du doublet libre axial (Figure 17) [9-12].

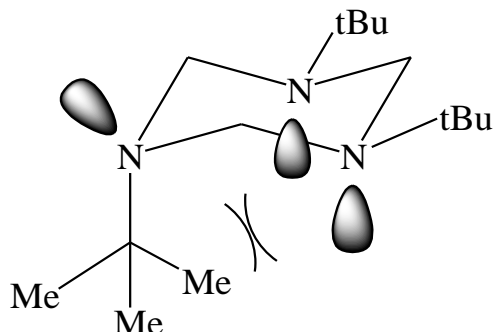


Figure. 17 : Effet stérique dans la conformation eea du $t\text{Bu}_3$ TAC.

I.3.9 : Conformation des composés 1,3,5-tris(aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes

le 1,3,5-triaryles composés connus depuis 1885 par Wellington et Tollens [31], cependant leur investigation de conformation a été limitée à un état cristallographique par giumanini et al [32]. L'Analyse par rayons X de ces composées montre une préférence de la conformation chaise avec les orientations eaa, eea, aaa, eee, ces conformations possible impliquent des interactions axiales entre les doublets électroniques libres et les substituants sur les atomes N[33] et divers 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes adoptent l'orientation diaxial-équatoriale des substituants à l'état solide pour éviter ces répulsions [9-12] Parmi les différents exemples de cette conformation le composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane, leur analyse par diffraction des rayon X montre une préférence de la conformation mono équatoriale (eaa). [9-12].

La même chose pour la série des composés synthétisés par la réaction de condensation d'un para, ortho et méta fluoroaniline[13]. Ces composés s'inscrivent dans la conformation chaise avec l'orientation diaxial-équatoriale. Bouchamma et al montrent aussi que le changement de l'orientation des substituants dans le cycle aryle du para, méta à ortho-fluorophenyl dépend de la répulsion entre les hydrogènes équatoriaux des atomes de carbones C_2 et C_6 du hétérocycle et les hydrogènes ortho du cycle aryle, indiquant qu'il ya un maximum des interactions stériques lorsque le substituant se place dans la position ortho, et sa sera minimum quand il trouvera dans la position para[13]. ces résultats expliquent l'existence de beaucoup de ces composés $(\text{Ar})_3\text{TAC}$ qui adoptent cette conformation (chaise /équatoriale-diaxiale) dans la Banque de donnés structurale de Cambridge [9-12], cependant le composé 1,3,5-tris(p-nitrophényl)-1,3,5-triazacyclohexane a une conformation twist-bateau [34].

I.3.10 : Des exemples sur l'étude conformationnelle des composés 1,3,5

triazacyclohexanes synthétisés par notre groupe de recherche scientifique :

les études structurales des composés TAC montrent généralement une conformation chaise avec une orientation di axiale des groupements aryles et une autre orientation équatorial du groupement alkyle (à l'exception la structure symétrique du 1,3,5-tri (nitrophényle) a une conformation du twist -bateau[34]) à cause de l'effet stérique électronique des doublets libres portés par les atomes d'azote en position 1,3,5 c'est pourquoi les TAC préfèrent la conformation chaise et les composés suivants synthétisés par notre groupe de recherche scientifique montrent ça

I.3.10 .1 :L'analyse conformationnelle de 1, 3-bis (P-chlorophenyl)-5-buthyl)-1, 3,5-triazacyclohexane (a) et 1,3-bis (P-methoxyphenyl)-5-cyclohexyl)-1, 3,5-triazacyclohexane (b) [22]

L'analyse conformationnelle de ces composés par diffraction des RX montre une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale de deux groupements aryle et équatoriale du groupe alkyl pour le 1,3-bis(P-chlorophenyl)-5-buthyl)-1,3,5-triazacyclohexane (a). Ainsi que pour le 1,3-bis(p- methoxyphenyl)-5-cyclohexyl)-1,3,5-triazacyclohexane (b) mais avec l'orientation di- équatoriale de deux groupements aryle et axiale du groupe alkyle

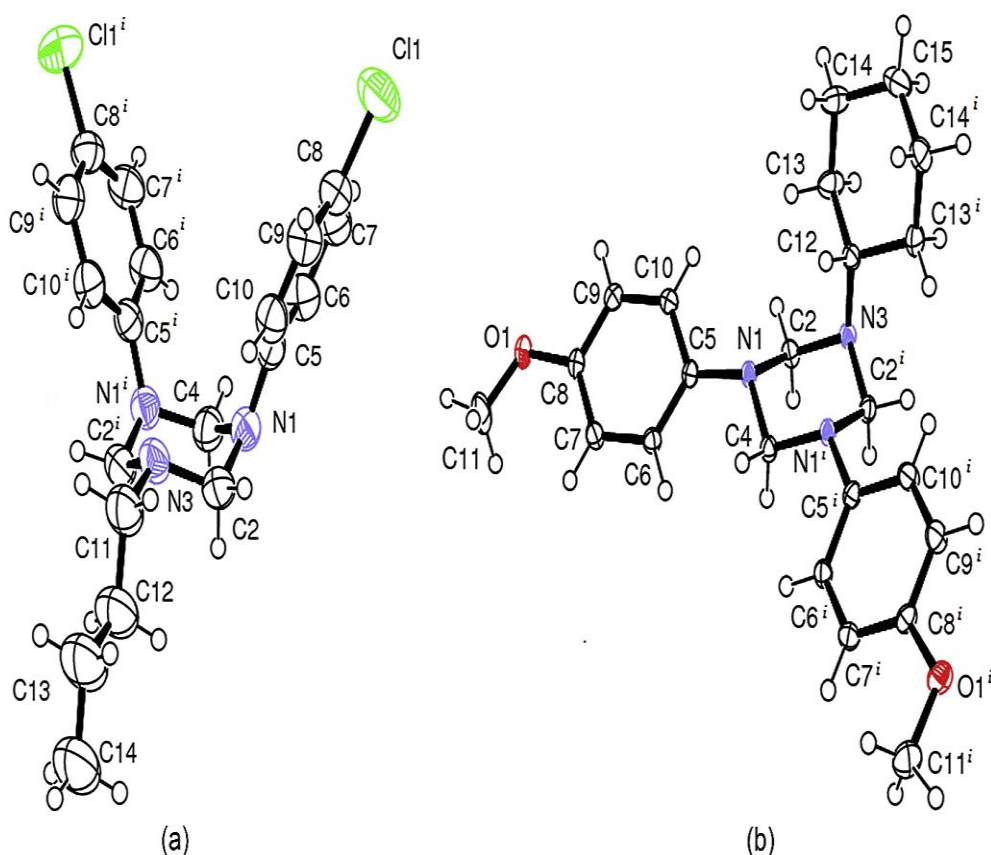


Figure. 18 : présentations orthèpe de deux composées (a) et (b) avec l'orientation axiale-di équatorial (a) et équatorial-di axiale (b)

I.3.10 .2 : L'analyse conformationnelle de 1,3-di (4-chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5-triazacyclohexane:

La diffraction des RX montre une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale des deux groupements 4-chlorophényl et équatoriale du groupe propyle[17].

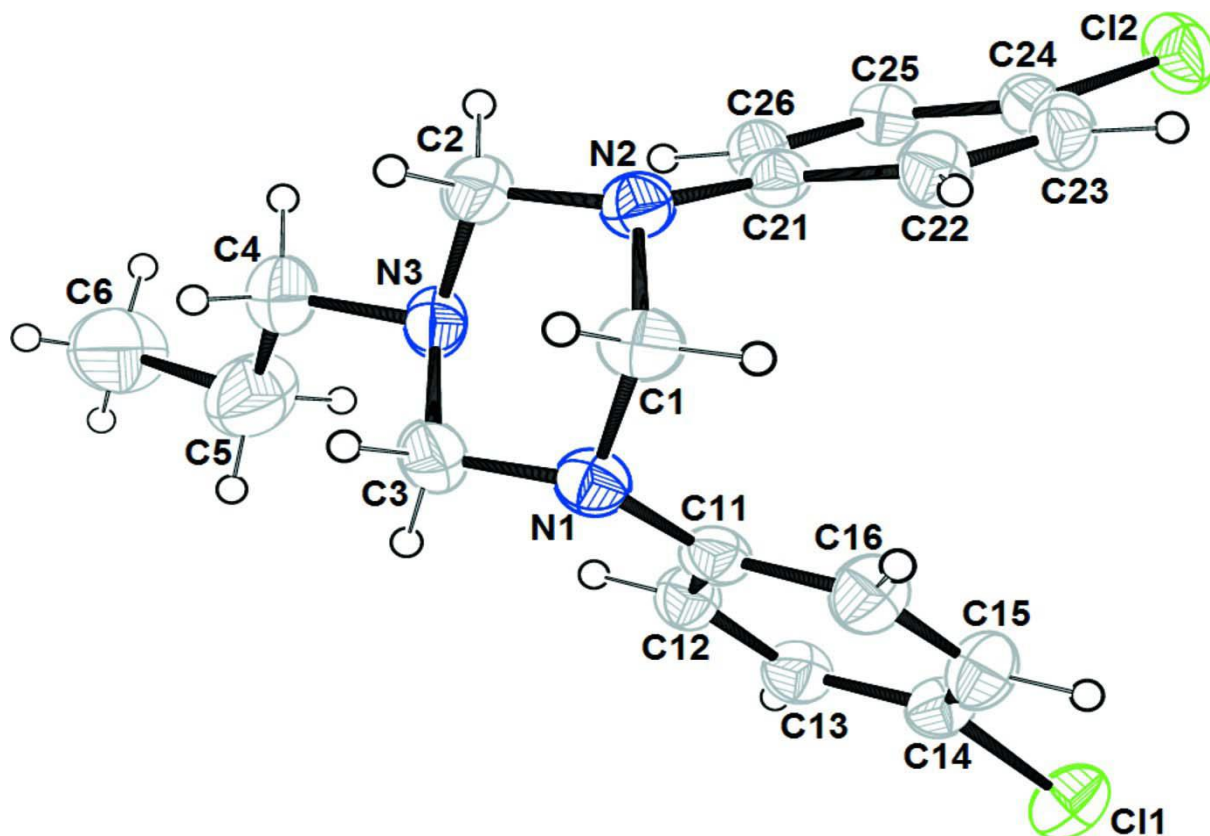


Figure. 19 : Conformation chaise de 1,3-di (4-chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5-triazacyclohexane

I.3.10.3 : L'analyse conformationnelle de 1, 3,5-tris (p-bromophényl) -1, 3, 5 triazacyclohexan

Un autre exemple, le 1, 3,5-tris (p-bromophényl) -1, 3, 5 triazacyclohexane a pris une conformation de chaise avec deux substituants de p-bromophényle en position axiale et le troisième en position équatoriale [15]

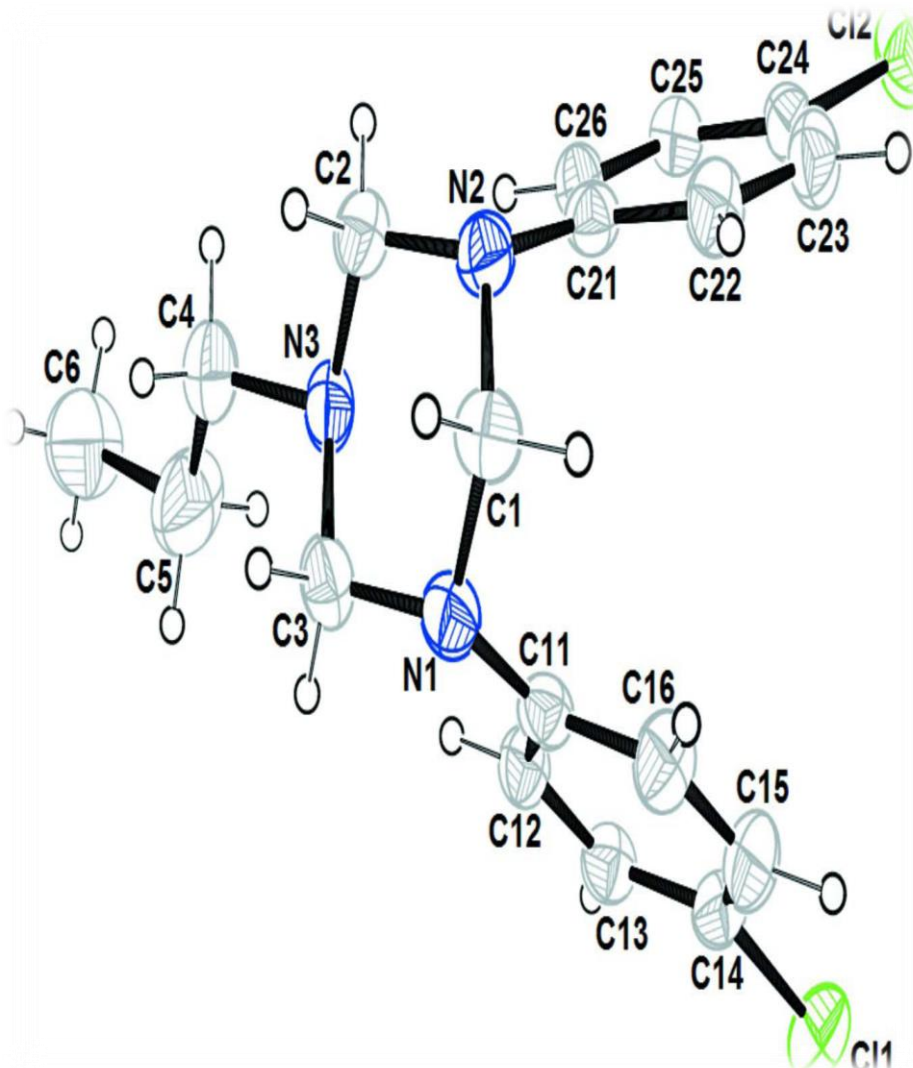


Figure. 20 : présentations ortèpe de 1, 3,5-tris (p-bromophényl) -1, 3, 5triazacyclohexaneavec l'orientationdiaxiale-équatorial

I.3.10.4 : L'analyseconformationnelle de 1,3-bis(p-bromophényl)-5-ethyl-1,3,5-triazinane (1b), 1,3-bis(p-bromophényl)-5-butyl-1,3,5-triazinane (2b) et 1,3-bis(p-bromophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5-triazinane (3b) [11] :

L'analyse conformationnelle par diffraction des RX montre que ces composés préfèrent une conformation chaise avec l'orientation di axiale-équatoriale

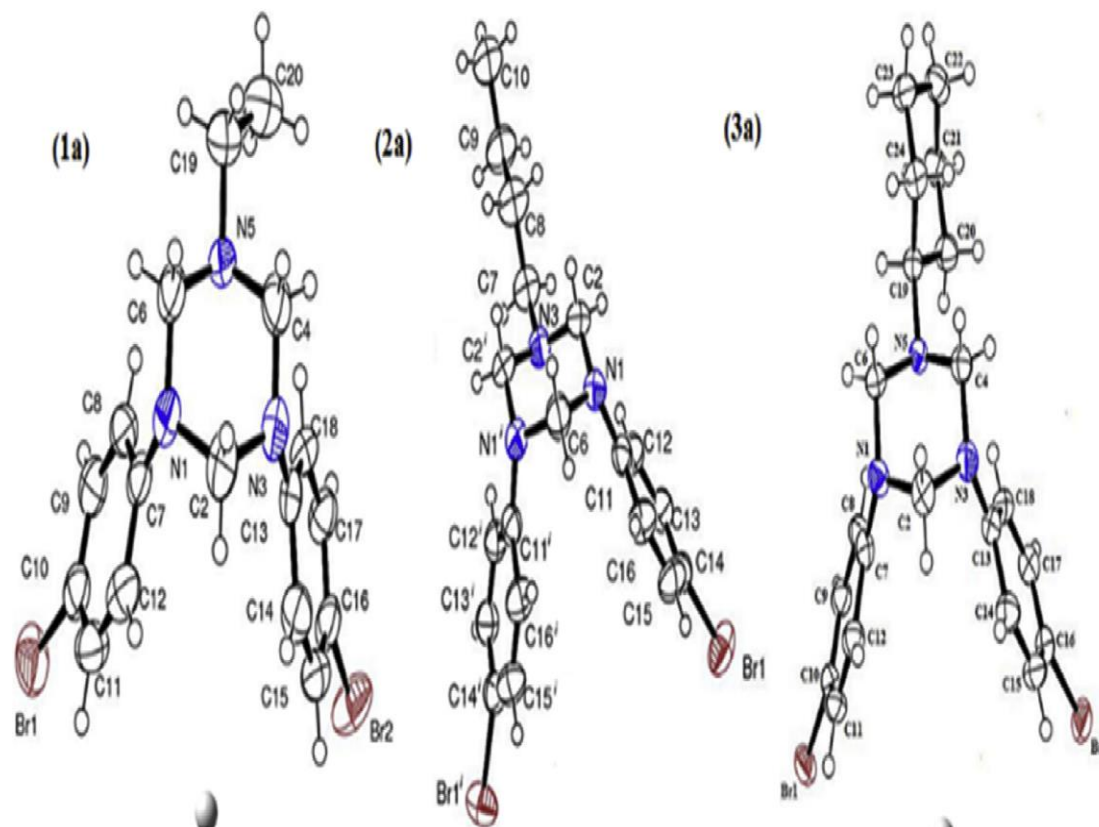


Figure. 21 : présentations orthèpe de composés (1a) et (2a) et (3a) avec l'orientation di axiale-équatoriale

I.4 : activité biologique de triazacyclohexane

La résistance aux antibiotiques est un problème majeur dans les hôpitaux ainsi que dans les milieux communautaires [35]. Considérant la résistance croissante aux antibiotiques développée par de nombreuses bactéries, il existe un besoin immense de nouveaux composés avec un nouveau mode d'action, pour le traitement des infections bactériennes [36]. Le besoin de nouveaux antibiotiques continue d'être un défi permanent [37]. Pour cette raison, notre équipe de recherche scientifique s'est concentrée sur cet aspect à travers les différentes recherches qui ont été publiées récemment dans tant d'articles différents [11-22-18-20-21]. Ces articles ont confirmé que les triazacyclohexanes présentent une activité biologique élevée vis-à-vis des souches de micro-organismes utilisés, car ils contiennent un groupe CN et un atome d'halogène comme pharmacophore [11, 22]. Donc nous pouvons dire que l'activité antimicrobienne est l'une des applications les plus importantes qui caractérisent ces composés.

I.4.1 : Les souches microbiennes étudiées

❖ *Escherichia coli* :

Escherichia coli, (également connu sous le nom de *E. coli*) est une bactérie anaérobie facultative Gram négatif, en forme de bâtonnet, du genre *Escherichia*, que l'on trouve couramment dans l'intestin inférieur des organismes à sang chaud (endothermes) [20-21], la bactérie la plus fréquemment impliquée dans les infections urinaires. Elle peut aussi provoquer des diarrhées par des mécanismes très divers, ainsi que diverses infections communautaires ou nosocomiales [38].

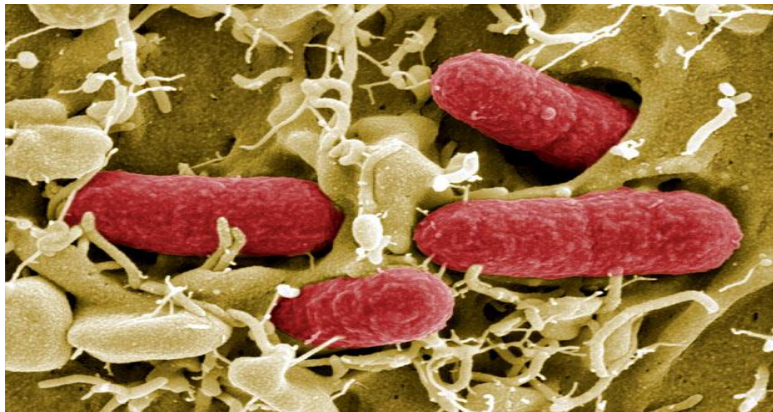


Figure. 22 : Aspect morphologique d'*Escherichia coli*[38]

❖ **I.4 .1.2 : *Staphylococcus aureus* :**

Staphylococcus aureus est une bactérie à Gram positif qui est un membre des Firmicutes, et se trouve fréquemment dans le nez, les voies respiratoires et sur la peau. Il est souvent positif pour la réduction de la catalase et des nitrates. Bien que *S. aureus* ne soit pas toujours pathogène, c'est une cause fréquente d'infections cutanées comme les abcès, les infections respiratoires comme la sinusite et l'intoxication alimentaire. Les souches pathogènes favorisent souvent les infections en produisant des toxines protéiques puissantes et en exprimant des protéines de surface, et inactiver les anticorps. L'émergence de souches résistantes aux antibiotiques de *S. aureus* comme *S. aureus* résistant à la méticilline(SARM) est un problème mondial en médecine clinique [20-21].

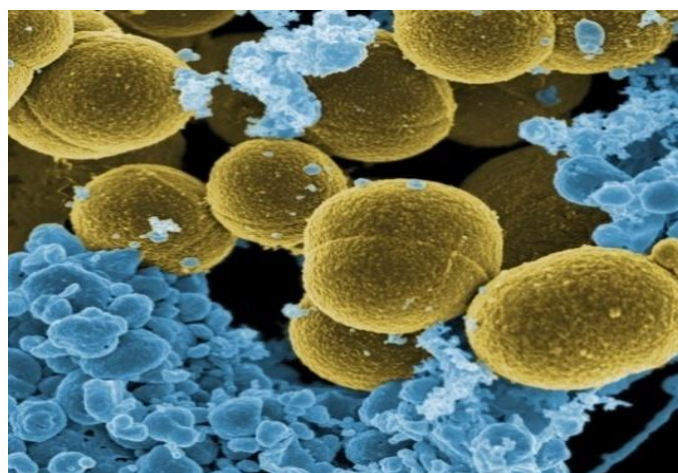


Figure. 23 : Aspect morphologique de *Staphylococcus aureus*[38].

❖ ***Pseudomonas aeruginosa***

Un certain nombre de bacilles à Gram négatif de l'environnement se comportent comme des bactéries opportunistes et sont souvent à l'origine d'infections nosocomiales. Il s'agit souvent de bactéries résistantes à de nombreux antibiotiques. Une des plus redoutables est *Pseudomonas aeruginosa*[38].



Figure. 24 : Aspect morphologique de pseudomonasaeruginosa[38].

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Techniques et méthodes d'analyse.

II.1.1 : Spectroscopie d'absorption infrarouge IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} , en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier FT IR-8201 PC. Les échantillons sont examinés, pour les solides, après pastillage dans le bromure de potassium (KBr). Les fréquences d'absorption (ν) sont exprimées en cm^{-1} identification. Dans tous les spectres enregistrés on remarque la disparition d'un groupe amine (NH_2)

II.1.2 : Résonance magnétique nucléaire

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

MHz pour le carbone), ARX 400 (400 MHz pour le proton et 100.62 MHz pour le carbone) ARX 500 (500 MHz pour le proton et 125.76 MHz pour le carbone).

- Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme déterré CDCl_3 est utilisé comme solvant (CDCl_3 : δ 77.00).

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire RMN : s (singulet), d (doublet), m (multiplet).

II.1.3 : Points de fusion

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler et d'un appareil de mesure du point de fusion numérique « Electro thermal Digital Melting points apparatus IA 9200 »

II.1.4 recristallisation :

❖ principe

La recristallisation est une technique de purification des solides qui repose sur la différence de solubilité, dans le solvant choisi entre le composé à purifier et les impuretés, à chaud et à froid. La purification est d'autant plus aisée que le taux initial d'impuretés est faible. La solubilisation du solide est réalisé à chaud (la solubilité d'un solide augmente généralement avec la température), dans un minimum de solvant afin d'obtenir, à chaud, une solution saturée en composé à purifier

❖ choix du solvant

Le solvant et le composé à recristalliser doivent avoir des propriétés physico-chimiques voisines (polarités voisines). Dans le choix du solvant, les exigences suivantes sont prises en compte :

- Le solvant ne réagit pas chimiquement avec le solide à purifier
- La solubilité du solide à purifier est élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid ; une solubilité cinq fois plus grande dans le solvant chaud est généralement acceptable
- Les impuretés organiques sont solubles dans le solvant froid ; elles restent alors en solution au moment de la recristallisation
- La température d'ébullition du solvant est assez nettement inférieure à la température de fusion du solide à purifier ; autrement, une phase huileuse risque de se former
- Le solvant est le moins toxiques et le moins inflammable possible [39]

II.1.5 : Analyses structurales par diffraction des rayons X

Les analyses radio cristallographiques des composés synthétisés ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à Nonius Kappa CCD doté d'une radiation monochromatique Mo/K α radiation (0.71073 Å). Les données de diffraction ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre BrukerMicrostar équipé de Rotating Anode et d'un monochromateur au graphite Cu-K α (1.54186 Å). L'affinement des mailles et la réduction des données (data) ont été réalisées en utilisant soit Nonius Software ou l'APEX2 [40].

Les structures moléculaires ont été déterminées en utilisant les programmes WINGX-1.70 [41], SHELXS et SHELXL [42]. Tous les atomes ont été affinés de façon anisotropique, La structure moléculaire de composé synthétisé (3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5-Triazacyclohexane) a été représentée à l'aide d'ORTEP[43] ou MERCURY 1, 4, 2.[44]

II.1.6 : spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet-visible

Les spectres d'UV-visible, ont été enregistrés dans un domaine (200- 1100 nm), en utilisant le spectromètre Shimadzu. Tous les spectres donnent le même type de transition ($n \rightarrow \pi^*$) qui résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* , on la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublet électronique libres [45]. Tel que les 1.3.5 TAC.

II.1.7 : analyses élémentaire :

L'analyse élémentaire de certains composés synthétisés a été réalisée au niveau de laboratoire du Frank Schaper à l'université de Montréal, la marque de l'appareil utilisé est : EAS1108, Fisons instruments S.p.A/ ECS4010, Costech. Les composés analysés sont : 1, 3,5-tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane, 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5-triazacyclohexane et 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1.3.5-triazacyclohexane

II.2 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes

II.2.1 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes symétriques

II.2.1.1 : Synthèse du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

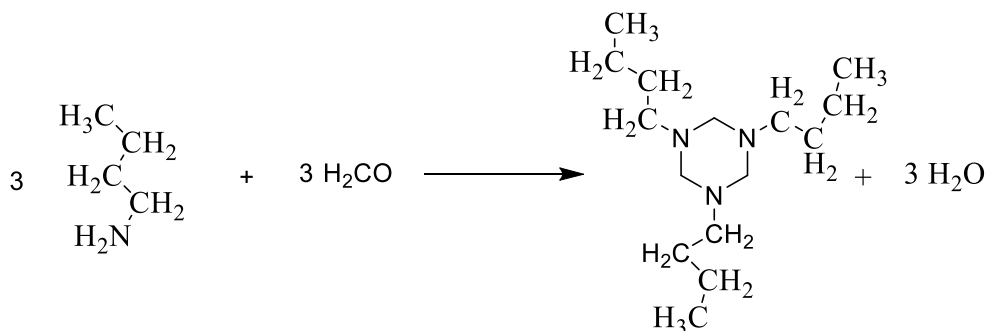


Schéma. 8 : synthèse du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

Une solution aqueuse de KOH (0.28g, 5.12mmol d'un KOH dans l'eau) est ajoutée goutte à goutte à (0.49 ml,5mmol) de butylamine, après 5 min d'agitation(0.84 mL, 12mmol, 37%) de formaldéhyde est versée goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante pendant 12 heures,l'extraction de ce mélange a été faite par le dichlorométhane 3x10ml, la phase organique est récupérée dans un erlenmeyer de 250 ml, on lui a additionné un agent de séchage MgSO₄ (0.5g), après filtration puis évaporation, on a obtenu un liquide huileux incolore de 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

Analyse :

Le rendement : **85%**

Formule brute : **C₁₅H₃₃N₃**

Masse molaire :**255.45 g/mol**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 0.87 (t, 9H, CH₃-C₃H₆-N_{cycle} triazacyclohexane), 1.2-1.4(d, 12H, CH₃-C₂H₄-CH₂-N_{cycle} triazacyclohexane), 2.40 (t, 6H, C₃H₇-CH₂-N_{cycle} triazacyclohexane), 3.24 (s, 6H, alkyl-N-CH₂-N-alkyl)

¹³C- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 13.83 (CH₃-C₃H₆-N-), 20.42 (CH₃-CH₂-C₂H₄-N-), 29.8 (C₂H₅-CH₂-CH₂-N-), 51.70 (C₃H₇-CH₂-N-), 74.61 (C-N d'un cycle triazacyclohexane ,alkyl-N-CH₂-N-alkyl)

II.2.1.2 : Synthèse du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

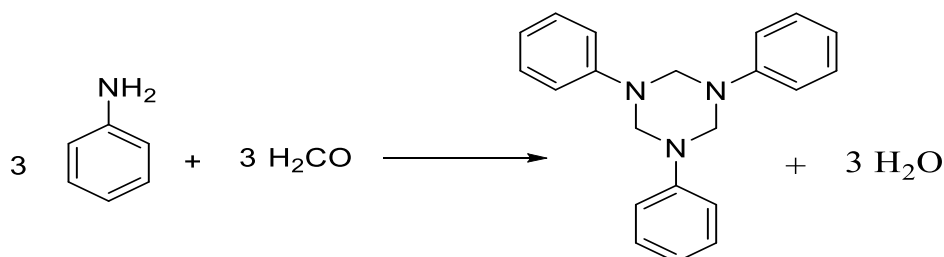


Schéma. 9 : Synthèse de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

(2,72 g, 30 mmol) d'aniline est dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (2.52 mL, 36mmol, 37%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. La réaction est arrêtée lorsqu'un précipité blanc est formé (agitation pendant 12 heures). Ce solide est filtré, lavé et séché puis recristallisé avec l'hexane pour donner le 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane.

Analyse :

Le rendement : **70%**

Formule brute : **C₂₁H₂₁N₃**

Masse molaire : **315.42g/mol**

Point de fusion : **105 °C**

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3100-3000 (=C-H), 1500 (C=C), 1383-1325 (C-N, amine III), 1250 (C-N_{Ph}), 875-741(C-H, Ar)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz; δ ppm): 4.91 (s, 6H, Ar -NCH₂N-Ar), 6.87-7.28 (m, 15H, Ar (cycle Phenyl)).

¹³C- NMR (125.76 MHz, CDCl₃, δ ppm): 69(C-N d'un cycle triazacyclohexane, Ar-N-CH₂-N-Ar), 118.07-129.57(CH=C, C_{Ar}), 149.03 (C_{Ar}-N).

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃ montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{\max} =279 nm, A=2.591).

II.2.1.3 : Synthèse du 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

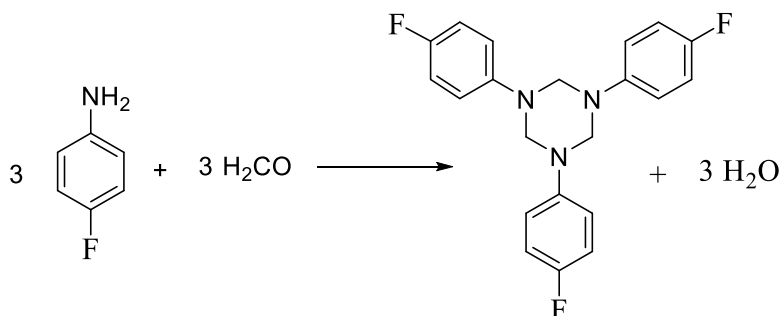


Schéma. 10 : Synthèse de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

Une solution aqueuse de KOH (1.72g, 30.75mmol d'un KOH dans l'eau) est ajoutée goutte à goutte à (3.33g, 30 mmol) de *p*-fluoroaniline. après 5 minutes d'agitation (2.52 ml, 36 mmol, 37%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, après 12 heures sous agitation à température ambiante la réaction est arrêtée lorsqu'un précipité marron est formé, ce précipité est ensuite filtré, lavé et séché puis recristallisé par *n*-hexane pour donner le 1,3,5tris (4-fluorophenyl) 1,3,5-triazacyclohexane

Analyse :

Le rendement : **69%**

Formule brute : **C₂₁H₁₈F₃N₃**

Masse molaire : **369.39 g/mol**

Point de fusion : **161-162°C**

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3100-3000 (=C-H), 1673 (C=C), 1360-1310 (C-N, amine III), 1203(C-F), 811(=C-H, hors plan)

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.78 (s, 6H, Ar -NCH₂N-Ar), 6.89-7.00 (m, 12H, Ar)

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 70.90 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 77.41(C=CH-), 116.08(=C(Ar)-N-), 120.31 (C(Ar)-F)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃ montre la présence d'une bande d'absorption située à (λ_{\max} =286 nm, A=2.737).

L'analyse élémentaire de ce composé ($C_{21}H_{18}F_3N_3$) montre les résultats du pourcentage d'éléments comme suit dans le **tableau 5**.

Tableau 5: résultats de l'analyse élémentaire:

résultats	% nitrogène	% carbone	hydrogène	sulfure
1	11.28	68.43	5.32	0.00
2	11.27	68.40	5.30	0.00
Moyenne	11.28	68.41	5.31	0.00
théorie	11.38	68.28	4.91	0.00

II.2.1.4 : Synthèse du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane

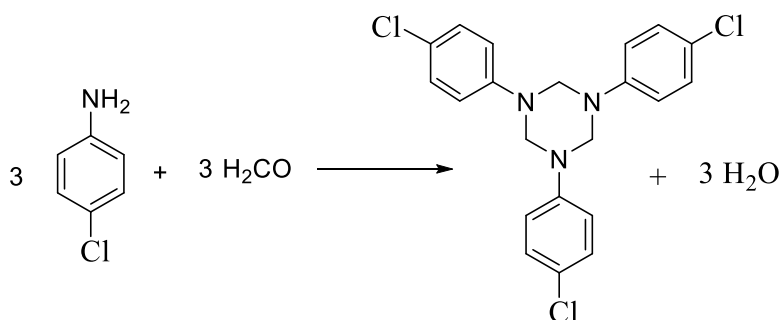


Schéma. 11 : Synthèse du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1, 3,5- triazacyclohexane

(3,81g, 30 mmol) de 4-chloroaniline est dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (2.52 mL, 36mmol, 37%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 12 heures d'agitation, un précipité blanc est formé. Ce solide est filtré, lavé et séché puis recristallisé avec l'hexane pour donner le 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

Analyse :

Le rendement : **75%**

Formule brute : $C_{21}H_{18}N_3 Cl_3$

Masse molaire : **418.75 g/mol**

Point de fusion : **117-119 °C**

FT-IR (KBr, ν / cm^{-1}): 3100-3000 (=C-H), 1500 (C=C), 1360-1310 (C-N, amine III), 820 (C-Cl), 752 (=C-H, hors plan)

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 4.83(s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.90(d, 6H, Ar); 7.19(d, 6H, Ar)

^{13}C - NMR (100.62 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 69.19 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 119.45-129.60(CH=C-), 126.75 (C(Ar)-Cl), 147.41(=C(Ar)-N-).

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence d'une bande d'absorption situé à ($\lambda_{\text{max}}=274 \text{ nm}$, $A=2.340$)

II.2.1.5 : Synthèse du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

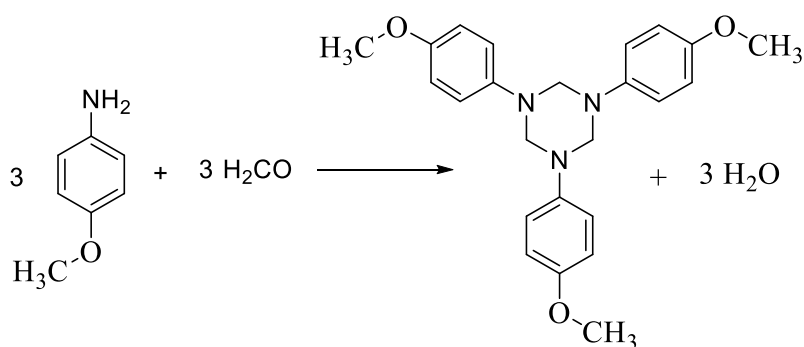


Schéma. 12 : Synthèse de 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

(3.69 g, 30mmol) d'un *p*-anisidine est dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation (2.52 mL, 36 mmol, 37%) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte. La réaction est agitée pendant 12 h, un précipité marron s'est formé, celui-ci est ensuite filtré, lavé et séché puis recristallisé avec cyclohexane pour donner le 1,3,5-tri(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

Analyse :

Le rendement : **78%**

Formule brute : **$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$**

Masse molaire : **405.50 g/mol**

Point de fusion : **107-109 °C**

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.75 (s, 9H, O-CH₃); 3.68 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar); 6.78(d, 6H, Ar), 7.03(d, 6H, Ar).

¹³C- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 55.54 (CH₃-O_{Ar}); 71.16 (Ar-N-CH₂-N-Ar); 114.44 (CH=C-, Ar), 142.63(C_{Ar-N}), 154.49(C_{Ar-O}).

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃ montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{max}=284 nm, A=3.175)

II.2.2 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes asymétriques

II.2.2.1 : Synthèse du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

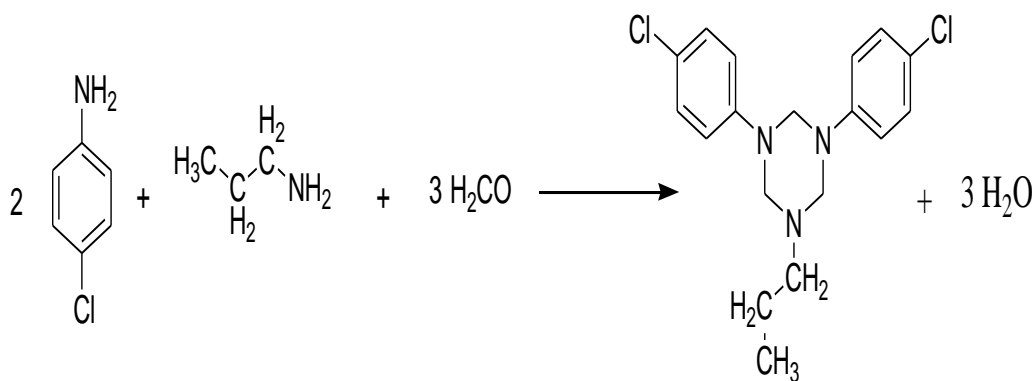


Schéma.13 : Synthèse de 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

Un excès de formaldéhyde (2.52 mL, 36 mmol, 37%) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de (1: 2) rapport stoechiométrique de propylamine (0.85 ml, 10 mmol) et (2,4415 g, 20 mmol) de 4-chloroaniline qui est dissous dans 15 ml d'éthanol dans un ballon à fond rond simple et agité pendant 12 h (pendant une nuit) à 20 ° C , un précipité blanc est formé, ce précipité est ensuite filtré et séché .La recristallisation de ce solide blanc dans le cyclohexane donne des cristaux incolores sous forme des plaquettes de 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane.

Analyse :

Le rendement : **89 %**

Formule brute : **C₁₈H₂₁N₃ Cl₂**

Masse molaire : **350,29 g/mol**

Point de fusion : **135-137°C**

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}) : 3100-3000 (=C-H), 2954-2805(ν_a et ν_s CH₂ et CH₃de groupe alkyle), 1492-1590 (C=C), 1276 (C-N_{Ph}), 815(C-Cl), 752(δ_s CH,Ar).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm) : 0.90 (t, 3H, CH₃-C₂H₄-N-), 1.46-1.50(m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-N-), 2.52 (t, 2H,C₂H₅-CH₂-N-), 4.25 (s, 4H, C₃H₇-N-CH₂-N-Ar),4.71 (s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.91-7.18 (H, Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 11.81 (CH₃-C₂H₄-N-), 20.88(CH₃-CH₂-CH₂-N-), 53.99 (C₂H₅-CH₂-N), 68.63 (C₃H₇-N-CH₂-N-Ar), 71.27 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 118.75 (CH, Ar), 125.64 (CAr-Cl), 129.13 (CH,Ar), 147.93 (CAr-N)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{max} =276 nm, A=2.459).

II.2.2.2 : Synthèse du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane:

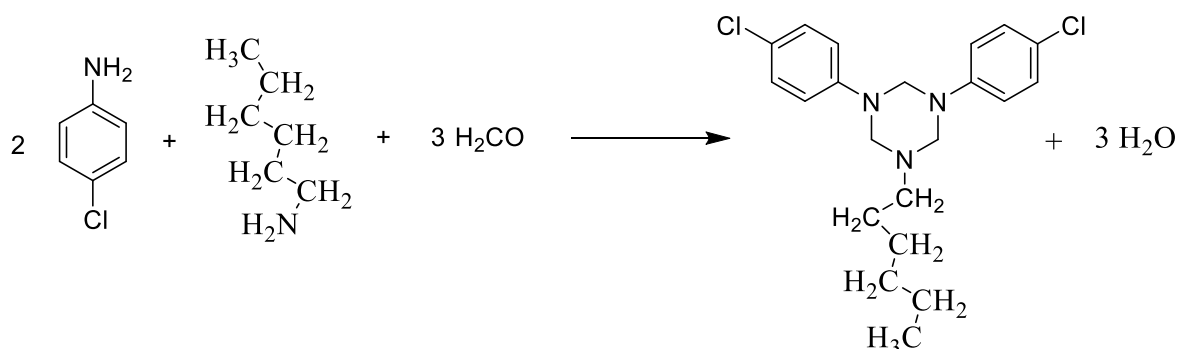


Schéma. 14 :synthèse du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Un excès de formaldéhyde (2.52 mL, 36 mmol, 37%) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de (1: 2) rapport stoechiométrique d'hexylamine (10 mmol, 1,32 ml) et (20 mmol, 2,4415 g) de 4-chloroaniline qui est dissous dans 15 ml d'éthanol dans un ballon à fond rond simple et agité pendant 12 h (pendant une nuit) à 20 ° C. La solution résultante a été évaporée dans un évaporateur rotatif à sec et le résidu blanc a été recristallisé à partir de n-hexane pour donner le 3,5-bis (4-chlorophényl) - 1-hexyle-1, 3, 5- Triazacyclohexane sous forme des aiguilles blanches). , ce composé est stable à température ambiante et obtenu avec un rendement**58 %**

Analyse :

Le rendement :**58 %**

Formule brute : $C_{21}H_{27}N_3 Cl_2$

Masse molaire : **392.37 g/mol**

Point de fusion : $56^\circ C$

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3500-3200 (ν_{O-H}), 3100-3000 ($=C-H$), 2952-2856 (ν_a et ν_s CH_2 et CH_3 de groupe alkyle), 1494 ($C=C$), 1250 ($C-N_{Ph}$), 817 ($C-Cl$), 723 ($\delta_s C-H, Ar$).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 0.88(t, 3H, $\underline{CH_3}$), 1.23-1.29(m, 6H, $CH_3-C_3\underline{H_6}-C_2H_4-N-$), 1.43-1.62 (m, 2H, $C_4H_9-\underline{CH_2}-CH_2-N-$), 2.54 (t, 2H, $C_5H_{11}-\underline{CH_2}-N-$), 4.25(s, 4H, $Ar-N-\underline{CH_2}-N-Alkyle$), 4.71 (s, 2H, $Ar-N-\underline{CH_2}-N-Ar$), 6.90-7.20 (d, 8H, Ar).

^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 14.04 ($\underline{CH_3}-C_5H_{10}-N-$), 22.59 ($CH_3-\underline{CH_2}-C_4H_8-N-$), 27.02-31-64 ($C_2H_5-\underline{C_3H_6}-CH_2-N-$),

52.12 ($C_5H_{11}-\underline{CH_2}-N-$), 68.64 ($C_6H_{13}-N-\underline{CH_2}-N-Ar$), 71.30 ($Ar-N-\underline{CH_2}-N-Ar$), 118.78-

129.14 ($\underline{CH, Ar}$), 125.67 ($\underline{CAr-Cl}$), 147.98 ($\underline{CAr-N}$).

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans $CHCl_3$ montre la présence d'une bande d'absorption situé à ($\lambda_{max}=298$ nm, $A=3.913$)

L'analyse élémentaire de ce composé ($C_{21}H_{27}N_3 Cl_2$) montre les résultats du pourcentage d'éléments comme suit dans le tableau 6.

Tableau 6 : résultats de l'analyse élémentaire

résultats	% nitrogène	% carbone	hydrogène	sulfure
1	10.29	62.81	7.57	0.00
2	10.39	63.24	7.63	0.00
Moyenne	10.34	63.06	7.58	0.00
théorie	10.76	70.56	7.05	0.00

II.2.2.3 : Synthèse du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

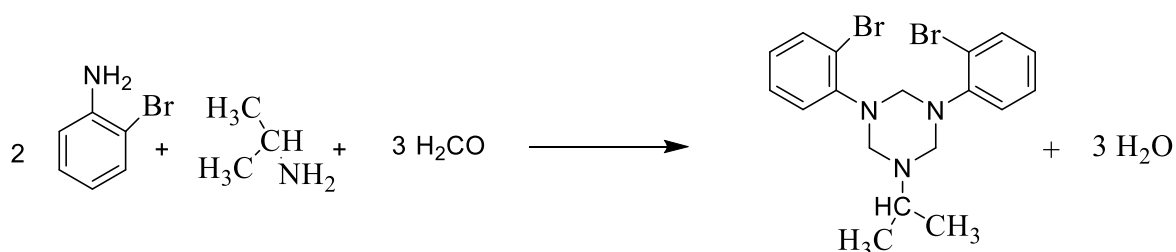


Schéma. 15 : Synthèse du 1,3-bis (2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Un excès de formaldéhyde (37%, 5 ml) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de rapport stoechiométrique (1: 2) d'isopropylamine (10 mmol) et 2-bromoaniline (20 mmol) qui est dissous dans 25 ml d'éthanol et agité pendant 12 h (une nuit) à 20 ° C. La solution résultante a été évaporée dans un évaporateur rotatif et le résidu blanc a été recristallisé à partir de n-hexane pour donner le 1,3-bis (2-bromophényl) -5-isopropyl-1, 3,5-triazacyclohexane, ce composé est stable à température ambiante et obtenu en haut rendement 71%. Le résultat final obtenu était des aiguilles transparentes.

Analyse :

Le rendement : **71%**

Formule brute : **C₁₈H₂₁N₃Br₂**

Masse molaire : **439.19 g/mol**

Point de fusion : **119.5°C**

FT-IR (KBr, ν, cm⁻¹) : 3100-3000 (=C-H), 2952-2856 (ν_a et ν_sCH₃ de groupe alkyle), 1586-1470 (C=C), 518 (C-Br).758(=C-H, hors plan)

¹H- NMR (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.09 (d, 6H, CH₃), 3.21(m, 1H, CH-N-), 4.35(s, 4H, CH₃-CH-N-CH₂-N-Ar-), 4.71(s, 2H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.87-7.52(m, 8H, Ar).

¹³C- NMR (62.90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.90(CH₃-CH-N-), 50(CH₃-CH-N-), 69.80(Ar-N-CH₂-N-alky), 71.42(Ar-N-CH₂-N-Ar), 119.98 (C_{Ar}-Br), 123.64 -133.86 (CH, Ar), 148.47(C_{Ar}-N)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃ montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{\max} =293 nm, A=3.01).

L'**analyse élémentaire** de ce composé (C₁₈H₂₁Br₂N₃) montre les résultats du pourcentage d'éléments comme suit dans le **tableau 7**.

Tableau 7: résultats de l'analyse élémentaire

résultats	% nitrogène	% carbone	hydrogène	sulfure
1	9.59	49.21	5.09	0.00
2	9.54	49.08	5.07	0.00
Moyenne	9.57	49.15	5.08	0.00
théorie	9.57	49.23	4.82	0.00

II.2.2.4 : Synthèse du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

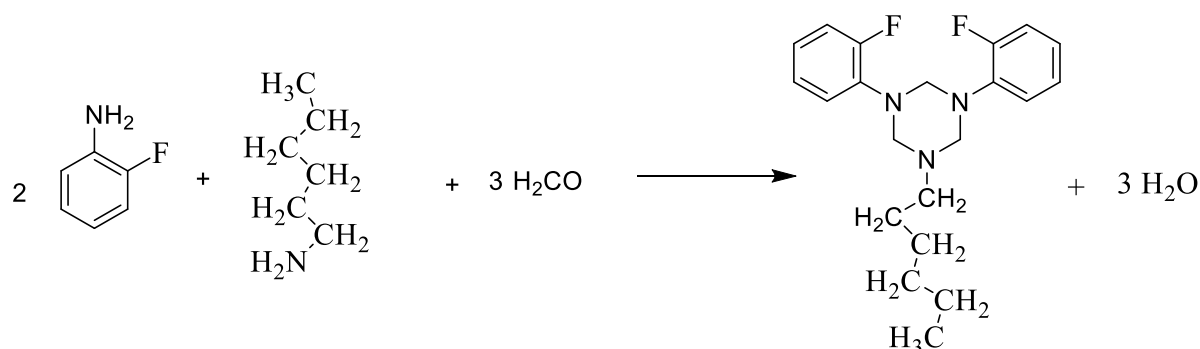


Schéma. 16 : synthèse du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

une solution d'hydroxyde de potassium (30.75mmol, 1.72g de KOH dans l'eau) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de (1: 2) rapport stoechiométrique d'hexylamine (10 mmol, 1,32 ml) et (1.94 ml, 2.24g, 20mmol) de 2-fluororoaniline après quelques minutes d'agitation on ajoute un excès de formaline(2.52 mL, 36 mmol, 37%) , l'ensemble est agité à température ambiante. Après 12 h d'agitation on a obtenu un précipite marron. Ce solide est filtré et lavé avec l'héxane, puis recristallisé avec le même solvant (n-hexane) pour donner des cristaux blancs sous forme des aiguilles de 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane.

Analyse :

Le rendement : **60%**

Formule brute : **C₂₁H₂₇F₂N₃**

Masse molaire : **359.46 g/mol**

Point de fusion : 110 °C

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.90 (t, 3H, CH₃-C₅H₁₀-N-), 1.22-1.24(m, 8H, CH₃-C₄H₈-CH₂-N-), 1.46 (t, 2H, C₅H₁₁-CH₂-N-), 3.56 (s, 4H, Alkyl-N-CH₂-N-Aryle), 4.11(s, 2H, Aryle-N-CH₂-N-Aryl), 6.91-7.30 (m, 6H, Ar)

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.1(CH₃-C₅H₁₀-N-), 23.0-32.6 (CH₃-C₄H₈-CH₂-N-), 52.95 (C₅H₁₁-CH₂-N-), 71.62(Alkyl-N-CH₂-N-Aryl), 74.73(Aryl-N-CH₂-N-Aryl), 116.25-120.89 (CH, Ar-), 137.85 (C(Ar)-N), 154.83 (C(Ar)-F)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃ montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{max}=268 nm, A=0.738)

II.2.2.5 : Synthèse du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

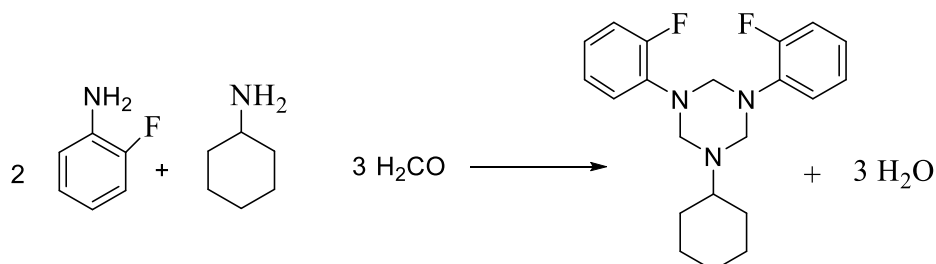


Schéma. 17 : synthèse du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

(10 mmol, 1.14ml) d'un cyclohexylamine et (20 mmol, 1.92ml) de 2-fluororoaniline sont mélangés avec agitation, après 5 min d'agitation, une solution d'hydroxyde de potassium est ajouté goutte à goutte, après quelques minutes d'agitation on ajoute un excès de formaldéhyde (2.52 mL, 36 mmol, 37%) , l'ensemble est agité à température ambiante. Après 12 h d'agitation on a obtenu un précipité marron. Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis recristallisé avec le même solvant (n-hexane)

Analyse :

Le rendement : **73%**

Formule brute : **C₂₁H₂₅F₂N₃**

Masse molaire : **357.45 g/mol**

Point de fusion : **142.8°C**

FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹):3070 (=C-H), 2929-2856 (ν_s , ν_a , CH₂ de groupe alkyle),1507 (C=C), 1259(C-N_{Ph})1217 (C-F), 737(=C-H , hors plan)

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm):1.15-1.76(m, 10H, alkyl),2.72-2.78(m,1H,CH(alkyl)-N), 4.42 (s, 4H, alkyl-N-CH₂-N-Alkyl), 4.75(s, 2H, Aryl-N-CH₂-N-Aryl), 6.86-7.01(m, 8H, aryl)

¹³C- NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm): 25.75-30.58 (5CH₂(alkyl)), 57.96(CH(Alkyl)-N), 68.52(alkyl-N-CH₂-N-Aryl),70.48(Ar-N-CH₂-N-Ar),116.10-123.04 (CH=C, Ar) , 137.90(C(aryl)-N), 145.83(C(aryl)-F).

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{max} =273 nm, A=1.185)

II.2.2.6 : Synthèse de 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

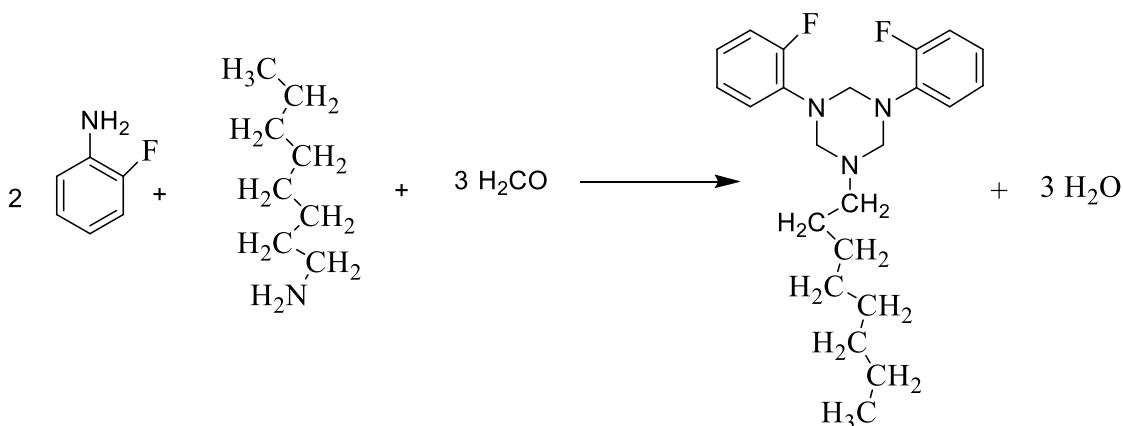


Schéma. 18 : synthèse de 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

Un excès de formaldéhyde (2.52 mL, 36 mmol, 37%) a été ajouté goutte à goutte à un mélange de (1: 2) rapport stœchiométrique de 2 fluoroaniline (1.94ml, 20 mmol) et (1.67ml, 10mmol) d'octylamine qui sont dissous dans 10 ml d'éthanol. L'extraction de ce mélange a été faite par le dichlorométhane 3x10ml, la phase organique est récupérée dans un erlenmeyer de 250 ml, on lui a additionné un agent de séchage MgSO₄ (2g), après filtration puis évaporation, on a obtenu une huile de couleur marron claire

Analyse :Rendement : **42.22%**Formule générale : **C₂₃H₃₁F₂N₃**Masse molaire : **387.52g/mol**

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}) : 2924, -2854 (ν_s, ν_a , CH₂, CH₃ de groupe alkyle) 1611 (C=C), 1202 (C-F), 1235 (C-N_{Ph}) 832-744 ($\delta_s, \text{C-H}$)

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0.90 (t, 3H, CH₃), 1.24-1.28 (m, 12H, CH₃-C₆H₁₂-CH₂-N-), 2.64 (t, 2H, C₇H₁₅- CH₂-N-), 4.31 (s, 4H, alkyle-N-CH₂ -N-Ar) 4.75 (s, 2H, Ar-N-CH₂ -N-Ar), 6.90-7.02 (m, H, Ar).

¹³C NMR (MHz, CDCl₃, δ ppm) : 14.5 - 52.57 (C des groupes alkyle), 69.95-71.59 (Alkyle - N-CH₂-N-Aryle), (Ar-N-CH₂ -N-Ar), 116.25 -116.45 (C, Ar), 124.88 (C_{Ar}-N), 137.98 (C_{Ar}-F)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence d'une bande d'absorption situé à ($\lambda_{\text{max}}=277 \text{ nm}$, $A=2.552$)

II.2.2.7 : Synthèse d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane :

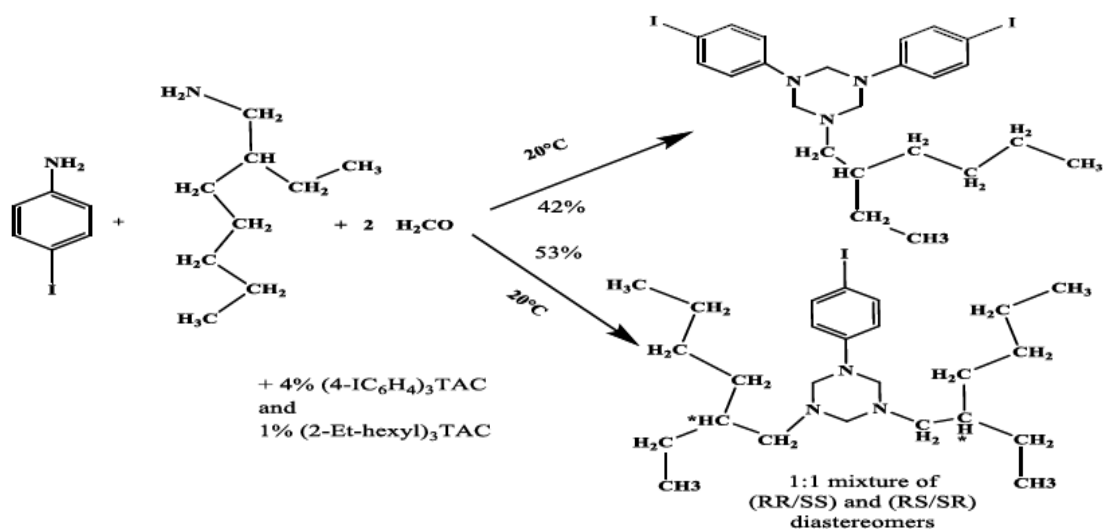


Schéma. 19: synthèse d'un 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane

10 ml d'un formaldéhyde (37%, 26 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution agitée de 4-iodophénylamine (10 mmol) et 2-éthyl-1-hexylamine (10 mmol) avec l'hydroxyde de potassium (25 mmol dans l'eau), après 3 heures d'agitation à température ambiante, un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane et 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane a été obtenu

Analyse :

Formule générale : $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{N}_3$ / $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{IN}_3$

Masse molaire : 603.33g/mol ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{N}_3$) / 513.55 g/mol ($\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{IN}_3$)

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2952-2856 (ν_a et ν_s CH_2 , CH_3 des groupes alkyles), 1583 -1498 (C=C), 1278.(C-N_{ph}), 753 (C-H, Ar).

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 0.91-2.27 (m, H, alkyls), 3.9-2.27 (s, alkyle-N- $\underline{\text{CH}_2}$ - N-Ar et Ar-N- $\underline{\text{CH}_2}$ -N-Ar), 6.72-7.51 (H, Ar)

^{13}C - NMR (125,76 MHz, CDCl_3): 14.11-37.27 ($\underline{\text{C}}$ des groupes alkyle), 55.86-82.66 (Alkyle $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{Ar}$), (Ar-N- $\underline{\text{C}}$ H₂-N-Ar), 115.82-150.20 ($\underline{\text{C}}$, Ar)

II.3 : Essai de la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

des tentatives(essais) ont été faites par nous pour préparer les sels des triazacyclohexanes qui peuvent être utilisés comme des collecteurs spécifiques pour la flottation [3] et à cause de la décomposition rapide de ces composés (TAC) dans le milieu acide concentré (fort) (les TAC donnent le formaldéhyde et le sel protoné de l'amine primaire correspondant) [9-46], on les a traités avec un acide fort dilué pour obtenir ses sels. L'essai qui a été étudié dans ce travail de recherche scientifique c'est : le traitement d'un 1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5-triazinane avec H_3PO_4 dilué

II.3.1 :Synthèse du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

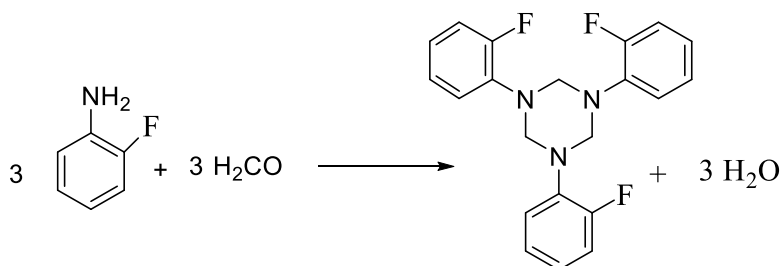


Schéma. 20 :synthèse de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane.

(2.91ml, 3.36g, 30 mmol) de 2fluoroanilineest dissous dans 10 ml d'éthanol, après 5 min d'agitation, un excès (2.52 mL, 36 mmol, 37%)de formalineest ajouté goutte à goutte. La réaction est agité pendant 12 h, un précipité blanc s'est formé, celui-ci est ensuite filtré, lavé etséchés puisrecristalliséavec cyclohexanepour donner le1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5-triazinane

Analyse :

La masse : **4.45g**

Le rendement :**93%**

Formule brute : **C₂₁H₁₈F₃N₃**

Masse molaire :**369.39 g/mol**

Point de fusion :**176.6 C°**

FT-IR (KBr, v/cm⁻¹) 3100-3000 cm⁻¹ (C-H, Ar), 1611 (C=C), 1240-1202 (C-F), 1216 (C-N Ph).

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm) [13]:4.76(s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 6.5-7.4(m, 12H, Ar)

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl₃montre la présence d'une bande d'absorption situé à (λ_{max}=275 nm, A=2.146)

II.3.2 :la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.

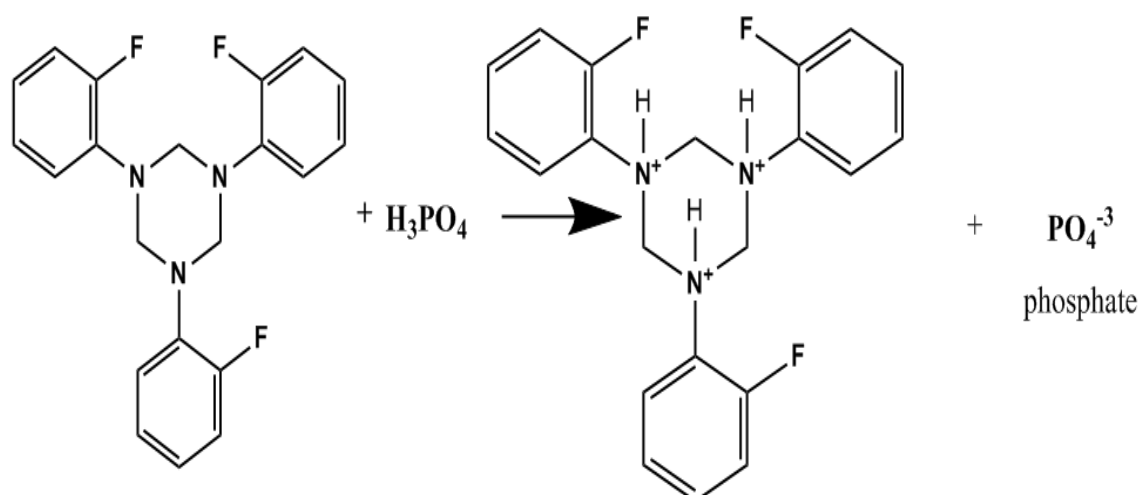


Schéma. 21 : préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane

Dans un bécher de 100ml, on met 4g du 1,3,5-tris (2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane qui est dissous par le dichlorométhane, puis on lui a ajouté avec une burette une solution d'acide fort dilué (1 ml de H_3PO_4 , 85% dilué par 2ml d'eau) goutte à goutte. L'opération est effectuée sous agitation magnétique, après une demi-heure, il se forme un solide de couleur orange.

Analyse :

Le rendement : **72%**

Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_3^{3+}$

Masse molaire : **372.41 g/mol**

Point de fusion : **122 C°**

FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3100-3000 cm^{-1} (C-H, Ar), 1611 (C=C), 1240.-1200. (C-F), 1216 (C-N_{Ph}). **2323 (NH⁺)**.

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3.37 (s, 6H, Ar-N-CH₂-N-Ar), 5.42 -5.52 (N-H , O-H), 6.69-6.94 (m, 12H, Ar)

¹³C NMR (100.62 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 70.45 (Ar-N-CH₂-N-Ar), 115.54 - 150.95 (C,A

II.4 : Activité antibactérienne

L'étude de l'activité antimicrobienne a été réalisée selon la méthode de diffusion sur milieu gélosé :

II.4.1 : Les souches testées : Les germes testés pour déceler l'activité antimicrobienne des extraits sont les suivants :

- ✓ Escherichia coli ;
- ✓ Staphylococcus aureus /resistantS.aureus ;
- ✓ Pseudomonas aeruginosa

II.4 .2 : Les milieux de culture :

L'agar nutritif pour l'isolement et le maintien des souches bactériennes et la gélose Mueller Hinton pour l'étude de la susceptibilité des bactéries utilisées pour les tests antimicrobiens [12, 13].

II.4 .3 : Préparation des pré-cultures :

Les souches bactériennes testées ont été cultivées dans des boîtes de Pétri contenant de l'agar nutritif. Après 18 h d'incubation à 37 ° C, des suspensions bactériennes d'une densité optique de 1 McFarland ont été préparées pour chaque micro-organisme dans 10 mL de sérum physiologique stérile [12, 13].

- **Remarque :** la turbidité est ajustée à 0.5 Mc Farland qui correspond à une densité microbienne de l'ordre de 10^6 cellules/ml

II.4 .4 : Test de sensibilité (Diffusion sur milieu agar) :

Sur la base de la méthode décrite par NCCLS (1997), différentes concentrations de composé sont obtenues dans du DMSO (100, 250, 500, 750 et 1000 mg / L). L'agar approprié est versé dans des boîtes de Pétri de 90 mm de diamètre et inoculé avec une suspension bactérienne pure fraîchement préparée. Un disque de papier Whatman stérile est imbibé de 20 μ L de chaque dilution et le disque de gentamicine (30 μ g) - aminoglycoside antibiotique actif contre une variété de bactéries - utilisé comme contrôle positif. Tous les disques sont déposés à la surface de l'agarensemencé, le tout est incubé pendant 24 heures à 37 ° C. Lors de l'application des disques, les extraits et l'antibiotique diffusent uniformément et après 24 heures d'incubation, la présence d'une zone circulaire d'inhibition est recherchée [12, 13].

II.4 .5 : La lecture

Après incubation, la présence de zone d'inhibition est observée autour des disques produisant des antibactériens actifs contre la souche testée. Le diamètre d'inhibition est mesuré en millimètre, moyennant une règle gradué. Plus cette zone est grande, plus l'activité antibactériens est importante[47]

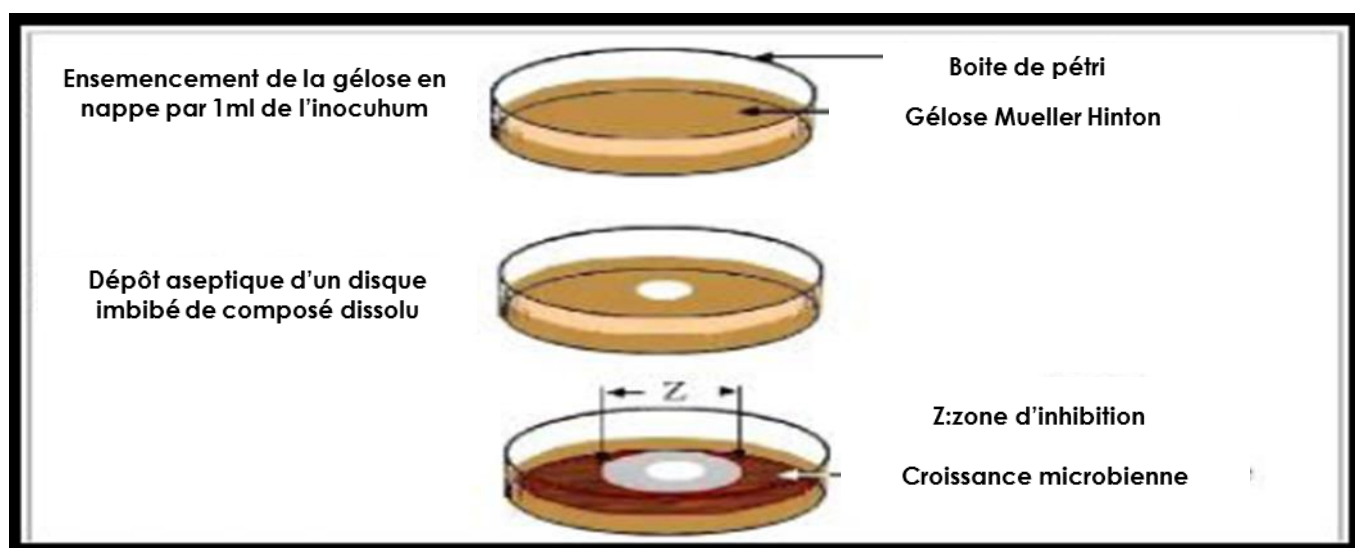


Figure. 25 : Illustration de la méthode d'aromatogramme [38].

Les composées que nous avons testées leurs activités antimicrobiennes sont :

- ✓ 1,3- bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane ;
- ✓ 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane ;
- ✓ 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.
- ✓ Le mélange 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane
- ✓ 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane
- ✓ 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

Chapitre III

Résultats et discussions

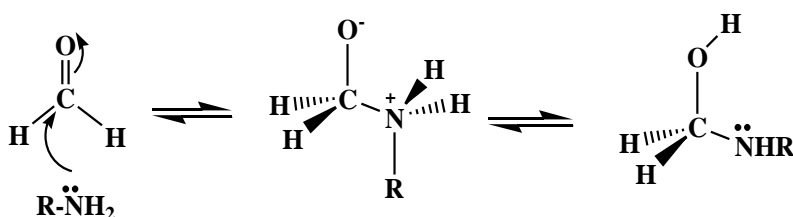
III : Synthèse des 1, 3,5-tris (substitués)-1, 3,5-triazacyclohexanes

III.1 : Mécanisme réactionnel général de la synthèse d'un 1,3, 5 –tri (substitués) – 1, 3,5- triazacyclohexane :

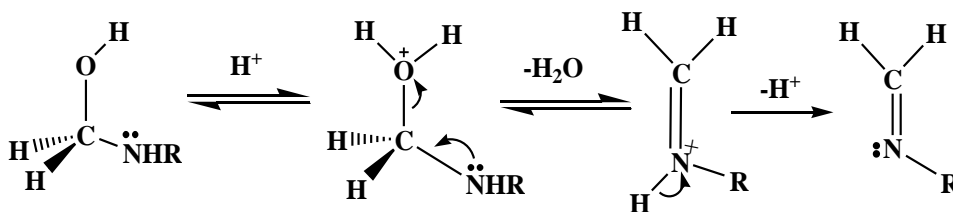
Généralement la synthèse de 1, 3, 5 –tri (substitués) – 1, 3,5- triazacyclohexanes à base d'amines primaires procède en trois étapes. Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque d'espèces nucléophiles sur la double liaison carbone – oxygène du formaldéhyde suivi par une déshydratation en formant un imine qui se trimérise en 1, 3,5- triazacyclohexane (Schéma 22). Le mécanisme d'une condensation simple, celle des aldéhydes et des amines conduit à des imines [9].

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[9].

➤ **1^{ère}étape:**L'attaquenucléophile



➤ **2^{ème}étape :** Déshydratation



➤ **3^{ème}étape :** Polymérisation

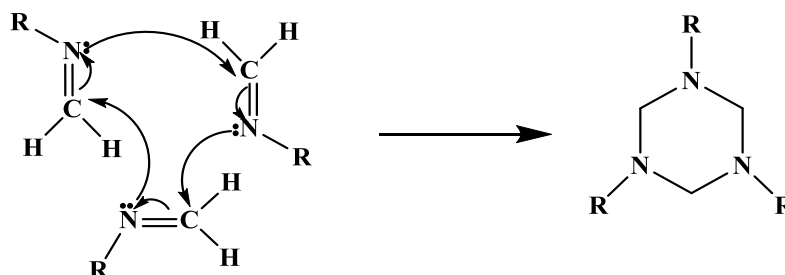


Schéma. 22 : Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3, 5- triazacyclohexanes

III.2 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes symétriques :**III.2.1 : La synthèse :**

➤ La synthèse de ces composés est essentiellement à partir des arylamines et de la formaline via une réaction de condensation de trois équivalentes arylamines primaires avec trois équivalents de formaldéhydes dans l'éthanol ou dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant, à l'exception le 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane où on a utilisé trois équivalentes d'un alkylamine (butylamine).

➤ Tous les Ar₃TACs synthétisés sont des solides ou des huiles, la recristallisation de ces solides donne des cristaux blancs sous forme des plaquettes ou des aiguilles.

**Figure. 26 :** Forme plaquettes des cristaux**Figure. 27 :** Forme aiguilles des cristaux

- Leur point de fusion est entre 105-176.6°C
- Généralement le rendement d'Ar3TACs symétrique est élevé 69% - 93%, ainsi que le rendement de 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane est 85%.

Tableau. 8 : Points de fusion/Rendement de triazacyclohexanes symétriques synthétisés

Nom de produit	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane	/	85
1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane	105	70
1,3,5tris (4-fluorophényl)1,3,5-triazacyclohexane	161-162	69
1,3,5-tri(<i>p</i> -methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane	107-109	78
1,3,5-tris(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane	117-119	75
Synthèse du 1,3,5-tris(2-fluorophényl)-1,3,5-triazinane	176.6	93

III.2.2 :Interprétation des résultats spectraux :

III.2.2.1. Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

III.2.2.1.a : Interprétation de spectre RMN¹ H du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

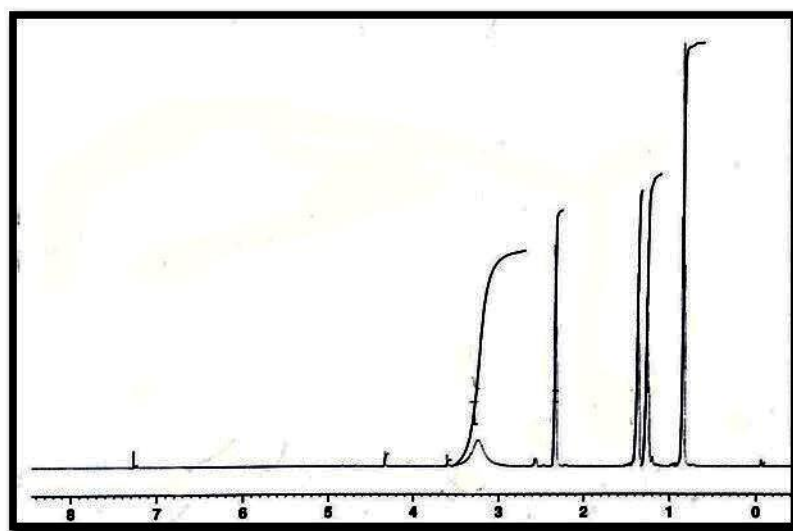


Figure. 28 : spectre¹ H du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane

Le spectre RMN ^1H montre les pics suivants :

- Un triplet à $\delta = 0.87$ ppm, d'intensité relative de 9 protons représente les trois groupements méthyle identiques
- Un doublet à $\delta = 1.3$ ppm, d'intensité relative de 12 protons correspond à deux groupements $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ localisés entre CH_3 et $\text{CH}_2\text{-N}$
- Un autre triplet à $\delta = 2.40$ ppm, d'intensité relative de 6 protons correspond à trois CH_2 adjacent à l'atome d'azote (qui sont liés avec l'atome d'azote du cycle triazacyclohexane)
- Un singlet à $\delta = 3.24$ ppm d'intensité relative de 6 protons correspond à ^1H du cycle triazacyclohexane(alkyl-N- CH_2 -N-alkyl)

III.2.2.1.b : Interprétation de spectre RMN ^{13}C du 1,3,5-tributyl-1,3,5-triazinane

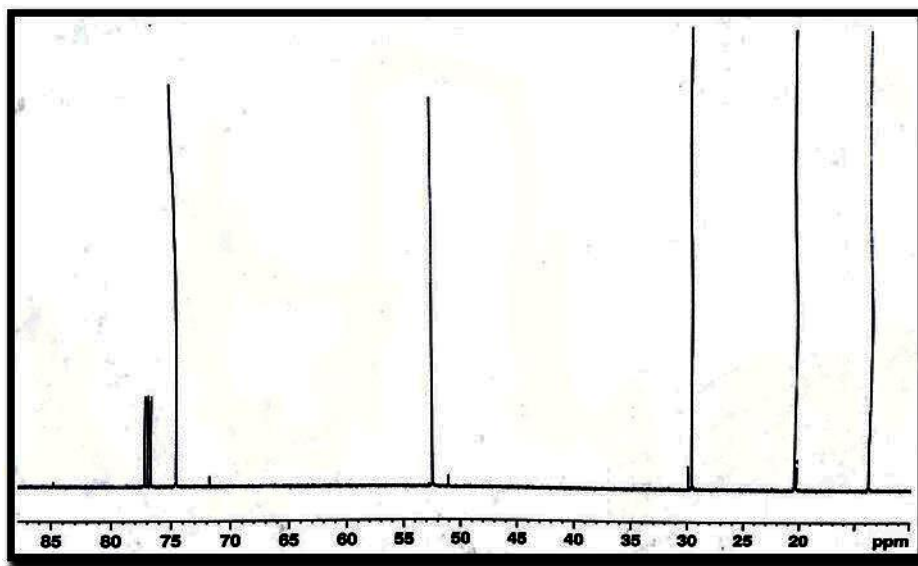


Figure. 29 : spectre RMN ^{13}C du 1, 3,5-tributyl-1, 3,5-triazinane

Le spectre RMN ^{13}C montre les pics suivants :

- Un pic (signal) à $\delta = 13.83$ ppm intense et plus blindé correspond au ^{13}C des 3 groupements méthyle
- Un pic à $\delta = 20.42$ ppm intense correspond au ^{13}C du ($\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N-Ar}$).
- Un autre pic à $\delta = 29.8$ ppm, intense et moins blindé correspond au ^{13}C du ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-Ar}$),
- Un autre pic intense et moins dé blindé à $\delta = 51.70$ ppm correspond au ^{13}C du CH_2 attaché avec l'atome d'azote du cycle triazacyclohexane($\text{C}_3\text{H}_7\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-Ar}$).
- Un pic à $\delta = 74.61$ ppm, le plus dé blindé correspond au ^{13}C du cycle triazacyclohexane($\underline{\text{C}}\text{-N}$ d'un cycle triazacyclohexane)

III.2.2.2 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane

III.2.2.2.a : Interprétation de spectre IR du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane

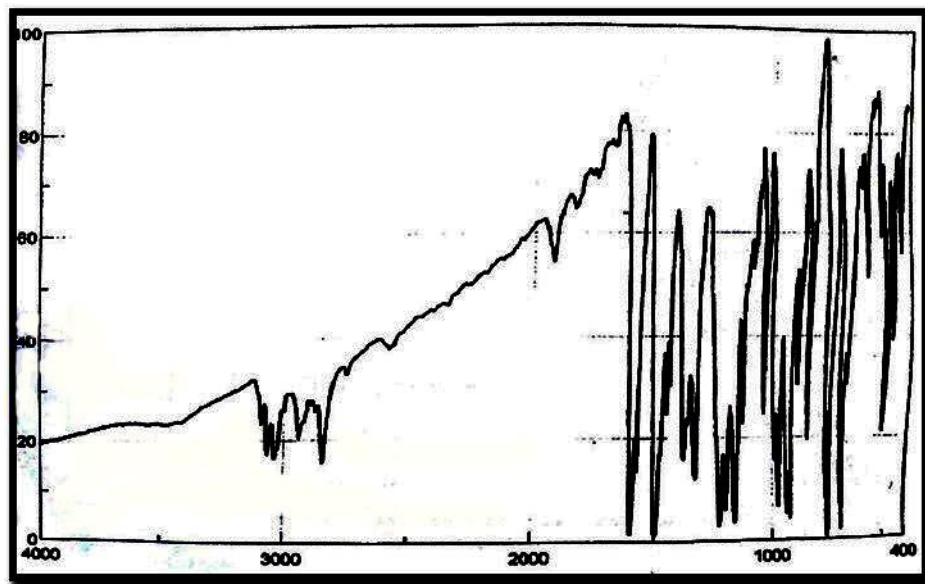


Figure. 30 : spectre IR de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre IR de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane révèle les bandes suivantes :

- C-H aryle apparaisse dans la zone $3100-3000\text{ cm}^{-1}$
- Une bande fine d'intensité très forte à 1500 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la double liaison C=C
- Le pic caractéristique à l'élongation d'une amine tertiaire C-N apparaisse entre $1383-1325\text{ cm}^{-1}$
- Le spectre exhibe un pic caractéristique à l'élongation de la fonction (C-N_{Ph}) vers 1250 cm^{-1}
- A 741 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration de déformation hors plan de la liaison (C-H)_{Ar}

III.2.2.2 .b : Interprétation de spectre RMN¹ H du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

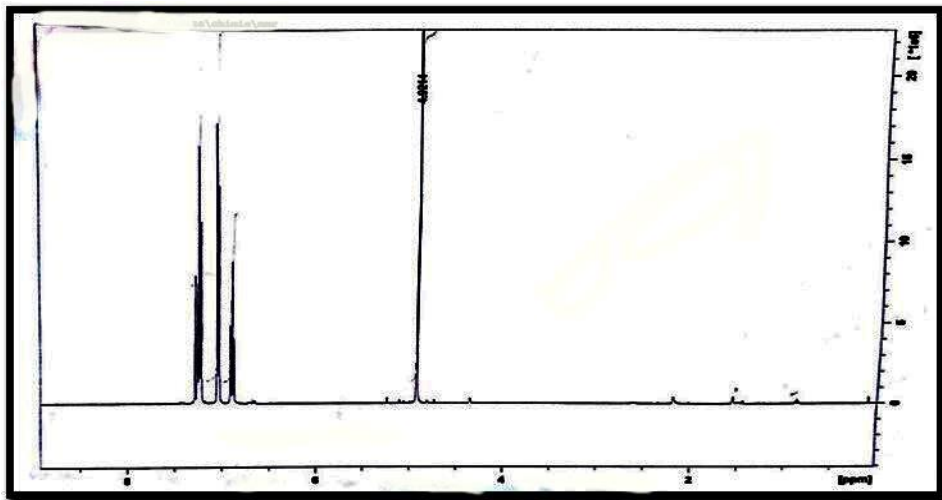


Figure. 31 : spectre RMN¹ H de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN¹ H montre les pics suivants :

- Un singlet à $\delta = 4.92$ ppm d'intensité relative de 6 protons correspond à ¹H du cycle triazacyclohexane Ar-N-CH₂-N-Ar

Dans l'intervalle 6.87-7.28 ppm on a :

- Un triplet à $\delta = 6.86$ ppm d'intensité relative de 3 protons
- Un autre triplet à $\delta = 7.15$ ppm d'intensité relative de 6 protons
- Un multiplet à $\delta = 7.24$ ppm d'intensité relative de 6 protons

Ces pics sont attribués aux protons du cycle phényle (¹H du cycle aryle (H, Ar))

III.2.2.2 .c : Interprétation de spectre RMN¹³ C du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

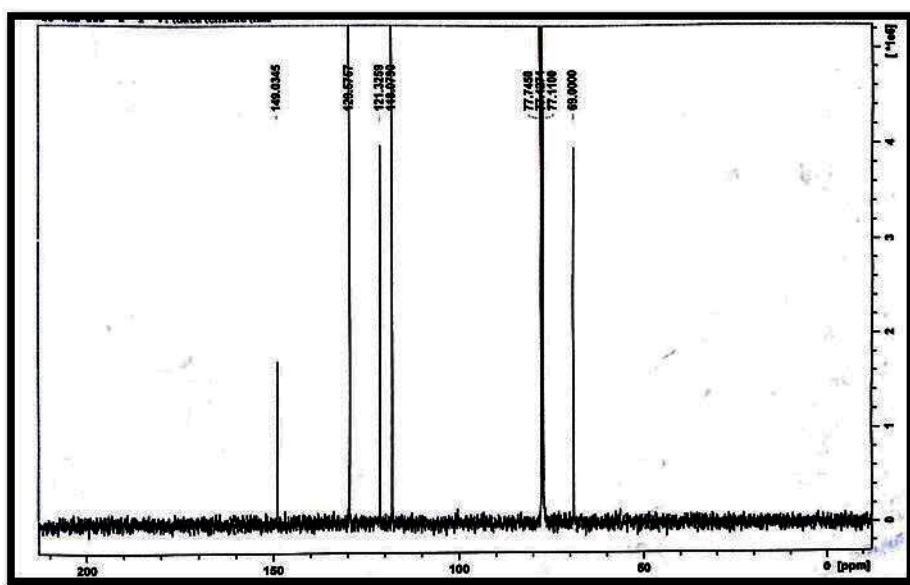


Figure. 32 : spectre RMN¹³ C de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN ^{13}C montre les pics suivants :

- Le pic qui se trouve $\delta = 69$ ppm correspond au ^{13}C du cycle triazacyclohexane
- 3 pics apparaissent entre 118.07-129.57 ppm correspond au ^{13}C de 3 cycles aryle (CH=C).
- Le pic le moins intense et le plus blindé à 149.03 ppm correspond au carbone d'un cycle aryle attaché avec l'atome d'azote du cycle triazacyclohexane

III.2.2.2 .d : Interprétation de spectre UV-visible du 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

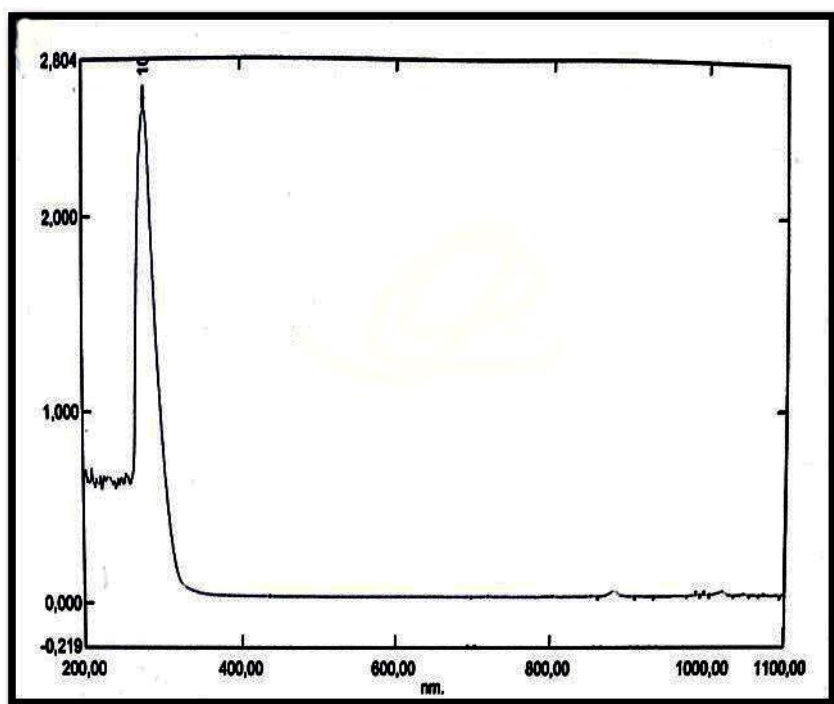


Figure. 33 : spectre UV-visible de 1, 3,5-triphényl-1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}} = 279$ nm, $A = 2.591$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.2.2.3 : Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

III.2.2.3 .a: Interprétation de spectre IRdu 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

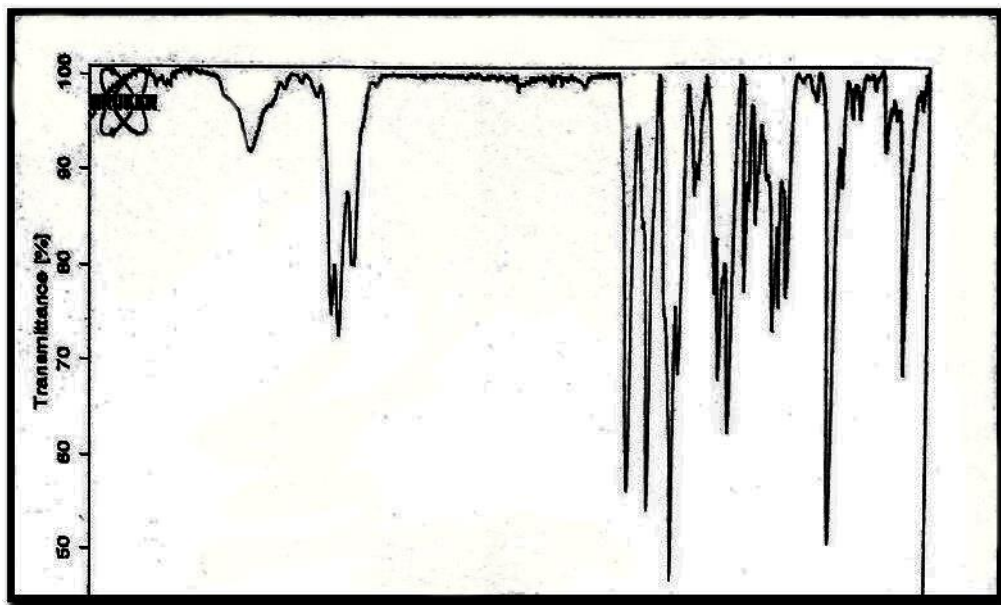


Figure. 34 : spectre IR de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectreIR de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexanedonnent les absorbances suivantes :

- Un pic caractéristique à l'élongation de la liaison (C-H) aromatique (=C-H) vers 3034-3066 cm^{-1}
- A 1673 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration d'élongation de la liaison C=C
- Le pic caractéristique à l'élongation d'une amine tertiaire C-N apparaisse entre 1360-1310 cm^{-1}
- A 1203 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration d'élongation de la liaison C-F
- A 811: une bande fine d'intensité forte due à la vibration de déformation hors du plan de la liaison =C-H

III.2.2.3 .b: Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3,5-tris (4-fluorophenyl) 1,3,5-triazacyclohexane

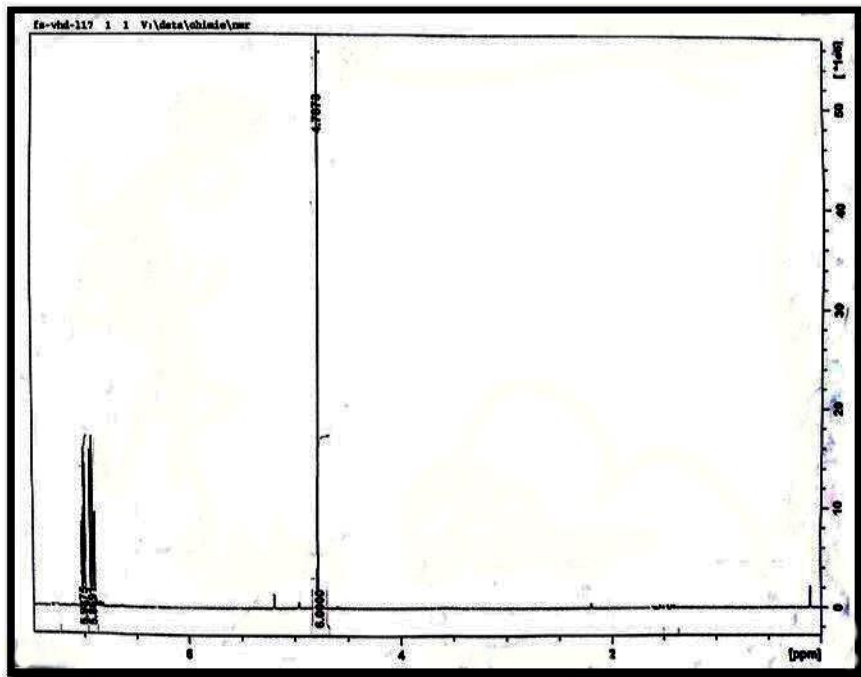


Figure. 35 : spectre RMN ¹ H de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN ¹ H montre les pics suivants :

- Un singlet à $\delta = 4.78$ ppm d'intensité relative de 6 protons correspond à ¹H du cycle triazacyclohexane Ar-N-CH₂-N-Ar
- Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) se trouve dans l'intervalle 6.89-7.00

III.2.2.3 c : Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tris (4-fluorophenyl) 1,3,5-triazacyclohexane

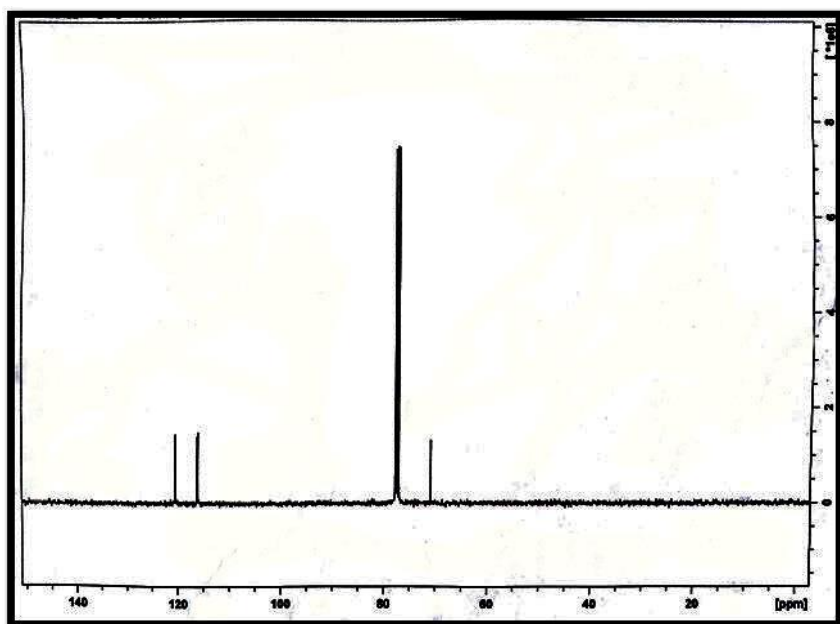


Figure. 36 : spectre RMN ¹³ C de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl) 1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN ^{13}C montre les pics suivants :

- Le pic le plus blindé à 70.90 ppm correspond au ^{13}C du cycle triazacyclohexane
- Le pic le plus intense à 77.41 ppm correspond à ^{13}C du cycle aryle (CH=C).
- Un pic moins intense et déblindé qui se trouve à 116.08 ppm, correspond au carbone d'un cycle lié avec l'atome d'azote C (aryle)-N
- Le pic le plus de blindé à 120.31 ppm correspond au carbone d'un cycle aryle lié avec l'atome de fluor C (aryl)-F

III.2.2.3 .d: Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5tris (4-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane

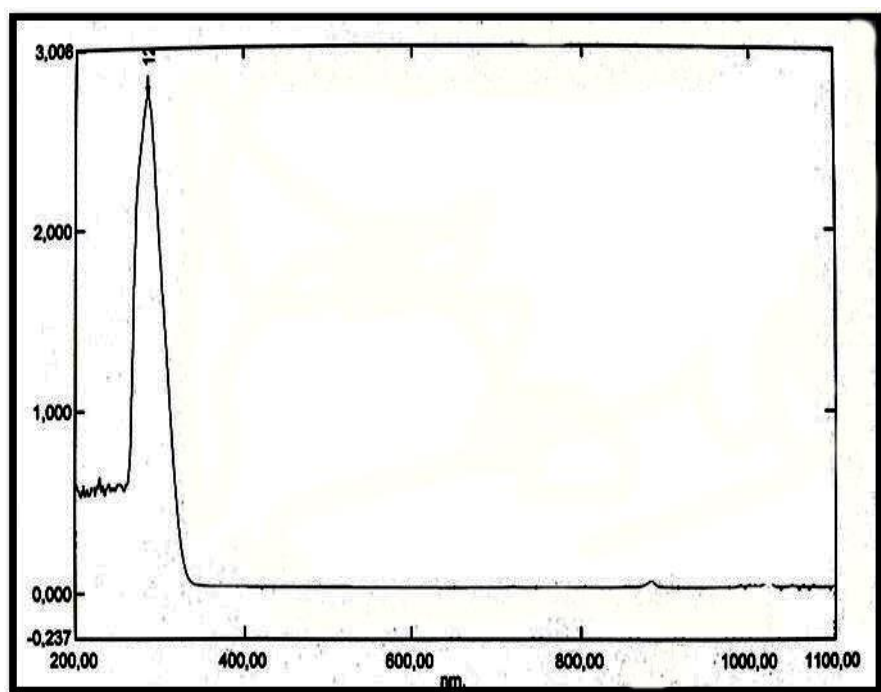


Figure. 37 : spectre UV-visible de 1, 3,5tris (4-fluorophenyl)1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=286 \text{ nm}$, $A=2.737$) correspondant à la transition $\text{n} \rightarrow \pi^*$

III.2.2.4. Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

III.2.2.4.a: Interprétation de spectre IR du 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

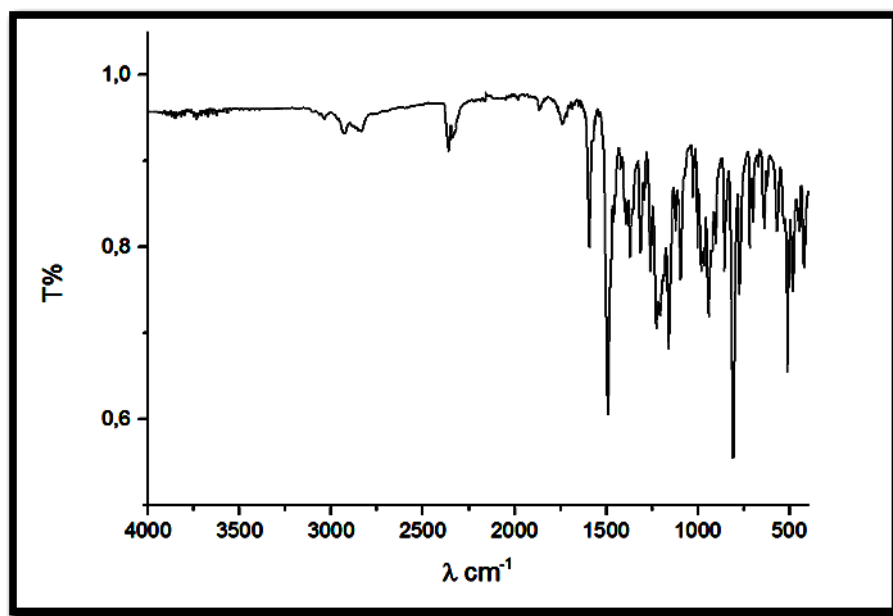


Figure. 38 : spectre IR de 1, 3,5-tri (4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane

Le spectre **IR** de ce composé donne les absorbances suivantes:

- C-H aryle apparaisse dans la zone 3100-3000 cm^{-1}
- A 1500 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration d'élongation de la liaison C=C
- Le pic caractéristique à l'élongation d'une amine tertiaire C-N apparaisse entre 1360-1310
- A 820 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration d'élongation de la liaison C-Cl
- A 752 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration de déformation hors plan de la liaison (C-H)_{Ar}

III.2.2.4 .b: Interprétation de spectre RMN ¹ H du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

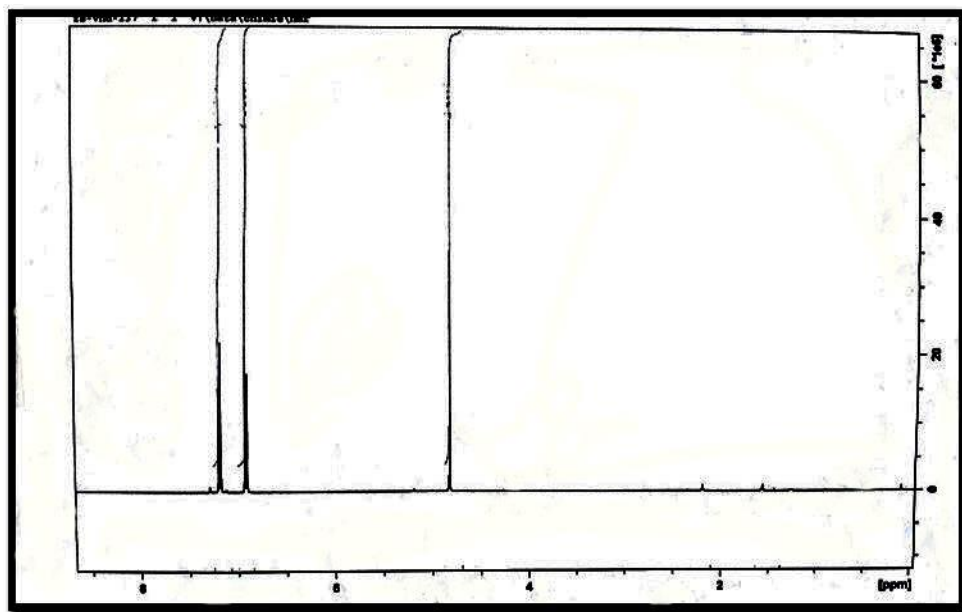


Figure. 39 : spectre RMN ¹ H du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN ¹ H montre les pics suivants :

- Un singlet à $\delta = 4.83$ ppm d'intensité relative de 6 protons correspond à ¹H du cycle triazacyclohexane Ar-N-CH₂-N-Ar
- Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) se trouve dans l'intervalle 6.90-7.19 PPM

III.2.2.4 .c: Interprétation de spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

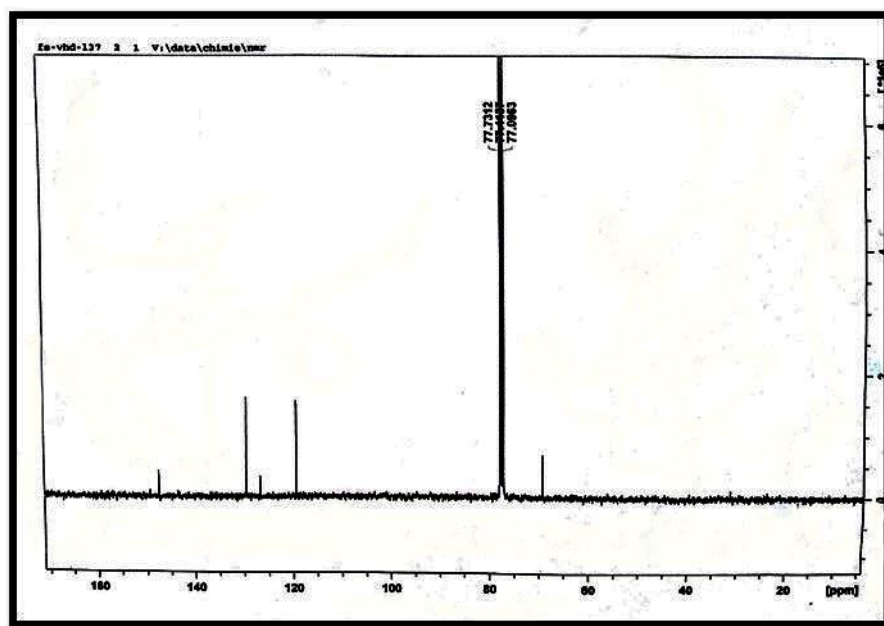


Figure. 40 : spectre RMN ¹³ C du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN¹³ C montre les pics suivants :

- Le pic le plus blindé à 69.19 ppm correspond au ¹³C du cycle triazacyclohexane
- Les deux pics les plus intenses à 119.45 et 129.60 ppm correspondent aux ¹³C du cycle aryle (CH=C).
- Les deux pics les plus moins intenses à 126.75 ppm et 147.41 ppm correspondent au carbone de l'aryle lié avec l'atome de chlore C (aryl)-Cl et le carbone de l'aryle lié avec l'atome d'azote C (aryl)-N respectivement

III.2.2.4 .d: Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

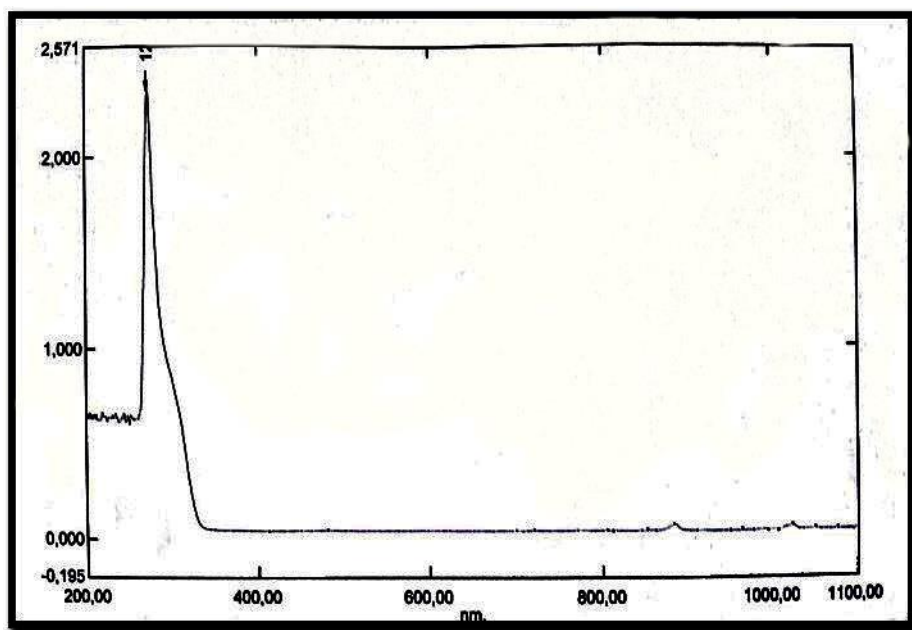


Figure. 41 : spectre UV-visible du 1, 3,5-tri(4-chlorophényl)-1,3,5- triazacyclohexane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl₃ montre la présence de bande suivante : (λ_{\max} =274 nm, A=2.340) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.2.2.5 : Interprétation des résultats spectraux du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane

III.2.2.5. a : Interprétation de spectre RMN¹ H du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane

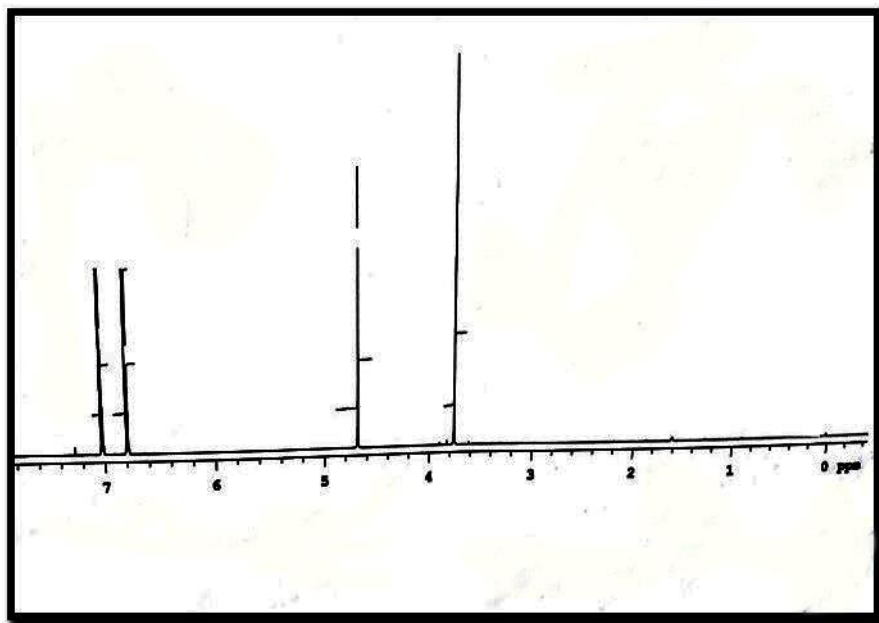


Figure. 42 : Spectre RMN¹ H du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN¹ H montre les pics suivants :

- les trois groupements méthyle identiques du methoxy sont représentés par un pic de résonance singlet à $\delta = 3.75$ ppm d'intensité relative de 9 protons
- Un autre singlet autour de 3.68 ppm est attribué aux 6 protons correspondant à ¹H du cycle triazacyclohexane Ar-N-CH₂-N-Ar
- Les autres protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) se trouvent dans l'intervalle 6.78-7.03 ppm

III.2.2.5. b : Interprétation de spectre RMN ^{13}C du 1,3,5-tri(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane

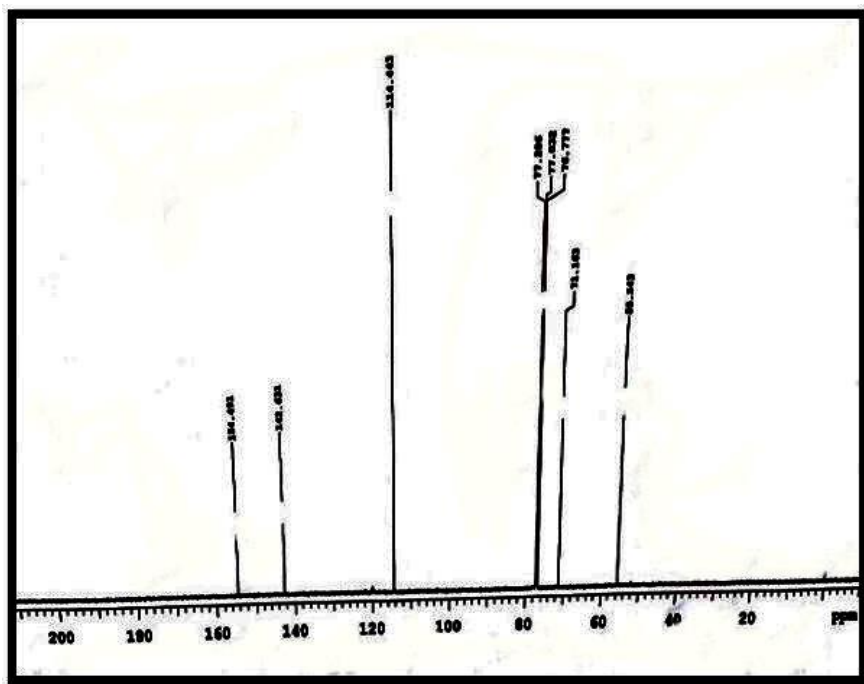


Figure. 43 : spectre RMN ^{13}C du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN ^{13}C montre les pics suivants :

- Le pic (signal) le plus blindé $\delta = 55.54$ ppm correspond au ^{13}C du 3 groupements méthyle
- Un autre pic à $\delta = 71.16$ ppm moins intense due au ^{13}C du cycle triazacyclohexane
- Le pic le plus intense à $\delta = 114.44$ ppm correspond aux troiscarbones du cycle aryle (Ar-N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-Ar)
- Un autre pic à $\delta = 142.63$ ppm correspond au carbone d'un cycle aryle attaché avec l'atome d'azote du cycle triazacyclohexane
- Le pic le plus dé blindé à $\delta = 154.49$ ppm correspond au carbone d'un cycle aryle attaché avec l'atome d'oxygène

III.2.2.5 .c : Interprétation de spectre UV-visible du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane

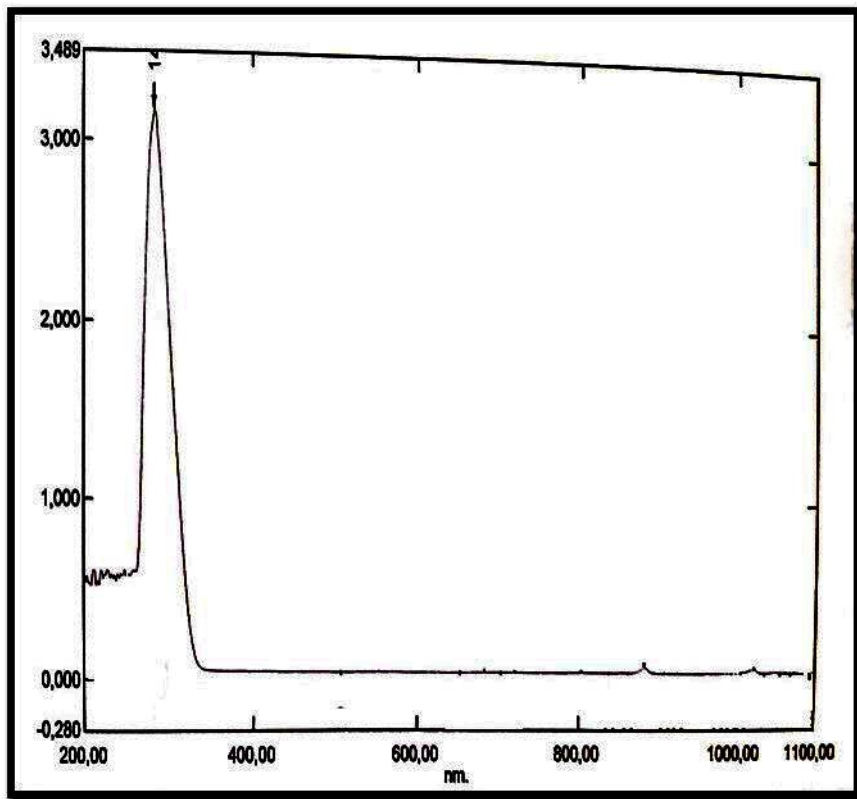


Figure. 44 : spectre UV-visible du 1, 3,5-tri (*p*-methoxyphényl)-1, 3,5-triazacyclohexane

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=284 \text{ nm}$, $A=3.175$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.3 : synthèse des 1, 3,5-triazacyclohexanes asymétriques :

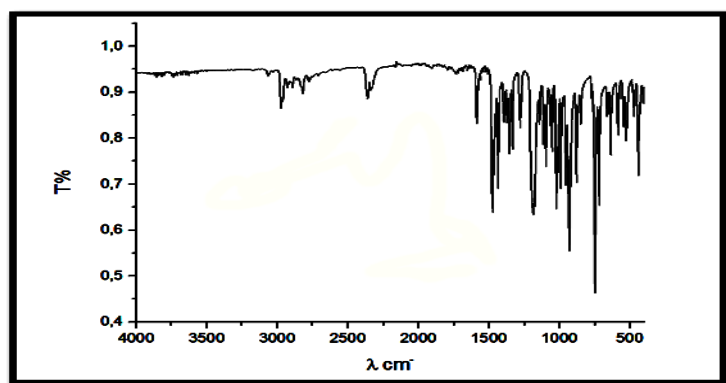
III.3.1 : La synthèse

- La synthèse de ces composés est essentiellement d'arylamines et d'alkylamine avec la formaline par la réaction de condensation mixte (deux équivalents d'arylamines et un équivalent d'alkylamine ou deux équivalents d'alkylamine et un équivalent d'arylamines avec trois équivalents de formaldéhyde) dans l'éthanol ou dans une solution d'hydroxyde de potassium comme solvant
- Les triazacyclohexanes asymétriques synthétisés sont des solides ou liquides, la recristallisation de ces solides donne des cristaux blancs sous forme des plaquettes ou des aiguilles (**figure 26-27**).
- Leur point de fusion entre $56-142.8^\circ\text{C}$
- Leur rendement est entre : $42.22\% - 89\%$

Tableau. 9 : points de fusion / rendement d'un triazacyclohexanes asymétriques

Synthétisés :

Nom de produit	Point de fusion °C	Rendement (%)
1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- TAC	135-137	89
3,5-bis (4-chlorophenyl) – 1- hexyl-1, 3, 5-TAC	56	58
1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-TAC	119.5	71
1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-TAC	110	60
1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-TAC	142.8°C	73
1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-TAC	/	42.22

III.3.2 : Interprétation des résultats spectraux :**III.3.2.1. : Interprétation des résultats spectraux du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane****III.3.2.1.a : Interprétation de spectre IR du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane :****Figure. 45** : spectre IR de 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Le spectre **IR** de ce composé donne les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes qui caractérisent la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement CH_3 d'un isopropyl apparaissent entre $2952\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$
- A 1486 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$
- A 518 cm^{-1} : une bande fine d'intensité très forte due à la vibration d'élongation de la liaison C-Br
- La bande d'absorption qui caractérise la vibration de déformation hors du plan de la liaison $=\text{C-H}$ apparaisse à 758 cm^{-1}

III.3.2.1.b : Interprétation de spectre RMN^1H du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

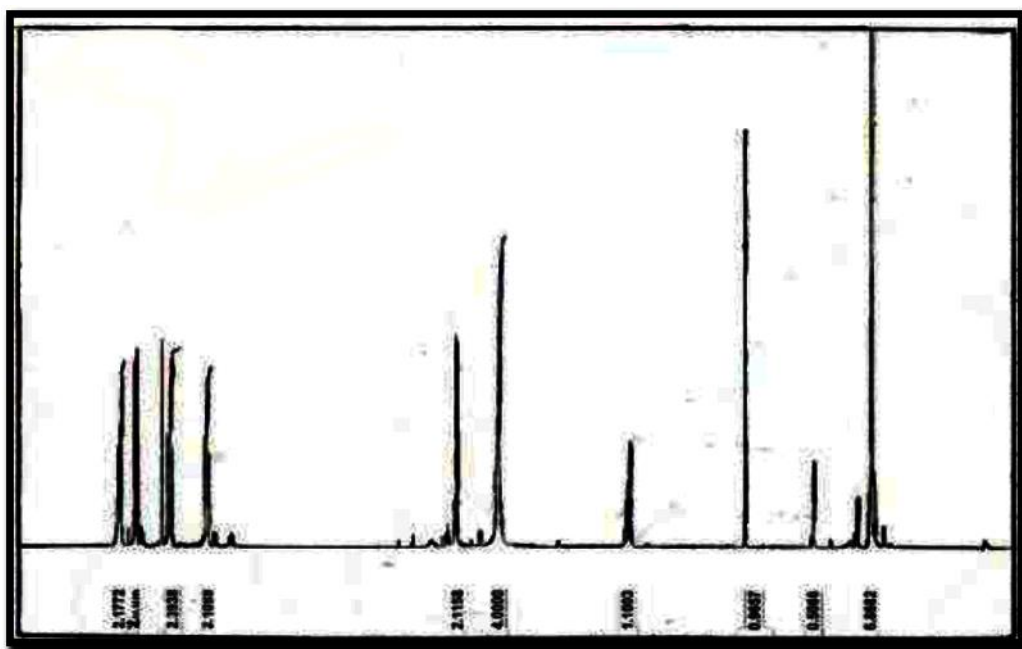


Figure. 46 : spectre RMN^1H du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Le spectre RMN^1H montre les pics suivants :

- Un doublet à $\delta = 1.09\text{ ppm}$, représente les deux groupements méthyles
- Le proton de groupe methin (CH) adjacent à l'atome N représente par des pic de résonance doublet à $\delta = 3.21\text{ ppm}$
- Un singlet à $\delta = 4.35\text{ ppm}$ d'intensité relative de 4 protons correspond à ($\text{Alkyl-N-CH}_2\text{-N-Aryl}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Un singlet à $\delta = 4.71\text{ ppm}$ d'intensité relative de 2 protons correspond à ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Les protons de système aromatique se trouvent entre 6.87 et 7.52 ppm
- Les deux pics à $\delta = 1.52$ et 2.19 ppm représentent des impuretés

III.3.2.1.c : Interprétation de spectre RMN ^{13}C du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

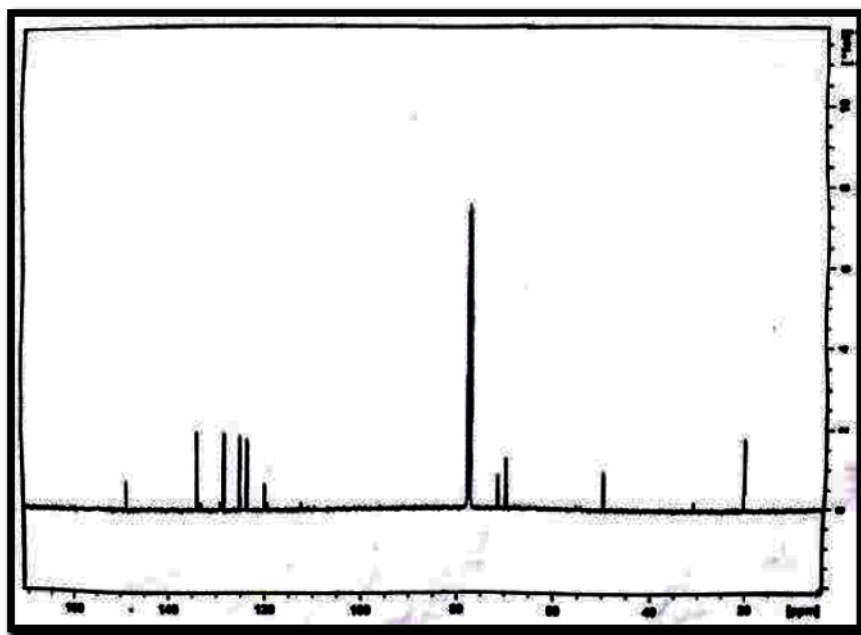


Figure. 47 : spectre RMN ^{13}C du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Le spectre RMN ^{13}C donne les pics suivants :

- Les atomes de carbone de deux groupes méthyle apparaissent à $\delta = 20.90$ ppm
- Le carbone de groupe méthine apparaît à $\delta = 50$ ppm
- Le spectre révèle deux pics à $\delta = 69.80$ et $\delta = 71.42$ ppm dues aux trois carbones du cycle triazacyclohexane
- les autres pics apparaissent à $\delta = 119.98, 123.64, 125, 128.45, 133.36$ et 148.47 représentent les carbones de deux cycles aryle

III.3.2.1.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

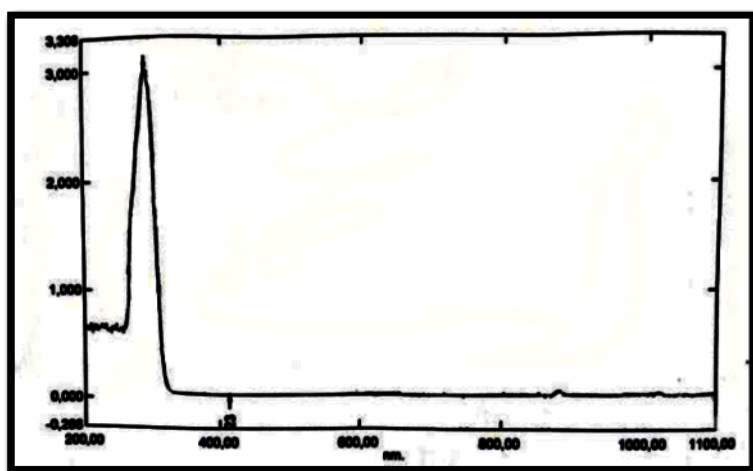


Figure. 48 : spectre UV-visible du 1,3-bis (2-bromophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=293 \text{ nm}$, $A=3.01$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.3.2.2 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

III.3.2.2 .a : Interprétation de spectre IR du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

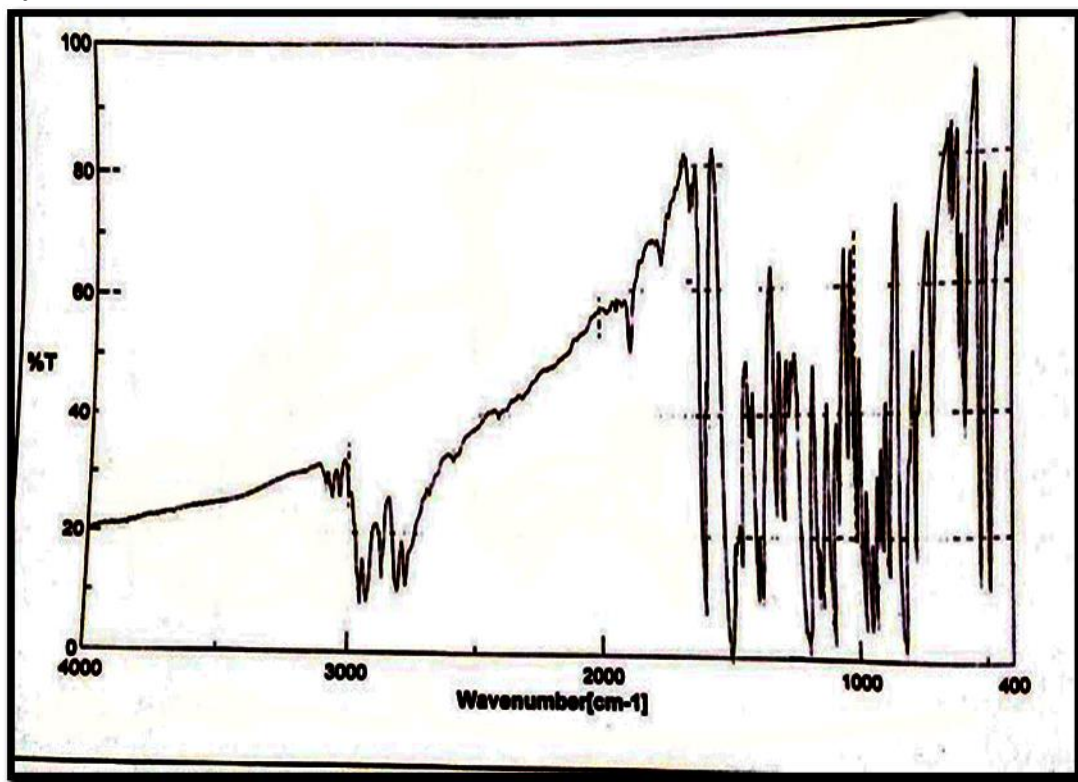


Figure. 49 : spectre IR du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

Le spectre **IR** de ce produit donne les bandes d'absorption suivantes :

- C-H d'aryle apparaisse dans la zone $3100-3000\text{cm}^{-1}$

Pour le groupement propyl :

- A 2954 cm^{-1} : une bande fine due à la vibration d'élongation asymétrique de groupement CH_3
- A 2929 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte caractérise la vibration d'élongation asymétrique de groupement CH_2
- A 2869 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte caractérise la vibration d'élongation symétrique de groupement CH_3
- A 2805 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte caractérise la vibration d'élongation symétrique de groupement CH_2
- Entre $1492 - 1590 \text{ cm}^{-1}$: une bande fines d'intensité très forte due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$

- Deux bandes voisines à 1674 et 1382 cm^{-1} dues à la vibration de déformation symétrique dans le plan de groupements CH_3 et CH_2 respectivement
- Le spectre exhibe un pic caractéristique à l'élongation de la fonction (C-N_{Ph}) vers 1276 cm^{-1}
- A 815 cm^{-1} : une bande fine d'intensité très forte due à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-Cl
- A 752 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte due à la vibration de déformation hors du plan de la liaison $=\text{C-H}$ (système aromatique)

III.3.2.2 .b : Interprétation de spectre RMN^1H du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

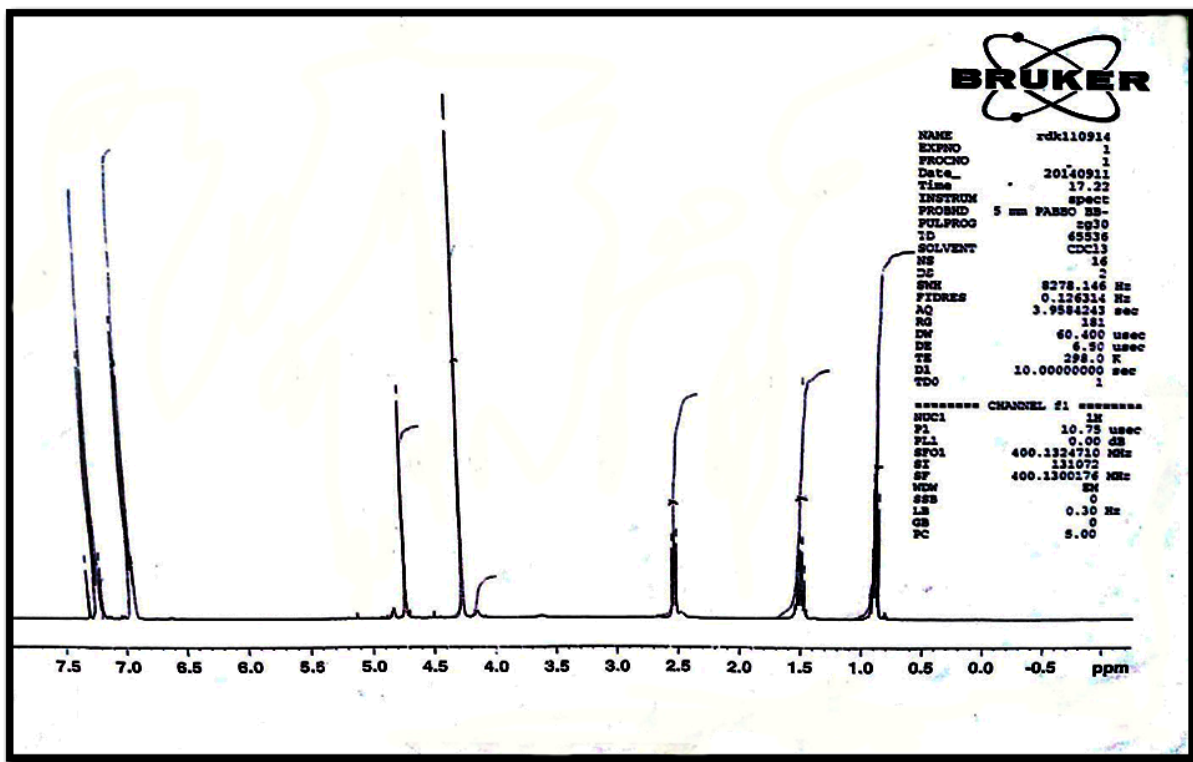


Figure.50 : spectre RMN^1H du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

Le spectre RMN^1H du proton présente plusieurs signaux qui sont :

- Un triplet à $\delta = 0.90$ ppm, d'intensité relative de 3 protons représente le groupement méthyle de groupe propyle
- Un multiplet à $\delta = 1.50$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à CH_2 adjacent à $\text{CH}_3(\text{CH}_3-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}-)$,
- Un triplet à $\delta = 2.52$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à ^1H d'un groupe CH_2 de l'alkyle (propyl) attaché avec l'atome d'azote d'un cycle triazacyclohexane ($\text{C}_2\text{H}_5-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}-$)
- Un singlet à $\delta = 4.25$ ppm d'intensité relative de 4 protons correspond à (Alkyl-N- $\underline{\text{CH}_2}$ -N-Aryle) d'un cycle triazacyclohexane

- Un autre singlet à $\delta = 4.71$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à (Ar-N-CH₂-N-Ar) d'un cycle triazacyclohexane
- Les deux doublets qui se trouvent dans l'intervalle 6.88-7.20 ppm correspond à Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) (Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) se trouve dans l'intervalle 6.88-7.20)

III.3.2.2 .c : Interprétation de spectre RMN ¹³C du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

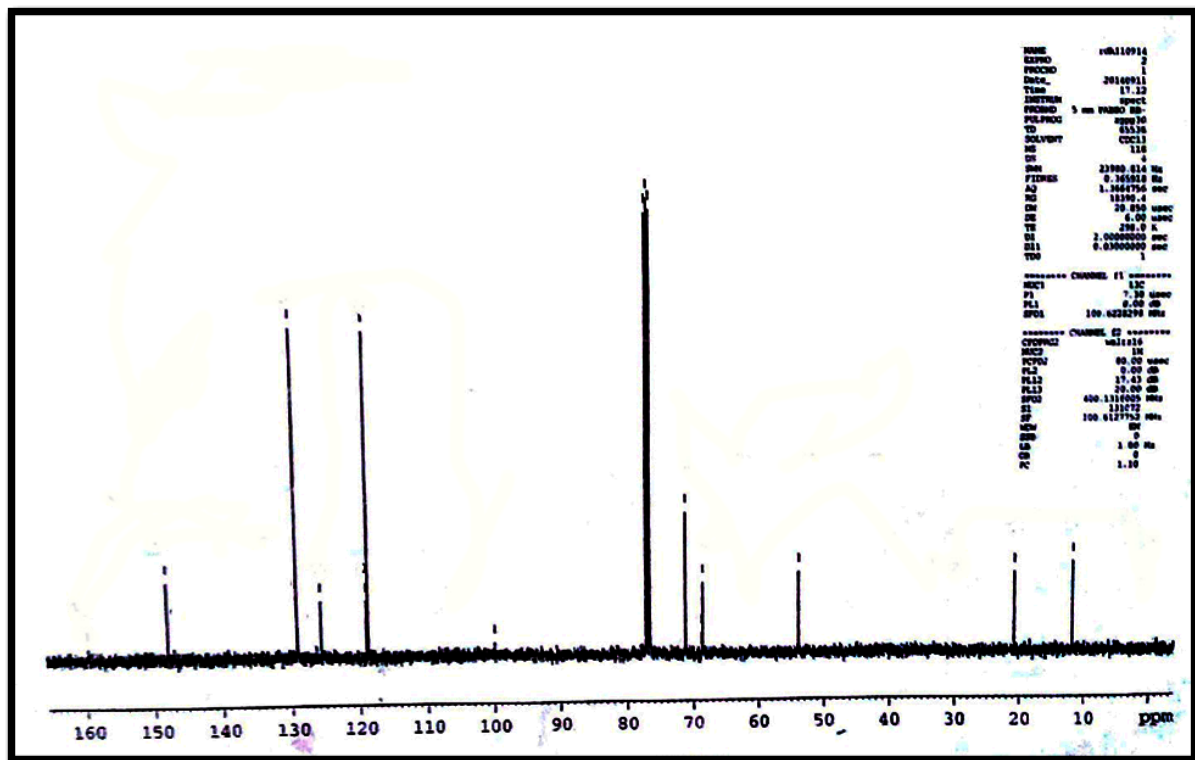


Figure.51 : spectre RMN ¹³C du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

Le spectre RMN ¹³C montre les pics suivants :

- Un pic (signal) à $\delta = 11.81$ ppm moins intense et plus blindé correspond au ¹³C de groupement méthyle
- Un autre pic à $\delta = 20.88$ ppm avec la même intensité correspond au (CH₃-¹³CH₂-CH₂-N)
- Le troisième pic avec la même intensité à $\delta = 53.99$ ppm correspond au (C₂H₅-¹³CH₂-N)
- Deux pic voisines à $\delta = 68.63$ et $\delta = 71.27$ ppm correspond au ¹³C (trois carbones) du cycle triazacyclohexane

Dans l'intervalle 118.75-147.93 ppm on a

- Deux pics plus intenses à $\delta = 118.75$ et 129.13 ppm correspond au ¹³C du cycle aryle

- Les deux autres pics avec la même intensité à $\delta = 125.64$ correspond au ($^{13}\text{C}_{\text{Ar-Cl}}$), et à $\delta = 147.93$ correspond au ($^{13}\text{C}_{\text{Ar-N}}$)

III.3.2.2 .d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

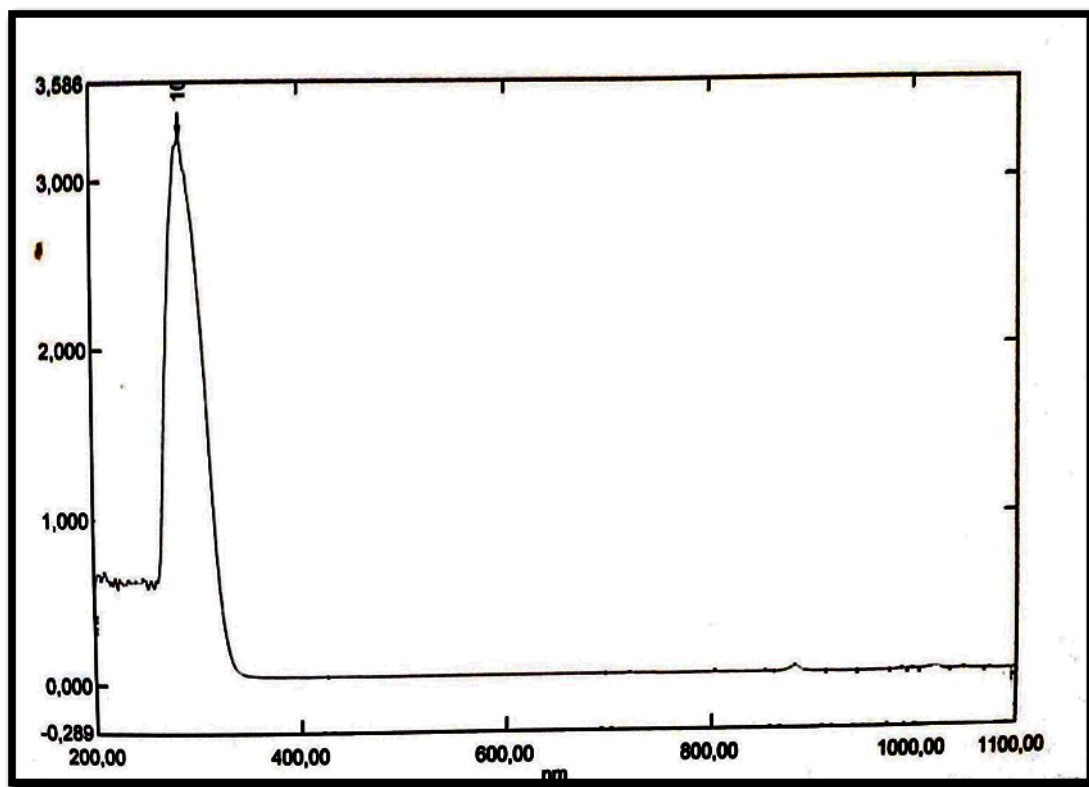


Figure. 52 : spectre UV-visible du 1,3-di(4-Chlorophényl)-5-propyl-1,3,5- triazacyclohexane

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=286 \text{ nm}$, $A=3.263$) correspondant à la transition $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$

III.3.2.3 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

III.3.2.3 .a : Interprétation de spectre RMN¹ H du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

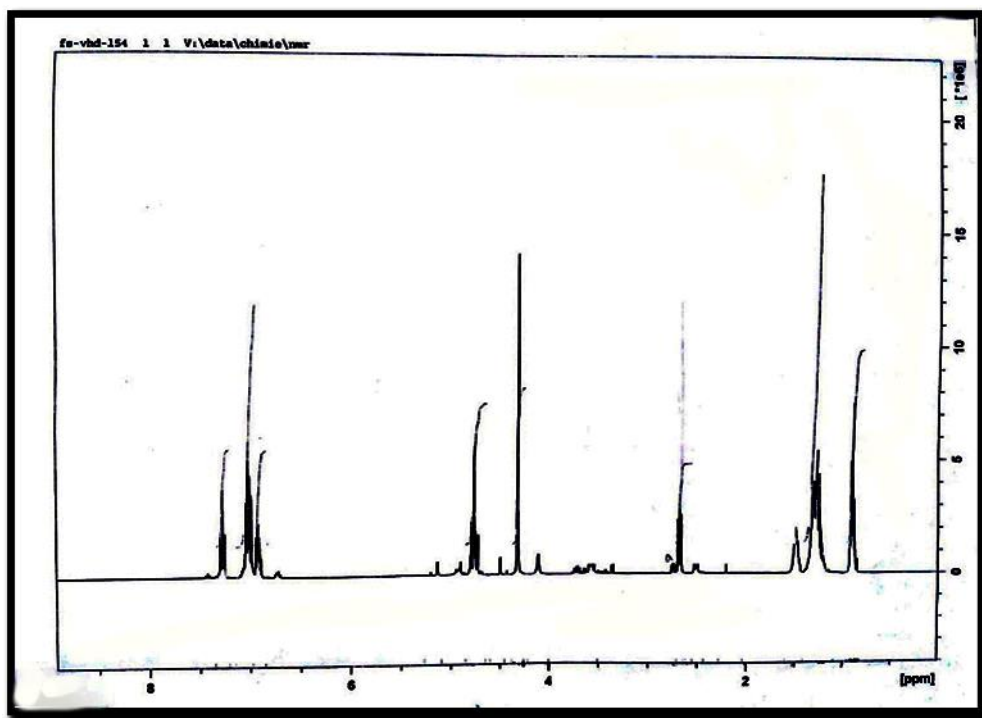


Figure. 53 : spectre RMN¹ H 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre RMN¹H révèle les pics suivants :

- Un triplé à $\delta = 0.90$ ppm d'intensité relative de 3 protons représente le groupement méthyle
- Un multiplet à $\delta = 1.24$ ppm d'intensité relative de 8 protons correspond à ($\text{CH}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-N-}$) d'un group hexyl
- Un triplé à $\delta = 1.46$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à ¹H d'un groupe CH_2 de l'alkyle (hexyl) attaché avec l'atome d'azote d'un cycle triazacyclohexane ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-N-}$)
- Un singlet à $\delta = 3.56$ ppm d'intensité relative de 4 protons correspond à ($\text{Alkyl-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Un autre singlet à $\delta = 4.11$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) apparaissent à entre 6.91 et 7.30 ppm

III.3.2.3 .b : Interprétation de spectre RMN ^{13}C du 1,3bis(2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

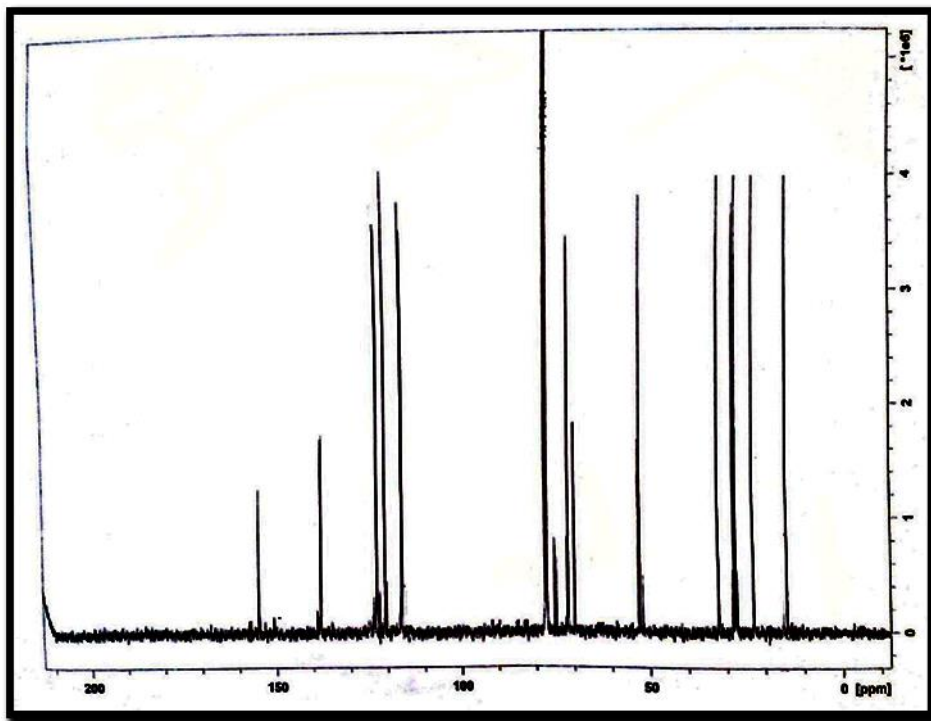


Figure. 54 : spectre RMN ^{13}C du 1,3bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

L'analyse par RMN ^{13}C de ce composé donne les pics suivants :

- L'atome de carbone de groupe méthyle apparaisse $\delta = 14.46$ ppm
- Les pics apparaissent dans la région $\delta = 23.0- 52.95$ ppm due à la résonance des autres carbones de groupe alkyle
- Les deux pics situés à $\delta = 71.62$ et 74.73 ppm dues à la résonance de trois carbones d'un cycle triazacyclohexane (Alkyle $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{Aryle}$) et ($\text{Ar}-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{Ar}$)
- Les pics apparaissent dans l'intervalle $\delta = 116.10$ et 121.14 ppm due à la résonance d'un $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{Ar}$
- Un autre pic à $\delta = 137.85$ ppm correspond à la résonance d'un : $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$
- Un pic à $\delta = 154.83$ ppm correspond à la résonance magnétique d'un : $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}-\text{F}$

III.3.2.3.c : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3 bis(2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

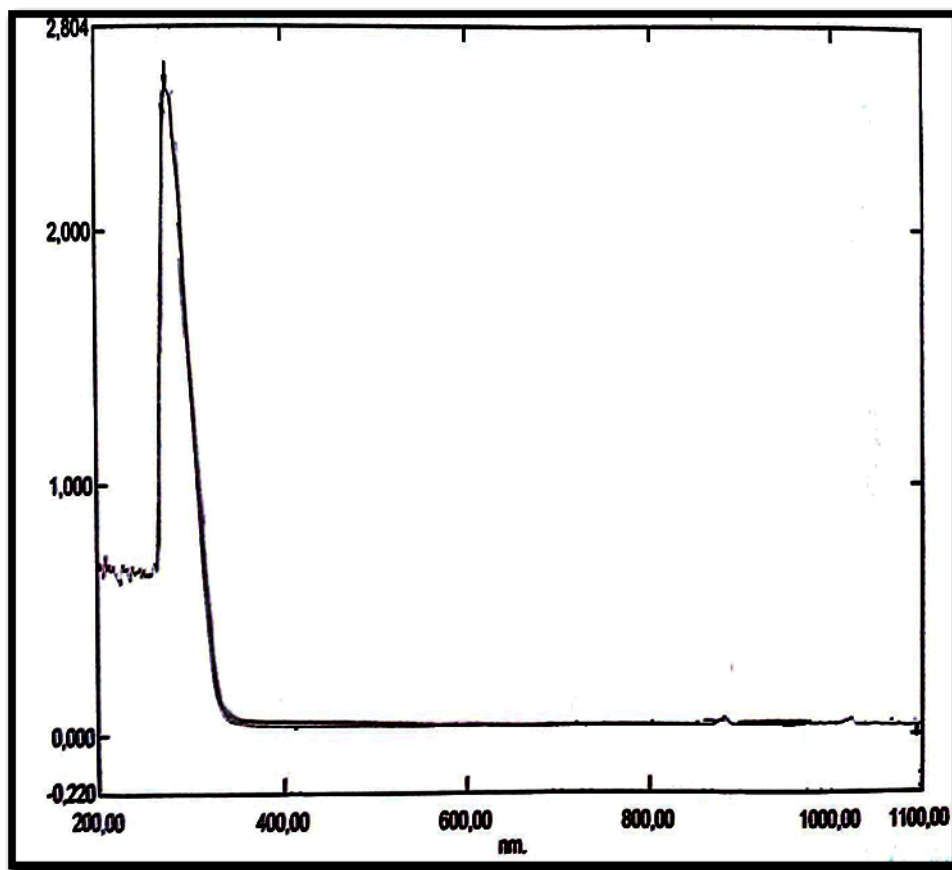


Figure. 55 : spectre UV-visible du 1,3 bis (2-fluororophenyl)-5-hexyl-1,3,5-triazacyclohexane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=268 \text{ nm}$, $A=0.738$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.3.2.4 : Interprétation des résultats spectraux du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-luorophenyl)-1,3,5-triazinane

III.3.2.4.a : Interprétation de spectre IR du 1-cyclohexyl-1, 3,5-bis (2-fluorophenyl)-1, 3,5-triazinane

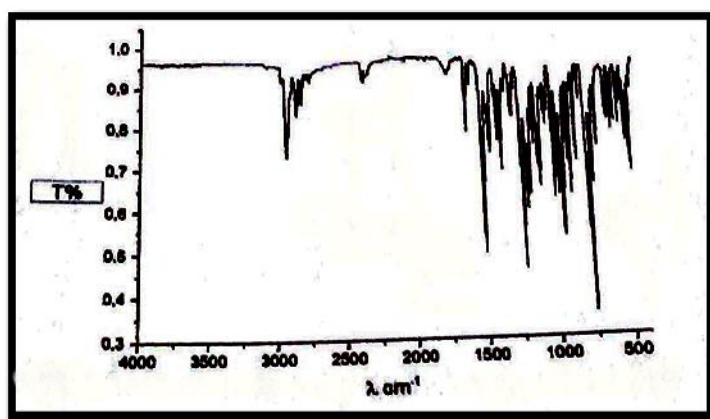


Figure. 56 : spectre IR du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Le spectre **IR** de 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane présente les bandes d'absorption suivantes :

- Les C-H d'aryl apparaissent à 3070 cm^{-1}
- Les bandes qui caractérisent la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement CH_2 d'uncyclohexyl apparaissent entre $2929\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$
- Dans la zone $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$:
 - ✓ Une bande fine d'intensité très forte à 1507 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$
 - ✓ A 1217 cm^{-1} : une bande fine d'intensité très forte due à la vibration d'élongation de la liaison C-F
- A 737 cm^{-1} : une bande fine très forte due à la vibration de déformation hors plan de la liaison C-H .

III.3.2.4.b : Interprétation de spectre RMN^1H du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

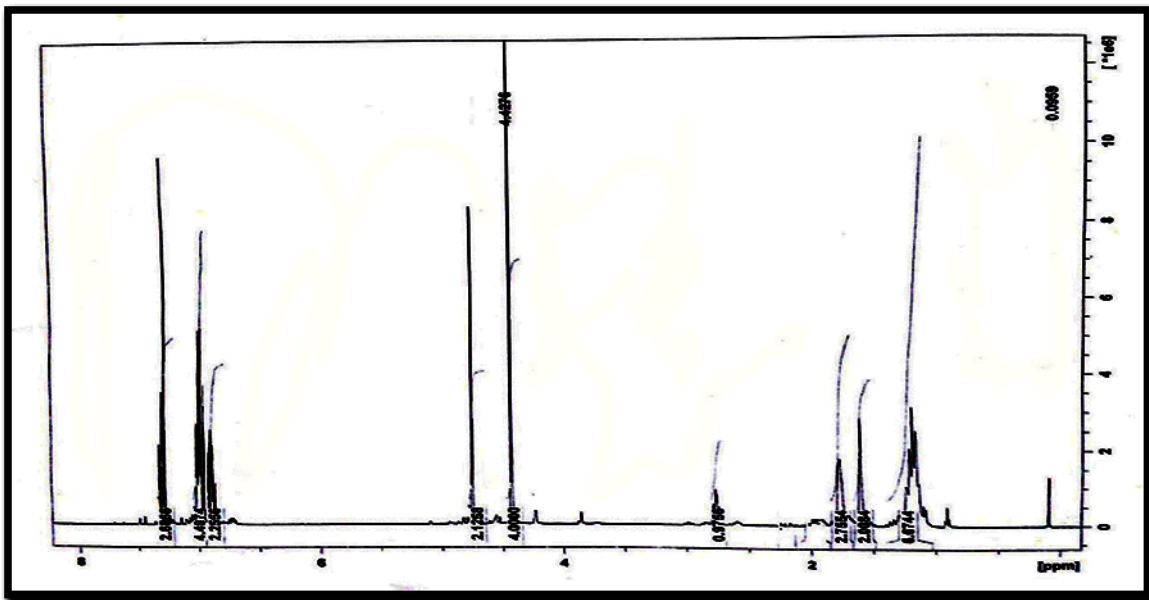


Figure. 57 : spectre RMN^1H du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Le spectre RMN^1H de ce produit donne les résultats suivants :

- Le spectre présente un multiplet entre 1.15-1.76 ppm qui correspond aux dix protons du cyclohexyl (5 groupes CH_2 de l'alkyle)
- L'hydrogène de groupe CH de l'alkyle apparaisse entre 2.72-2.78 ppm
- Les 4 hydrogènes de cycle triazacyclohexane ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) apparaissent sous forme d'un singlet à $\delta=4.42\text{ ppm}$
- Les 2 hydrogènes de cycle triazacyclohexane ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) apparaissent sous forme d'un singlet $\delta=4.75\text{ ppm}$
- Les hydrogènes de système aromatique apparaissent entre 6.86-7.01 ppm

III.3.2.4.c. : Interprétation de spectre RMN¹³C du 1-cyclohexyl-3,5-bis(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

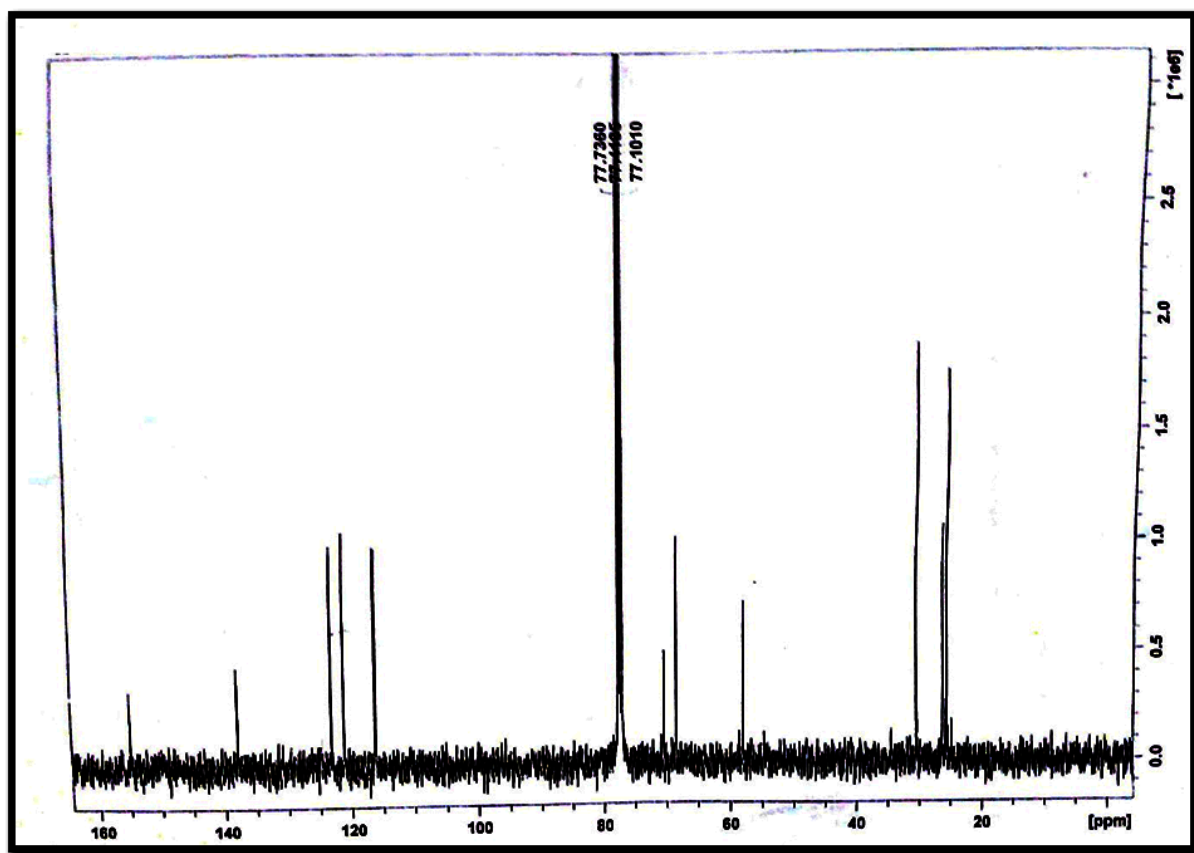


Figure. 58 : spectre RMN¹³C du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

L'analyse par RMN ¹³C de ce composé donne :

- Les Cinque carbones de l'alkyle (CH₂-CH₂) apparaissent entre 25.75-30.58 ppm
- Le carbone de l'alkyle attaché avec l'atome d'azote d'un cycle triazacyclohexane (-CH-N) apparaisse à 57.96 ppm
- Les trois carbones du cycle triazacyclohexane (C₆H₁₁-N-CH₂-N-Ar) et (Ar-N-CH₂-N-Ar) apparaissent à 68.52 et 70.45 ppm
- Les carbones de cycle aryle (CH=C, Ar) apparaissent entre 116.10-145.83 ppm avec
- Le carbone de (C_{Ar}-N) apparaisse à 137.90 ppm
- Le carbone de (C_{Ar}-F) apparaisse à 145.83 ppm

III.3.2.4.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

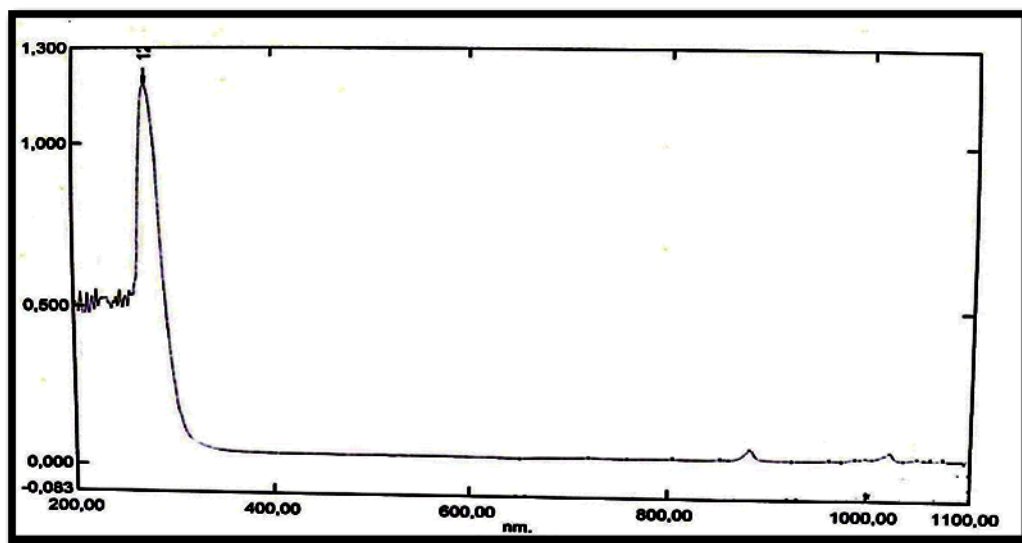


Figure.59 : spectre UV-visible du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=273 \text{ nm}$, $A=1.185$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.3.2.5 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

III.3.2.5.a : Interprétation de spectre IR du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

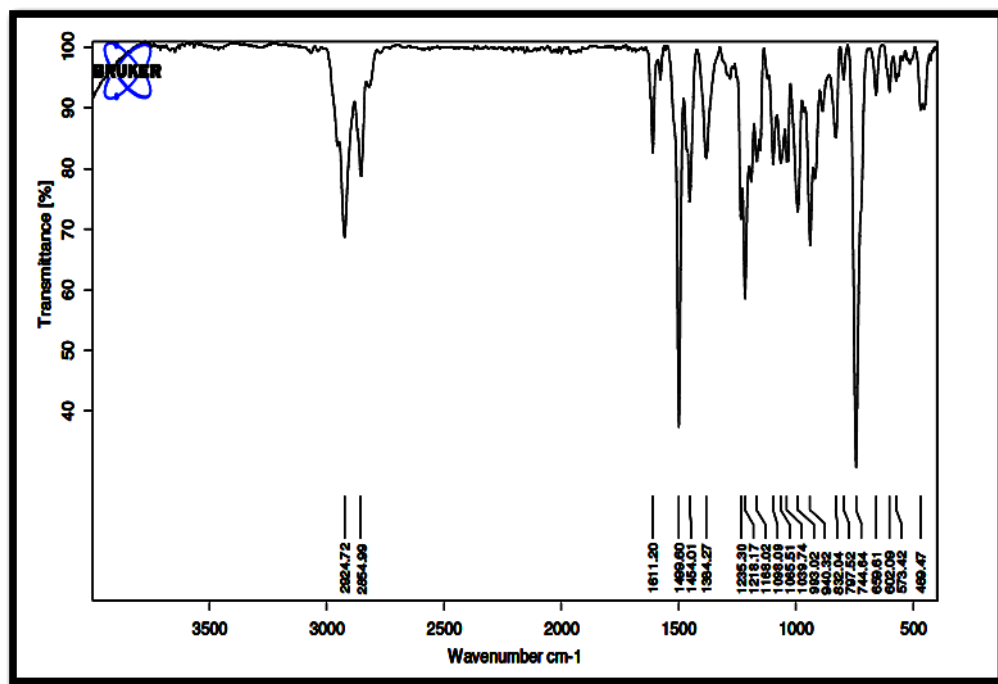


Figure. 60 : spectre IR du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

Le spectre **IR** de 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane présente les bandes d'absorption suivantes :

- Entre $2924 - 2854 \text{ cm}^{-1}$: la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements CH_3 et CH_2 .
- A 1611 cm^{-1} : la vibration d'élongation de la liaison C=C de cycle aromatique.
- A 1202 cm^{-1} : une bande fine d'intensité très forte due à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-F
- Entre $832.04 - 744.64 \text{ cm}^{-1}$: la bande caractéristique à la vibration de déformation hors du plan de la liaison =C-H (système aromatique)

III.3.2.5.b : Interprétation de spectre RMN¹H du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

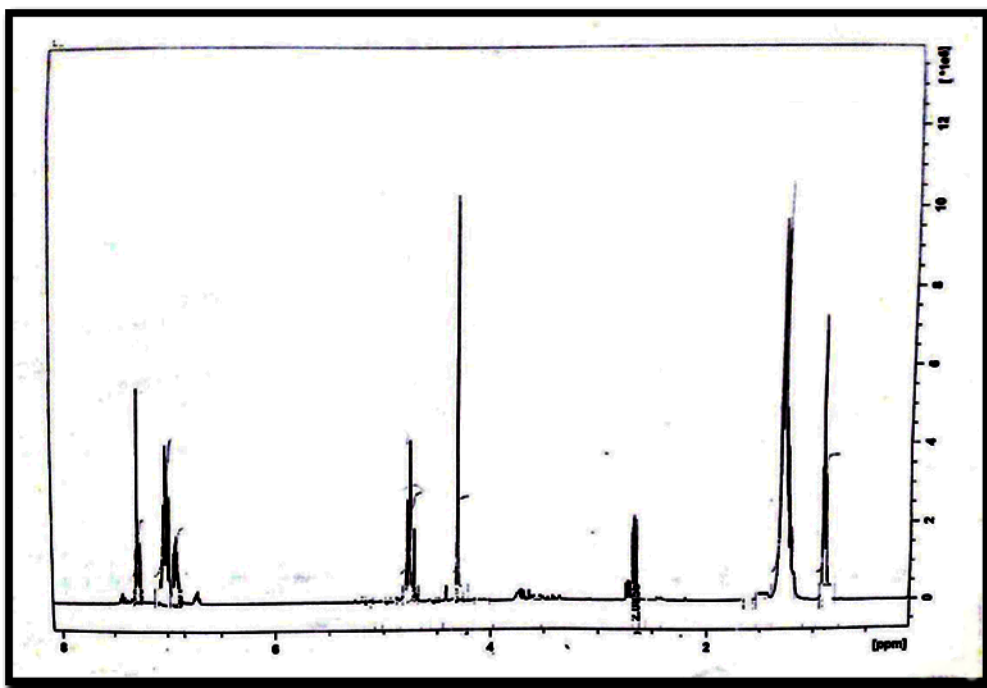


Figure. 61 : spectre RMN¹H du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

L'analyse par RMN ¹H de ce composé donne les pics suivants :

- Un triplet à $\delta = 0.90 \text{ ppm}$ due à la résonance de 3 protons correspond au groupement méthyle (CH_3)
- Un multiplet entre $\delta = 1.24$ et 1.28 ppm due à la résonance de 12 protons correspond à ($\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CH}_2 - \text{N}$)
- A $\delta = 2.64 \text{ ppm}$ existe des pics se forme d'un triplet d'intensité relative de 2 protons correspond à ($\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{CH}_2 - \text{N}$).
- Un singlet à $\delta = 4.31 \text{ ppm}$ due à la résonance d'intensité relative de 4 protons correspond à (alkyle-N- CH_2 -N-Ar) d'un cycle triazacyclohexane
- Un autre singlet à $\delta = 4.75 \text{ ppm}$ due à la résonance d'intensité relative de 2 protons correspond à (Ar-N- CH_2 -N-Ar) d'un cycle triazacyclohexane

- Les protons (^1H) de cycle aryle (**H**, **Ar**) se trouvent dans l'intervalle 6.90-7.02 ppm

III.3.2.5.c : Interprétation de spectre RMN ^{13}C Cdu 1,3-bis(2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

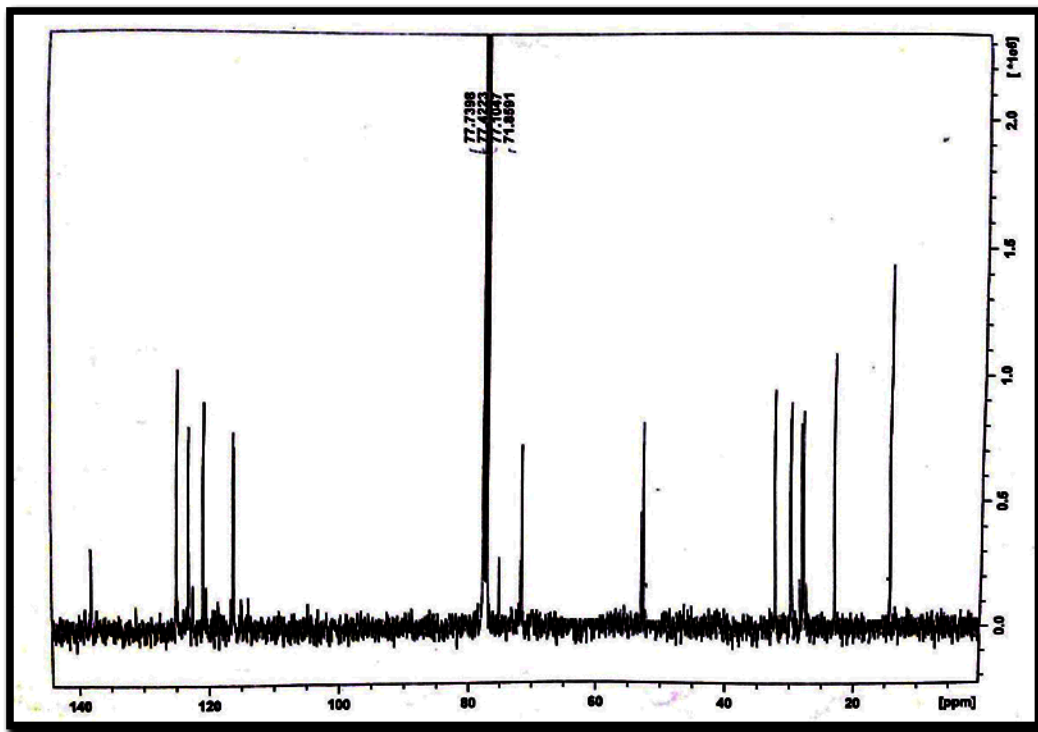


Figure.62 : spectre RMN ^{13}C Cdu 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

L'analyse par RMN ^{13}C Cde ce composé donne les pics suivants :

- L'atome de carbone d'un groupe méthyle apparaisse à $\delta = 14.5$ ppm
- Les pics apparaissent dans la région $\delta = 14.5$ et 52.57 ppm due à la résonance des autres carbones de groupe alkyle
- Les deux pics dans la région $\delta = 69.95$ et 71.59 ppm due à la résonance de trois carbones d'un cycle triazacyclohexane

Les pics apparaissent dans la région $\delta = 116.25 - 137.98$ ppm dues à la résonance des atomes de carbone de deux cycles aryles (**CH**, **Ar**) avec :

- Un pic à $\delta = 124.88$ ppm correspond à la résonance magnétique d'un : **C_{Ar}-N**
- Un autre pic à $\delta = 137.98$ ppm correspond à la résonance d'un : **CAr-F**

III.3.2.5.d : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

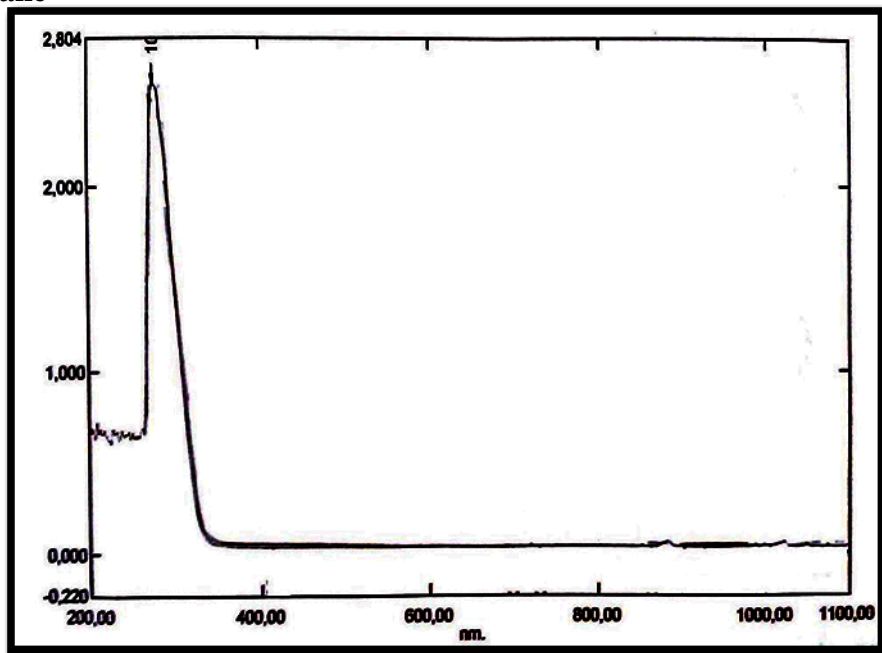


Figure. 63: Spectre UV-visible du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=277 \text{ nm}$, $A=2.552$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.3.2.6 : Interprétation des résultats spectraux d'un mélange de 1,3bis (2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis (4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane

La réaction chimique d'un rapport stoechiométrique (1:1) de 4-iodoaniline et 2-ethyl-1-hexylamine avec la formaline donne un mélange d'un 1,3bis (2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane et 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis (4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane

III.3.2.6.a : Interprétation de spectre IR de ce mélange

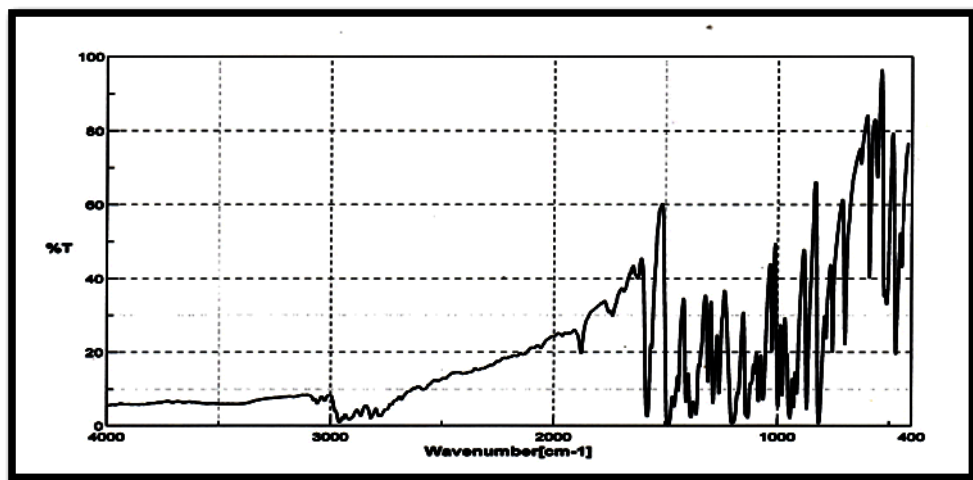


Figure. 64 : spectre IR d'un mélange de 1,3bis (2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis (4-iodophenyl) 1,3,5-triazinane

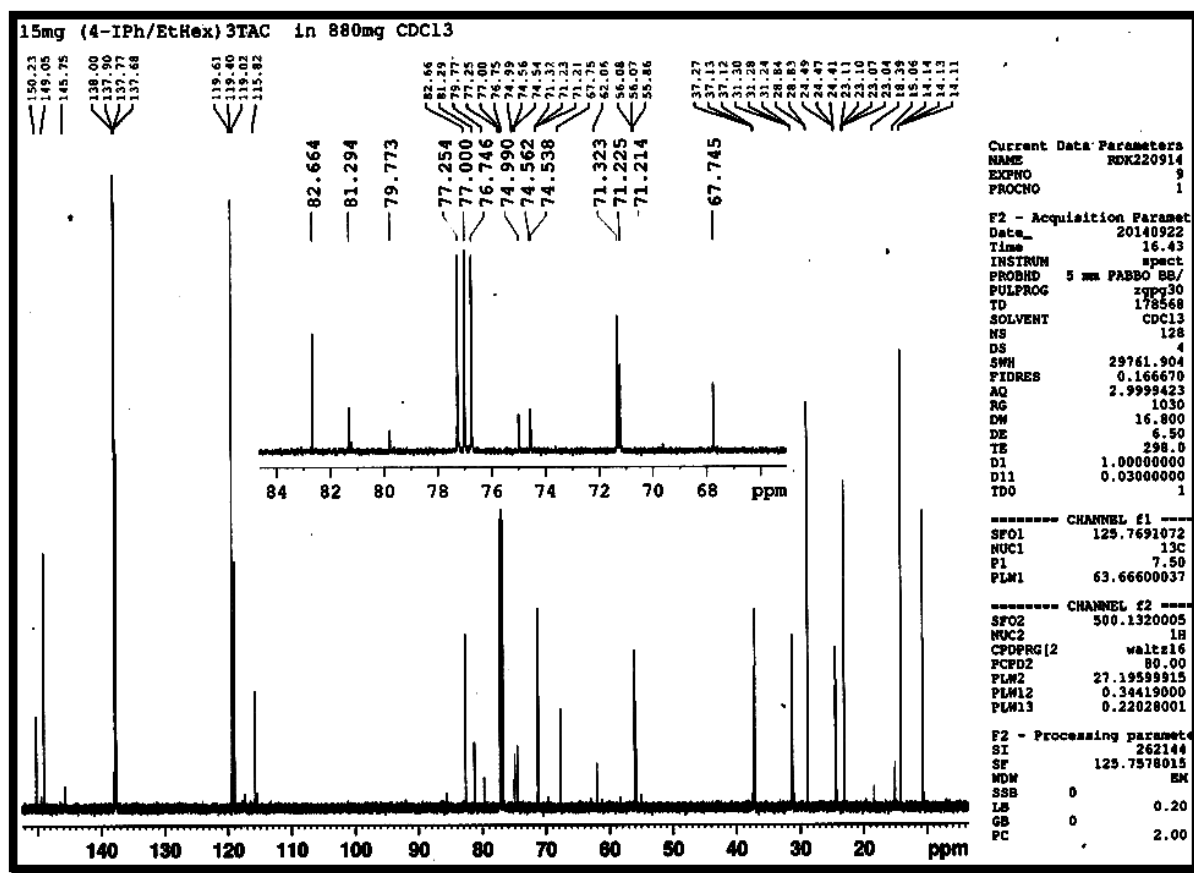
III.3.2.6.c : Interprétation de spectre RMN ^{13}C de ce mélange

Figure. 66: spectre RMN ^{13}C d'un mélange de 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane / 1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane

L'analyse d'un spectre RMN ^{13}C de ce mélange donne les pics suivants :

- Les pics apparaissent dans la région $\delta = 14.11 - 37.27$ ppm dues à la résonance des carbones des groupes alkyles
- les atomes de carbone de deux cycles triazacyclohexanes apparaissent entre 55.86 et - 82.66 ppm
- Les pics apparaissent dans la région $\delta = 115.82 - 150.20$ ppm dues à la résonance des atomes de carbone de trois cycles aryle (C,Ar)

III.3.2.7 : Interprétation des résultats spectraux du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane.

III.3.2.7.a : Interprétation de spectre IR du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

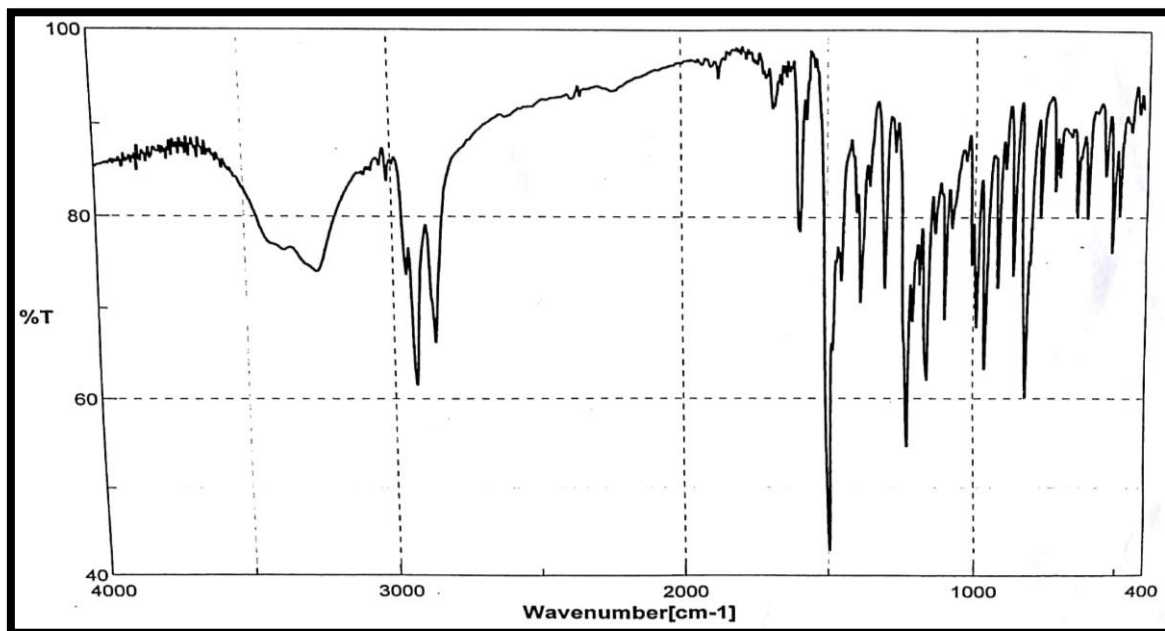


Figure. 67 : spectre IR du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Le spectre **IR** de ce composé donne les bandes d'absorption suivantes :

- Entre 3500-3200 : une bande large due à la vibration d'élongation de la liaison OH de l'eau (il existe la molécule d'eau dans la structure)
- C-H aryle apparaisse dans la zone 3100-3000 cm^{-1}

Pour le groupement hexyl :

- A 2952 cm^{-1} : une bande fine due à la vibration d'élongation asymétrique de groupement CH_3
- A 2923 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte caractérise la vibration d'élongation asymétrique de groupement CH_2
- 2856 cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte caractérise la vibration d'élongation symétrique de groupement CH_2
- A 1494 cm^{-1} : une bande fine d'intensité très forte due à la vibration d'élongation symétrique de la liaison $\text{C}=\text{C}$
- Deux bandes voisines à 1384.64 et 1301.72 cm^{-1} dues à la vibration de déformation de groupements CH_3 et CH_2 respectivement
- Le spectre exhibe un pic caractéristique à l'élongation de la fonction ($\text{C}-\text{N}_{\text{Ph}}$) vers 1250 cm^{-1}

- A 817cm^{-1} : une bande fine d'intensité moyenne forte due à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-Cl
- A 723 cm^{-1} : une bande fine d'intensité forte due à la vibration de déformation hors du plan de la liaison =C-H

III.3.2.7.b : Interprétation de spectre RMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

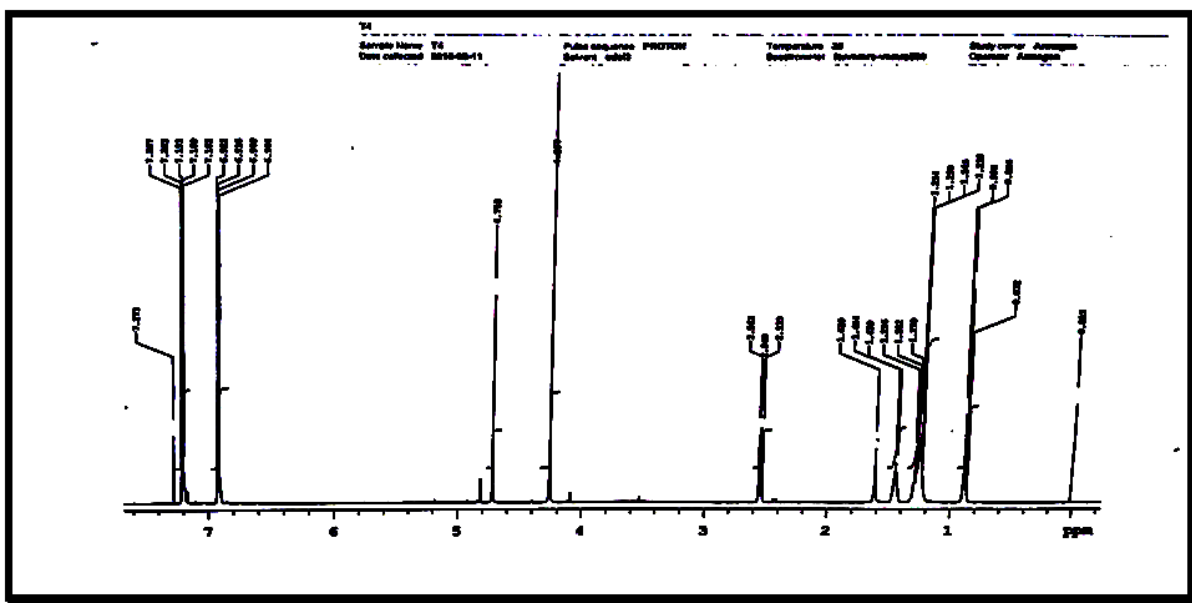


Figure. 68 : Spectre RMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Le spectre RMN¹H montre les pics suivants :

- Un triplé à $\delta = 0.88$ ppm, d'intensité relative de 3 protons représente le groupement méthyle
- Un multiplet entre $\delta = 1.43$ et 1.62 ppm d'intensité relative de 8 protons correspond à ($\text{CH}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-N-}$)
- Un triplé à $\delta = 2.54$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à ¹ H d'un groupe CH_2 de l'alkyle attaché avec l'atome d'azotocycle triazacyclohexane ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-N}$)
- Un singlet à $\delta = 4.25$ ppm d'intensité relative de 4 protons correspond à ($\text{Alkyle-N-CH}_2\text{-N-Aryle}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Un autre singlet à $\delta = 4.71$ ppm d'intensité relative de 2 protons correspond à ($\text{Ar-N-CH}_2\text{-N-Ar}$) d'un cycle triazacyclohexane
- Les protons (¹H) de deux cycles aryle (H, Ar) se trouvent dans l'intervalle 6.90-7.27 ppm

III.3.2.7.c: Interprétation de spectre RMN¹³ C du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

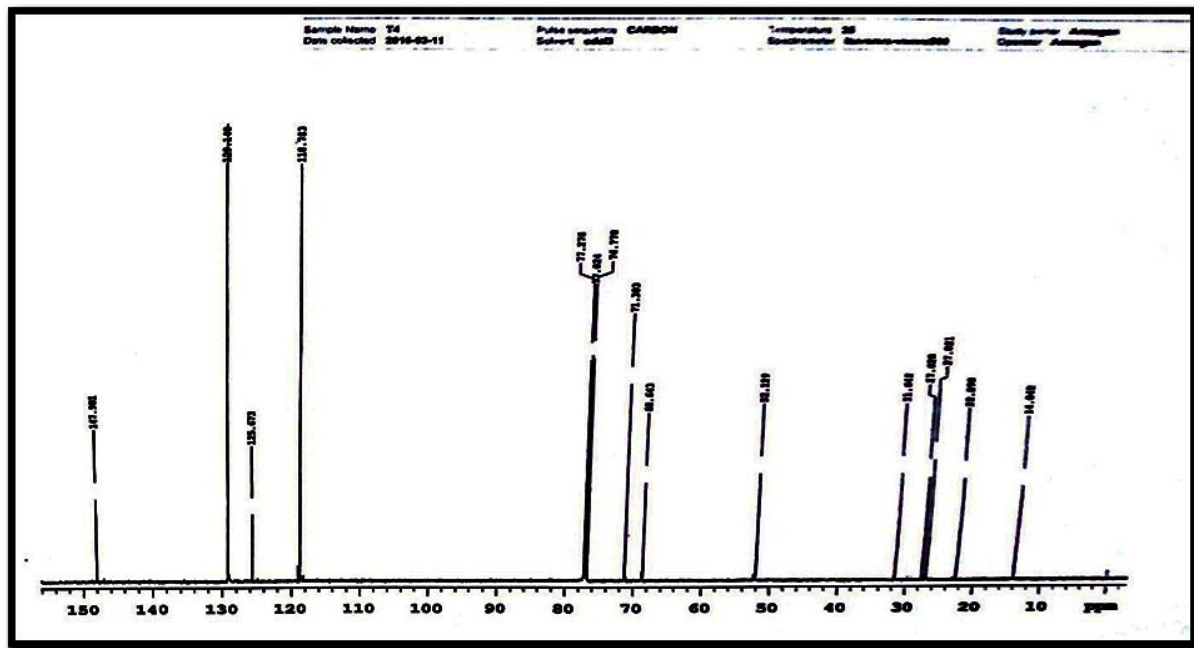


Figure.69 : spectre RMN¹³ C du RMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

L'analyse par RMN¹³ C de ce composé donne des spectres suivants :

- Les pics apparaissent dans la région $\delta = 14.04$ et 52.12 ppm dues à la résonance des carbones de groupe alkyle (hexyl)
- Les deux pics à $\delta = 68.64$ et 71.30 ppm dues à la résonance de 3 carbones d'un d'un cycle triazacyclohexane (Alkyle -N-CH₂-N-Aryle) et (Ar-N-CH₂-N-Ar)
- Les pics apparaissent à $\delta = 118.78$ et 129.14 ppm dues à la résonance d'un (CH,Ar)
- Un pic à $\delta = 125.67$ ppm correspond à la résonance magnétique d'un : C_{Ar}-Cl
- Un autre pic à $\delta = 147.98$ ppm correspond à la résonance d'un : C_{Ar}-N

III.3.2.7.d : Interprétation de spectre UV-visible du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

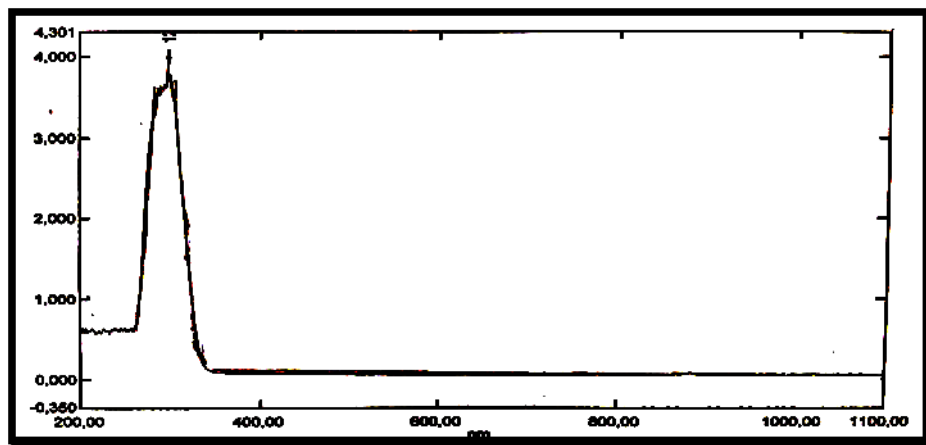


Figure. 70 : spectre UV-visible du RMN¹H du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Le spectre **UV-visible** de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=298 \text{ nm}$, $A=3.913$) correspondant à la transition $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$

III.4. Etude cristallographique du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane :

Les monocristaux du composé ont été obtenus par la réaction de condensation d'un 20 mmole d'un 4 chloroaniline et 10mmole d'un hexylamine avec la fomaline. Ces cristaux sous forme des aiguilles sont stables à l'air libre et présentent une couleur blanche. Dans ces conditions, 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- triazacyclohexane cristallise dans le système monoclinique et un groupe d'espace C_2/c . (La synthèse est présentée dans Le schéma 14)

III.4.1. Enregistrement des intensités :

On sélectionne un bon cristal à partir des cristaux isolés puis on le colle sur une plume, en suite l'ensemble est monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur le diffractomètre. Les données cristallographiques, conditions et résultats d'affinement sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau. 10 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

Données cristallographiques et physiques	
Formule chimique	$\text{C}_{21} \text{H}_{28} \text{Cl}_2 \text{N}_3 \text{O}_{0.5}$
Masse molaire (g /mol)	401.36
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C_2/c
a(Å)	32.4897(14)
b(Å)	5.5397(3)
c(Å)	27.7845(13)
β (°)	122.148(5)
V(Å ³)	4234.0(4)
Z	8
dcal (g /cm ³)	1.259
Radiation	Mo $K\alpha$
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	0.319
Température (K)	296(2)
Forme	Des aiguilles
Couleur	Blanches
Condition d'enregistrement des densités diffractées	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites en θ (°)	2.81-27.5

Limites h, k, l	$h = -42 \rightarrow 42$ $k = -7 \rightarrow 7$ $l = -36 \rightarrow 35$
Réflexions mesurées	33503
Réflexions indépendantes	4851
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	2249
R int	0.0743
Conditions pour les affinements structuraux limites	
R	0.0557
RW	0.1071
GOF	0.993
$\Delta\rho_{\max}$	$0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\min}$	$-0.217 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

III.4.2 : Résolution et affinement de la structure

La structure de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX[41] à l'aide du programme SIR2002 [48] grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (O, Cl, N, C). Tous les atomes d'hydrogènes liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et ceux des groupements méthyle et méthylène ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å (aromatique), C-H = 0.96 (méthyle), C-H = 0.96 (méthylène), alors que l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote (N1), a été placé et affiné isotropiquement et la distance N-H fixé à 0.86 Å et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{N})$. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier et affinés en utilisant des contraintes sur les distances (O-H = 0.82 Å, H...H = 1.35 Å, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$). L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide de SHELXL97 [42]. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de fiabilité suivants : $R = 0.0557$ et $R_w = 0.1071$ avec un GOF de 0.993. A ce stade d'affinement la densité résiduelle la plus importante a été trouvée dans le fourrier différence résiduelle ($\Delta\rho_{\max} = 0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés dans les tableaux de l'annexe.

II.4.3 : Description de la structure

La (**Figure 71**), qui représente l'unité asymétrique, montre que l'analyse conformationnelle de 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane par diffraction des rayons X donne une conformation chaise de cycle triazacyclohexane avec l'orientation di-axiale des deux groupements 4-chlorophenyl et l'hexyl et équatoriale du 2^{ème} groupe 4-chlorophenyl

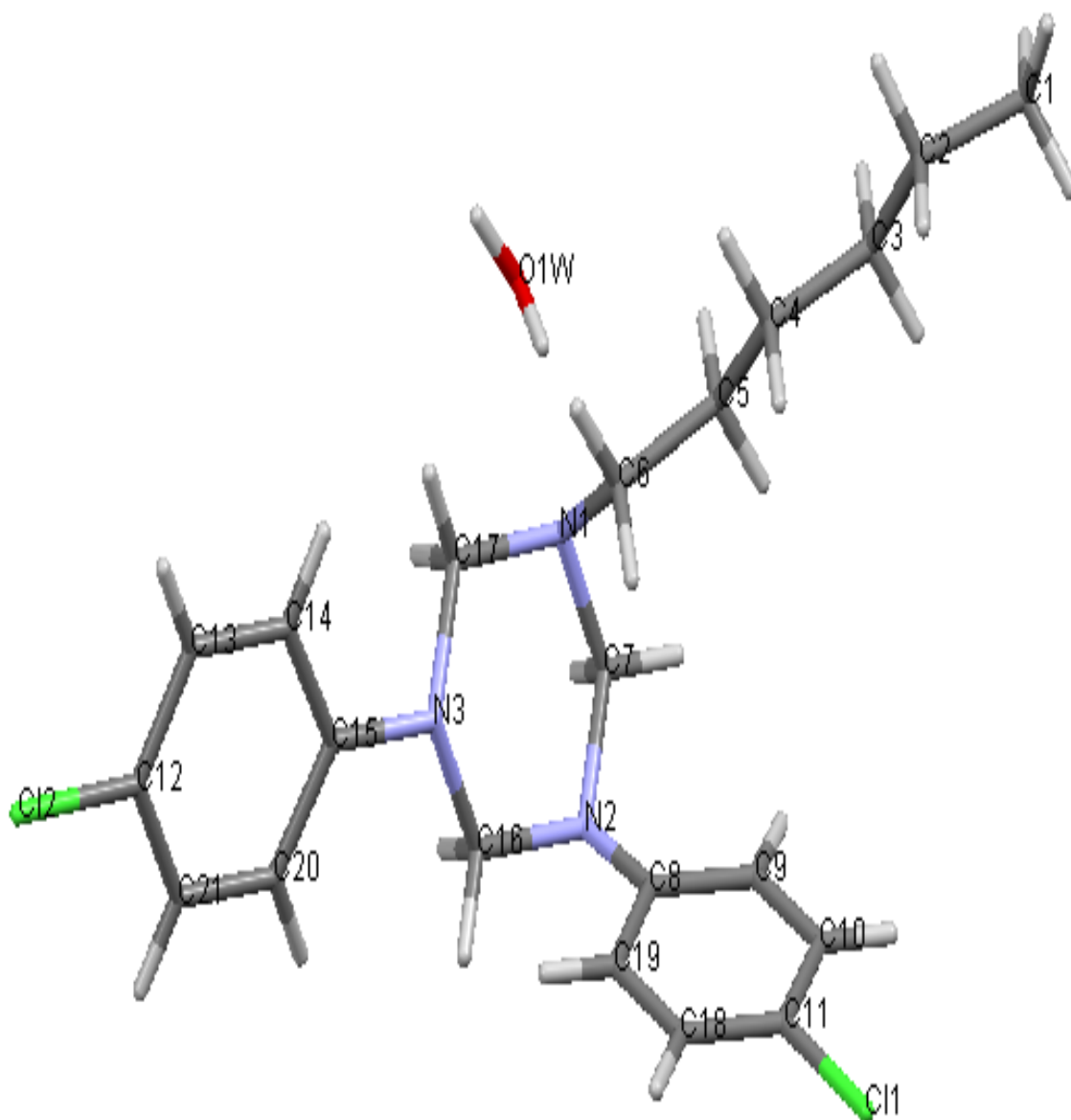


Figure. 71 : l'unité asymétrique de 3, 5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

On peut décrire la structure de ce composé comme des couches alternées et entre ces couches se trouve les molécules d'eau, et chaque couche coupe l'axe a sur le point 1/4 et 3/4.

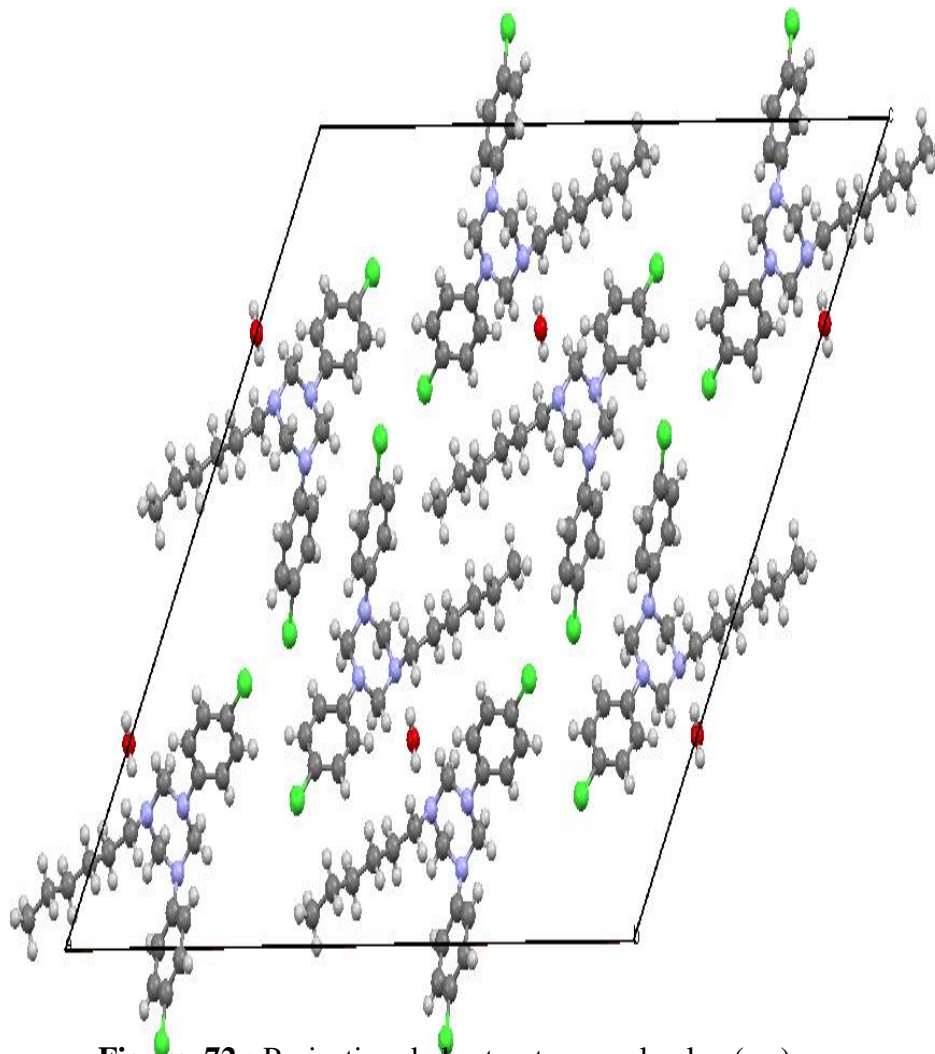


Figure. 72 : Projection de la structure sur le plan (a,c).

III.4.4 : Etude des Liaisons hydrogène

La cohésion des molécules dans La structure 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5-triazacyclohexaneest assurée par une liaison hydrogène du type O-H...N.

Tableau. 11 : Les liaisons hydrogène dans le composé de 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- TAC générés par PLATON.

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1W—H1W...N1 ⁱ	0.85(3)	2.13(3)	2.960(3)	164(4)

Code de symétrie :

(i) -x, y,3/2-z.

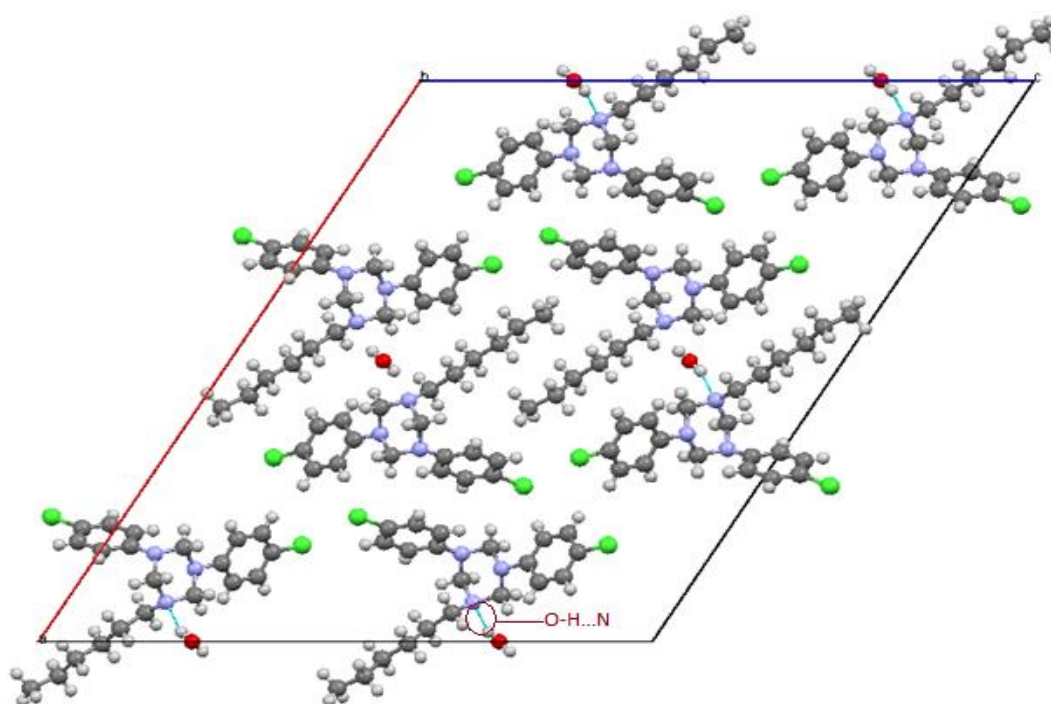


Figure.73 : Liaisons hydrogènes dans le composé 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

III.5. Interprétation des résultats d'un essai de la préparation d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

III.5.1 : Interprétation des résultats spectraux du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

III.5.1.a Interprétation de spectre IR du 1,3,5-tris(2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

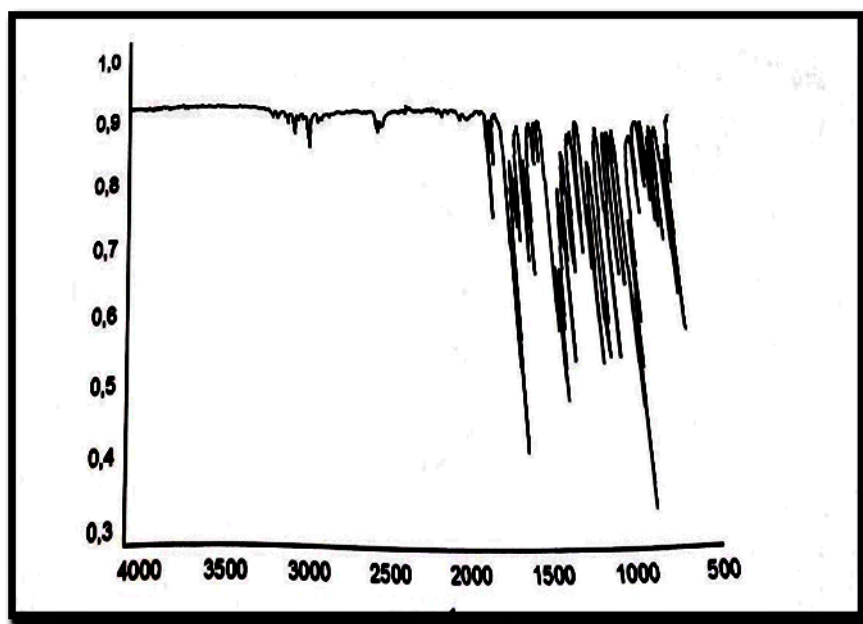


Figure. 74 : spectre IR du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Le spectre **IR** de du 1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5-triazinane révèle les bandes suivantes :

- Les C-H d'aryle apparaissent dans la zone **3100-3000 cm⁻¹**
- A **1611 cm⁻¹** : une bande fine d'intensité moyenne due à la vibration d'élongation de la liaison doublet C = C du système aromatique.
- A **1201- cm⁻¹** : bande fine d'intensité moyenne caractérise la liaison C-F.
- A **1216 cm⁻¹** : une bande fine d'intensité forte due a la vibration d'élongation de la liaison C-N.

D'après la référence [13], L'analyse par **RMN H¹** de ce composé a donné :

- Un singlet à $\delta = 4.92$ ppm d'intensité relative de 6 protons correspond à ¹H du cycle triazacyclohexane Ar-N-CH₂-N-Ar
- Les protons (¹H) de cycle aryle (H, Ar) se trouvent dans l'intervalle 6.89-7.00

III.5.1.b : Interprétation de spectre UV-visible du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

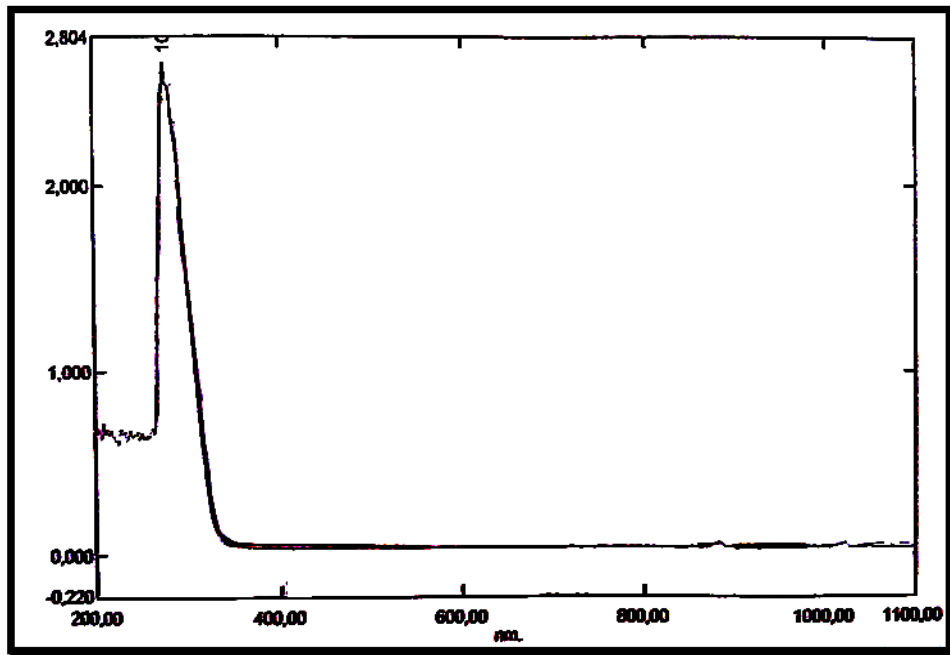


Figure. 75 : spectre UV-visible du 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Le spectre UV-visible de ce composé dans CHCl_3 montre la présence de bande suivante : ($\lambda_{\text{max}}=275 \text{ nm}$, $A=2.146$) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.5.2 : Interprétation des résultats spectraux d'un sel de 1, 3,5-tris (2-fluorophenyl)-1, 3,5triazinane

III.5.2.a : Interprétation de spectre IR d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane

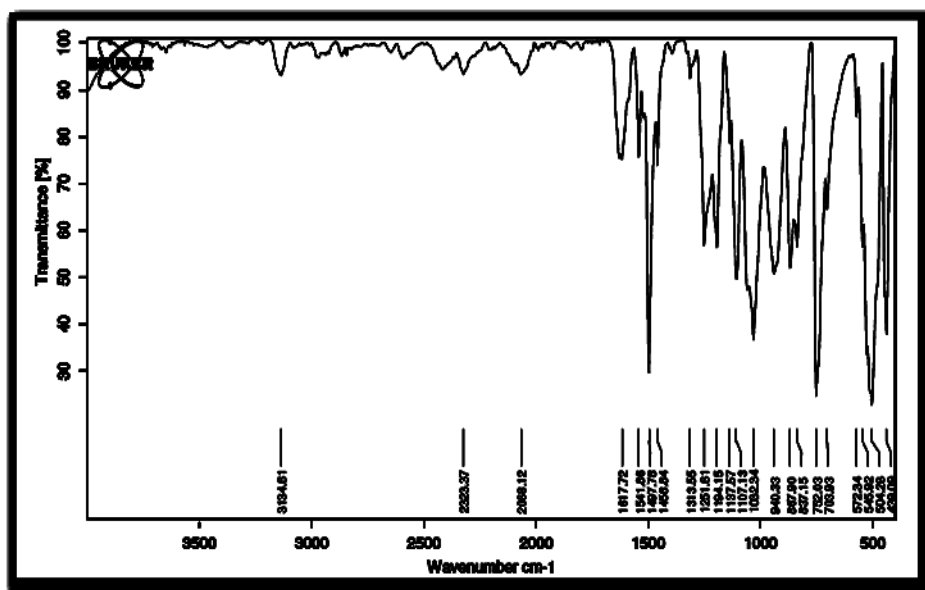


Figure. 76 : spectre IR d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane.

Le spectre **IR** de ce composé présente les bandes d'absorptions suivantes

- C-H d'aryle apparaisse dans la zone $3100-3000\text{cm}^{-1}$
- Entre $1251-1194\text{ cm}^{-1}$: une bande fine due à la vibration d'élongation de liaison C-F
- A 1437 cm^{-1} : une bandes fines d'intensité très forte due à la vibration d'élongation de la liaison C=C
- 1251 : une bande fine d'intensité moyenne due à la vibration d'élongation de la liaison C-N.
- La bande qui se trouve à 2323 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de la liaison NH^+

III.5.2.b : Interprétation de spectre RMN ^1H d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

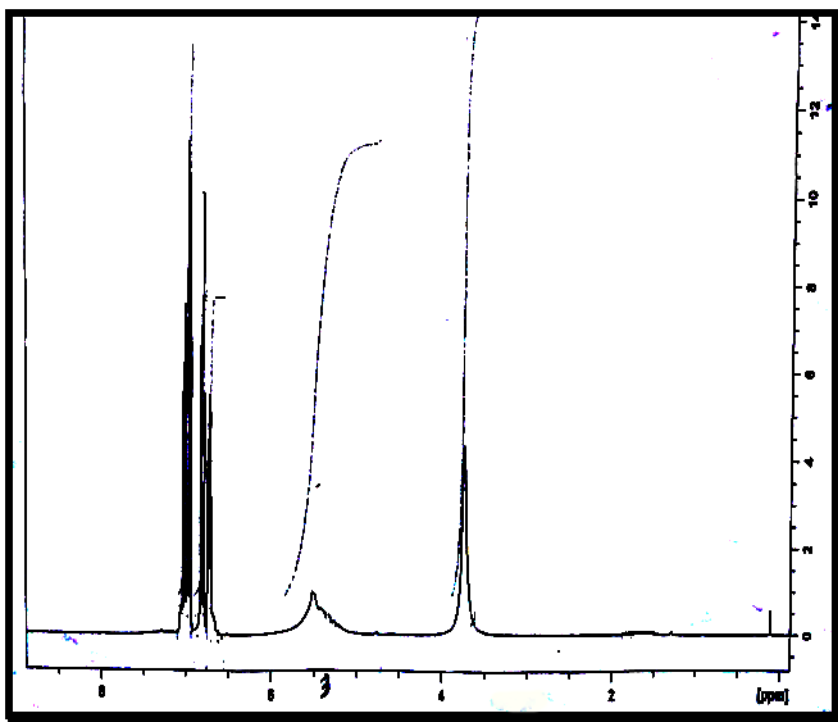


Figure. 77 : spectre RMN ^1H d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

L'analyse par RMN ^1H de ce composé donne :

- Un signal sous forme d'une bande à $\delta=3.37\text{ ppm}$ d'intensité relative de 6 proton correspond à ^1H du cycle triazacyclohexane
- Des signaux entre $\delta = 5.42$ et 5.52 ppm sous forme d'une bande faible large correspond à la résonance des protons N-H et O-H
- Les protons (^1H) de cycle aryle (H, Ar) se trouvent dans l'intervalle $6.69-6.94\text{ ppm}$

III.5.2.c : Interprétation de spectre RMN ^{13}C d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane

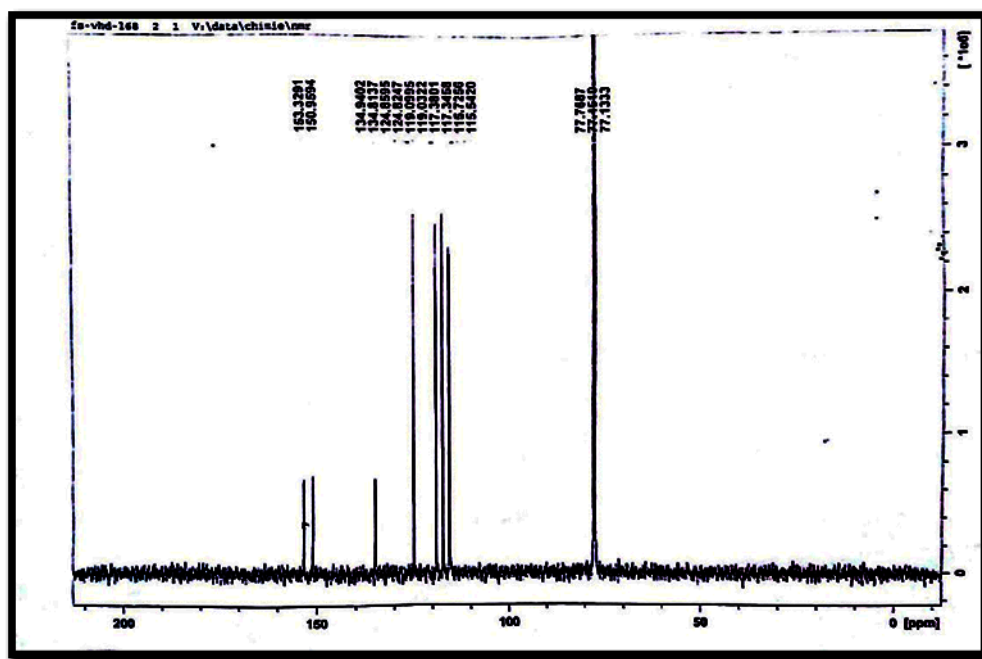


Figure. 78 : spectre RMN ^{13}C d'un sel de 1,3,5-tris (2-fluorophenyl)-1,3,5triazinane

L'analyse par RMN ^{13}C de ce composé donne :

- un pic à $\delta = 77.45$ due à la résonance de trois carbones d'un cycle triazacyclohexane
- Les pics apparaissent entre $\delta = 115.54$ et 150.95 ppm dues à la résonance des atomes de carbone des trois cycles aryle (C,Ar).

Résultats :

- 1) l'apparition d'une bande à 2323 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de la liaison NH^+ sur le spectre IR et des signaux entre $\delta = 5.42$ et 5.52 ppm sous forme d'une **bande faible large** correspond à la résonance des protons N-H et O-H sur le spectre ^1H RMN ,
- 2) La mesure du point de fusion montre **un changement** entre les deux points de fusion mesurés avant et après le traitement d'un 1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5triazinane Par l'acide fort dilué
- 3) Le changement de la **couleur (orange)** d'un produit résulte après le traitement par l'acide fort dilué

Ces résultats confirment l'apparition d'un autre composé après le traitement d'un 1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5triazinane par H_3PO_4 dilué (sel d'un 1.3.5-tris (2-fluorophenyl)-1.3.5triazinane).

III.6 : Interprétation des résultats de l'activité antibactérienne:

Pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne de nos composés, nous les avons testés sur plusieurs cibles, car chacune d'elles possèdent des structures cellulaires et un métabolisme particulier.

La sensibilité des souches aux différents composés a été classée selon le diamètre de la zone d'inhibition comme suit [49].

- Diamètre inférieur à 8 mm : non sensible
- Diamètre de 9 à 14 mm : sensible ;
- Diamètre de 15 à 19 mm : très sensible ;
- Diamètre plus de 20 mm : extrêmement sensible

Les résultats révèlent des réponses variables en fonction de la souche et de la concentration du composé testé.

III.6.1 : Résultats de l'activité antibactérienne de la gentamicine (antibiotique)

Tableau 12 : Activité antibactérienne de la gentamicine (antibiotique) exprimée en diamètre de la zone d'inhibition en mm dans le test de sensibilité du disque.

Les souches microbiennes	zone d'inhibition de la Gentamicine (mm)
<i>E. coli</i>	30.5
<i>S. aureus</i>	24.5
Résistant <i>S. aureus</i>	28
<i>P. aeruginosa</i>	26.5

III.6.2 : Résultats de l'activité antibactérienne des produits étudiés :

III.6.2.1 : Les résultats de l'activité antibactérienne du 1,3-bis(2-bromophényl)-5-isopropyl-1,3,5-triazinane

Tableau 13 : Activité antibactérienne du 1,3-bis (2-bromophényl) -5-isopropyl-1,3,5-Triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	/	/	/	/	/
<i>S. aureus</i>	/	/	9(mm)	10(mm)	12(mm)
<i>S. aureus</i>	/	8(mm)	9(mm)	10(mm)	10(mm)

Selon l'échelle de Ponce et *al* (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 13** ont montré que *E. coli* est non sensible envers le 1,3-bis (2-bromophényl) -5-isopropyl-1,3,5-Triazacyclohexane alors que *P. aeruginosa* et *S. aureus* sont sensibles envers ce composé

III.6.2.2 : Résultats de l'activité antibactérienne d'un mélange 1,3bis(2-ethylhexyl)-5-(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane/1-(2-ethylhexyl)-3,5bis(4-iodophenyl)1,3,5-triazinane

Tableau.14 : Activité antibactérienne de ce mélange exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	24(mm)	22(mm)	20(mm)	20(mm)	24(mm)
Résistant <i>S. aureus</i>	24(mm)	22(mm)	23(mm)	23(mm)	20(mm)
<i>S. aureus</i>	10(mm)	08(mm)	09(mm)	12(mm)	19(mm)

Selon l'échelle de Ponce et *al* (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 14** ont montré que *S. aureus* est très sensible envers ce mélange alors que *E. coli* et Resistent *S. aureus* sont extrêmement sensible envers ce mélange

III.6.2.3 : Les résultats de l'activité antibactérienne du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1-hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane :

Tableau. 15 : Activité antibactérienne du 3, 5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	/	/	8(mm)	10(mm)	12(mm)
<i>P. aeruginosa</i>	/	/	/	/	/
<i>S. aureus</i>	13(mm)	15(mm)	10(mm)	12(mm)	12(mm)

Selon l'échelle de Ponce et *al* (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 15** ont montré que Staphylococcus aureus et E.coli sont sensibles envers 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane alors que Pseudomonas aeruginosa est non sensible envers ce produit.

III.6.2.4 : Les résultats de l'activité antibactérienne du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane.

Tableau. 16 : Activité antibactérienne du 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane Exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	/	/	/	/	/
<i>P. aeruginosa</i>	8(mm)	9.5(mm)	8.5(mm)	10(mm)	9.5(mm)
<i>S. aureus</i>	/	/	/	10(mm)	12(mm)

Selon l'échelle de Ponce et al (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 16** ont montré que *E. coli* nom sensible envers 1,3-bis (2-fluorophenyl)-5-octyl-1,3,5-triazinane alors que *P. aeruginosa* et *S. aureus* sont sensibles envers ce produit

III.6.2.5 : Les résultats de l'activité antibactérienne du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane

Tableau. 17 : Activité antibactérienne du 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	/	/	/	/	10.5(mm)
<i>P. aeruginosa</i>	/	/	/	/	6(mm)
<i>S. aureus</i>	/	/	/	/	10(mm)

Selon l'échelle de Ponce et al (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 17** ont montré que à 1000 mg/ml *E. coli* et *S. aureus* sont sensibles envers 1-cyclohexyl-3,5-bis (2-fluorophenyl)-1,3,5-triazinane, alors que *P. aeruginosa* est nom sensible envers ce produit

III.6.2.6: Les résultats de l'activité antibactérienne du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane

Tableau. 18: Activité antibactérienne du 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane exprimée en mm de diamètre de la zone d'inhibition dans le test de sensibilité du disque.

Les souches bactériennes étudiées	Concentrations (mg/ml) et zones d'inhibition des produits étudiés (mm)				
	100(mg/ml)	250(mg/ml)	500(mg/ml)	750(mg/ml)	1000(mg/ml)
<i>E. coli</i>	/	/	/	/	/
<i>P. aeruginosa</i>	/	/	/	7(mm)	10(mm)
<i>S. aureus</i>	/	/	7(mm)	9(mm)	11(mm)

Selon l'échelle de Ponce et al (2003) : Les résultats présentés dans le **tableau 18** ont montré que *P. aeruginosa* et *S. aureus* sont sensibles envers 1,3-di (4-Chlorophényl)-5-propyl-1, 3,5- triazacyclohexane , alors que *E. coli* est non sensible envers ce produit.

Conclusion

En conclusion, nous pouvons résumer les résultats de nos travaux dans les points suivants :

- ✓ Ce travail de recherche effectué au niveau de laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux et les laboratoires pédagogiques à l'université de L'arbi Ben M'hidi.
- ✓ Notre étude est basée sur la synthèse des nouveaux composés triazacyclohexanes symétriques et asymétriques.
- ✓ La synthèse de ces composés est réalisée par la réaction de condensation simple entre les amines primaires (aryles ou alkyles) et la formoline dans des conditions bien déterminées
- ✓ Les triazacyclohexanes asymétriques ont été synthétisés à partir d'un mélange d'arylamine et d'alkylamine dans un rapport stœchiométrique (2:1) avec le formaldéhyde dans des conditions particulières.
- ✓ Les triazacyclohexanes symétriques et asymétriques résultant sont des solides ou des liquides.
- ✓ Les solides résultant au cours de la réaction sont recristallisés par l'utilisation des différents solvants apolaire pour donner des cristaux
- ✓ Les cristaux résultant généralement après la recristallisation sont sous forme des aiguilles ou des plaquettes
- ✓ Le traitement de ces composés par les acides forts dilués tels que (H_3PO_4) dans des conditions bien déterminées peut donner les sels des triazacyclohexanes qui peuvent être utilisés comme des collecteurs spécifiques pour la flottation
- ✓ La caractérisation de ces composés est réalisée par les différentes méthodes d'analyses spectrales : spectroscopie IR, RMN, UV et les analyses élémentaires ainsi que la diffraction des RX
- ✓ La résolution des RX montre que ce type de composés adopte généralement une conformation chaise avec l'orientation di-axiales équatoriales à cause de l'effet stérique électronique des doublets libres portés par les atomes d'azote en position 1, 3, 5.
- ✓ Les hexahydrotriazines révèlent une activité élevée contre les souches de microorganismes car elles contiennent un groupe C-N et des atomes d'halogène.

Références

- [1] : Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. De Jongh, Carl R. Johnson, Norman A. Lebel, Calvin L. Stevens, chimie organique VII : réactions, p591, 1983
- [2] : B. Coste, B. Daniel, Y. Dugenet, Introduction à la chimie organique, p 247,259, 1986.
- [3] : Zimin A. V., Nazarov Yu.P., Yurlova N.A, The flotation operational development of magnetite concentrates and ecological aspects of its influence on the environment, Russia, 2013
- [4]: K. Peter C. Vollhardt. Neil E. Schore, traité de chimie organique, p 923, 925, 926. 2004
- [5] P. Arnaud, cour de chimie organique, p 318, 319, 324,325, 1990
- [6] H. Conia, Introduction à la chimie organique p 367,368, 1987.]
- [7] : Lefrada, L. ; Bouchemma, A. ; Bouhenguel, M. ; Ferhati, A. ; Chebbah, M. Eur. J. Chem. 2012, 3(4), 404-405.
- [8] : Malki, S. ; Lefrada, L. ; Bouchemma, A. ; Bouhenguel, M. ; Chebbah, M. ; Sid, A. (2016) Eur. J. Chem. 7, 137-138.
- [9] : I. Lefrada, synthèse et étude conformationnelle de nouveaux composés triazacyclohexanes
Thèse de Doctorat, Oum el Bouaghi, 23/07/ 2015
- [10] : S. Latreche, Synthèses et analyses conformationnelles des Triazacyclohexanes, Thèse de Magister, Oum el Bouaghi, 2003. 18
- [11] : M. Chebbah, A. Messai, D. Bilge, A. Bouchemma, C. Parlak, J. Mol. Struct. 1129 (2017) 152-159.
- [12] : S. Latreche, Synthèse, Structure et Réactivité des Complexes Triazacyclohexanes, Thèse de Doctorat, Constantine, 2011. 04.12
- [13] : A. Bouchemma, P. H. McCabe, G. A. Sim, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 26 (1989) 583-587
- [14] : A. Ferhati, A. Bouchemma, M. Bouhenguel, L. Lefrada, A. Sid, Eur. J. Chem. 8 (2017) 18-19
- [15] : Chebbah, M.; Bouchemma, A.; Bouacida, S.; Lefrada, L.; Bouhenguel, M. Acta Crystallogr. E 2007, 69(6), o976-o976.
- [16]: Poething, A.; Ahrens, S.; Strassner, T. Acta Crystallogr. E 2007, 63(5), o2398-o2399.
- [17] : Lefrada, L. ; Bouchemma, A. ; Bouacida, S. ; Claiser, N. & Souhassou, M, Acta Crystallogr. E, 2014, 70, 01061

- [18] : Malki, S.; Lefrada, L.; Mazouz, W, Duparcc .V.H ,Schaper. F Bouchemma, Hadjem.M and A.; Bouhenguel, J.New Technol.Mater , 2017, 113-116
- [19] :S.latreche.,A.bouchemma et al 3.5-bis(4-fluorophenyl)-1-propyl-1,3,5trazacyclohexane ,Acta Crystallogr.E, ,206,o4674-o7675
- [20] : Lefrada. L, Köhn.R. , Malki.S, Mazouz.W ,Bouchemma.B and Hadjem.M .Eur. J. Chem.2017 ,8 (1), 82-84
- [21]: L. Lefrada, K. Randolf, S. Malki, W. Mazouz, A. Bouchemma, M. Hadjem, AJNP. 5:2 2017, 463-468
- [22] :H. Lamraoui, A. Messai, D. Bilge, M. Bilge, A. Bouchemma, C. parlak, J. Mol. Struc. 1138 (2017) 64-70
- [23] : J. Clayden, N.Greeves, S.Warren, P.Wothers, Chimie Organique, 2003, p 456-463
- [24] :for a review of cyclohexane and monosubstituted cyclohexane stereodynamics, see: bushweller , C.H. in conformational beha vior of six-membered rings. Analysis, dynamics, and stereoelectronic effects; juaristi , E., Ed; VCH publisher: new York, 1995. See also:wibreg, K.B.; Hammer, J.D.; castejon, H.; Bailey, W.F.; Deleon, E.L.; jarret, R.M.J.Org.Chem.1999, 64,2085
- [25] :T.A.Crabb and A.R.Katritzky, Adv. Heterocycle.chim.36 (1984) 3
- [26]: A.J.Kirby, the anomeric effect and related stereoelectronic effects at oxygen, springer verlage, berlin, 1983; P.deslongchamps, stereoelectronic effects in organic chemistry, Wiley, New York, 1983; p.Aped , Y.Apeloig, A.Ellencweig, B.Fuchs, I.Goldberg, M.Karin, and E.tartakovsky, J.Am.Chem.Soc.,1987,109,1485;A.cossé-Barbi and J-E.Dubois, ibid., p.1503
- [27]: F.G.Ridell, the conformational analysis of heterocyclic compounds, academic press, London, 1980; T.A.crabb and A.R. katritzky , Adv.heterocycl.chem.1984,36,1
- [28] :R.A.Y.Jones, A.R.katritzky and M.Sanarey, j.Chem.Soc. B, 1970, 135; R.P.Duke, R.A.Y.jones, A.R. katritzky, R.Scattergood, and F.G.Riddell, J.Chem.Soc. Perkin Trans.2, 1973,2109.
- [29] : Bushweller, C.H.; Lourandos, M.Z.; Brunelle, J.A.J.Am. Chem.Soc.1974, 96,1591
- [30]: G.A.Sim, j.Chem.Soc. ; Chem. Commun, 1987, 1118
- [31]: C. Wellington and Tollens, T. Chem. Ber., 18 (1885) 3298–3311.

- [32]: A.G. Giumanini, G. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor and P. Traldi, *J. Prakt. Chem.*, 1985, 327,739
- [33]: N.L. Allinger and M.T. Tribble, *Tetrahedron Lett.* 1971,35,3259
- [34]: D. Adam, P. H. McCabe, G. A. Sim. et A. Bouchemma, *Acta Cryst.*, C49 (1993) 837–841
- [35]: A. Khalaj, M. Nakhjiri, A. S. Negahbani, M. Samadzadeh, L. Firoozpour, S. Rajabalian, N. Samadi, M. A. Faramarzi, N. A. Dibpour, A. Shafiee, A. Foroumadi, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 65-70
- [36]: J. S. Pinkner, H. Remaut, F. Buelens, E. Miller, V. Aberg, N. Pemberton, M. Hedenstrom, A. Larsson, P. Seed, G. Waksman, S. J. Hultgren, F. Almqvist, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 17897-17900
- [37]: V. G. Meka, S. K. Pillai, G. Sakoulas, C. Wennersten, L. Venkataraman, P. C. DeGirolami, G. M. Eliopoulos, R. C. Moellering, H. S. Gold, *J. Infect. Dis. Drug. Targets.* 190 (2004) 311-317
- [38]: YAKHLEF Ghania, Étude de l'activité biologique des extraits de feuilles de thymus vulgaris L. et laurus nobilis L, thèse de magister, université de batna 2009/2010
- [39]: boulekebz nadia, chimie organique expérimentale, recueil de travaux pratique, 3-34, office des publication universitaires :09-2010, alger
- [40]: khadri Amina, interactions interatomique dans des composés hybrides à base de 4-DMAP : synthèses, caractérisation structurale, étude des liaisons et application , thèse de magister université d' oum el bouaghi , 2017/2018
- [41]: L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837^e-838^e
- [42]: Sheldrick, G.M.(2015). *Acta Cryst.* C71,3-8
- [43]: spek, A., single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* 36(1), 2003,7-13
- [44]: burno. I.J., et al , crystal structures . *acta crystallographica section B*, 2002.58,389-397.
- [45]: F. Rouessac, A. Rouessac, méthode et techniques instrumentales modernes, préface de guy ourisson, 144-145-176 ,1997
- [46]: J. Graymore, *J. am. Chem. Soc.*, (1931) 1490-1494

- [47] : Titora A.M.,Cabrini et Viviani M.A.1979. Sensibilité in vitro des levures à cinq antibiotiques. Comparaison de deux méthodes C.M.I en gélose et méthode des disques.bull.Soc.fr, Myc.Méd.8 :69-74
- [48] :Bural M.C. , Caliandro.R., Carrozzini, B. Cascarano, G.L., Cuocci, C., Giacobazzo, C. , Mallamo, M.,Mazzone,A and Polidor,G. (2015)J.Appl.Cryst,48306-309
- [49] : Ponce A.G.,R.Fritz,C.Del valle, S.I Roura,2003. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic swiss chard. LWT-food science and thechnology, 36:679-684
- [50]:P.J.Wilson, A.J.Balake,P.montfoud and M.Schoder, J.orgenomet.Chem.,71(2000)600
- [51]: Simler, T.,Braunstein,P.and Danopoulos,A.A.(2016).Chromium(II) pincer complexes with dearomatized PNP and PNC ligands: a comparative study of their catalytic ethylene oligomerization activity. Organometallics, 35(24), 4044-4049.
- [52]: S. K. Shukla¹, A. K.Singh, M. A. Quraishi, Triazines: Efficient Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3371 - 3389
- [53]: AlexanderG.N.Coxon.R.D.Kohn.ACS Catal., 2016, 6(5), 3008-3016.

Annexe

Annexe

Tableau 1 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Atome	X	Y	Z	U_{iso}*/U_{eq}
Cl1	0.22270 (3)	-0.13833(16)	1.11758 (3)	0.0812 (3)
Cl2	0.17198 (3)	-0.39595(19)	0.67843(4)	0.0894(3)
O1	0	0.7655(6)	0.75	0.0577 (8)
N1	0.06995(7)	0.4196 (4)	0.83591 (9)	0.0478 (6)
N2	0.15667 (7)	0.4377 (4)	0.90841 (9)	0.0467 (6)
N3	0.12979 (7)	0.1896 (4)	0.82627 (8)	0.0420 (5)
C1	-0.08284 (15)	0.2342 (9)	0.96126 (19)	0.1243 (16)
C2	-0.06105 (16)	0.1265 (9)	0.9301 (2)	0.1231 (16)
C3	-0.03072 (14)	0.2868 (7)	0.92093 (16)	0.0922 (12)
C4	-0.00438 (12)	0.1793 (7)	0.89486 (15)	0.0819 (11)
C5	0.02316 (13)	0.3504 (6)	0.88163 (15)	0.0758 (10)
C6	0.05112 (9)	0.2374 (5)	0.85812 (11)	0.0513 (7)
C7	0.11023 (10)	0.5647 (5)	0.87944 (12)	0.0525 (7)
C8	0.16999(9)	0.2907 (5)	0.95625 (11)	0.0433 (7)
C9	0.16281 (10)	0.3720 (5)	0.99852 (12)	0.0544 (7)
C10	0.17822 (11)	0.2408 (6)	1.04724 (12)	0.0603 (8)
C11	0.20183(10)	0.0247(5)	1.05526(12)	0.0521(7)
C12	0.15924(11)	-0.2128(6)	0.71989(11)	0.0545 (8)
C13	0.11586 (10)	-0.2359 (5)	0.71637 (12)	0.0573 (8)
C14	0.10645 (9)	-0.0986 (5)	0.75050 (11)	0.0504 (7)
C15	0.13989 (9)	0.0658 (5)	0.78926 (10)	0.0399 (6)
C16	0.16778 (10)	0.3558 (5)	0.86733 (11)	0.0501 (7)
C17	0.08244 (9)	0.3187 (5)	0.79706 (11)	0.0501 (7)
C18	0.20930 (10)	-0.0586 (5)	1.01433 (13)	0.0564 (8)
C19	0.19329 (9)	0.0693 (5)	0.96509 (12)	0.0504 (7)
C20	0.18304 (10)	0.0920 (6)	0.79047 (12)	0.0590 (8)
C21	0.19248 (11)	-0.0481 (6)	0.75625 (13)	0.0649 (9)

Annexe

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cl1	0.0824 (6)	0.0829 (6)	0.0617 (5)	0.0159 (5)	0.0271 (5)	-0.0088 (5)
Cl2	0.0930 (7)	0.1189 (8)	0.0770 (6)	-0.0146 (6)	0.0592 (6)	0.0122 (6)
O1W	0.0416(18)	0.0513(19)	0.065(2)	0	0.0178(16)	0
N1	0.0399(13)	0.0511(14)	0.0462(13)	-0.0005(11)	0.0186(11)	0.0074(11)
N2	0.0426(14)	0.0478(13)	0.0456(13)	-0.0022(12)	0.0207(11)	-0.0023(11)
N3	0.0323(12)	0.0489(13)	0.0407(12)	-0.0018(11)	0.0168(10)	-0.0005(10)
C1	0.102(3)	0.174(5)	0.130(4)	0.006(3)	0.084(3)	-0.001(3)
C2	0.105(3)	0.151(4)	0.142(4)	-0.022(3)	0.085(3)	-0.031(3)
C3	0.085(3)	0.116(3)	0.098(3)	0.019(2)	0.063(2)	0.013(2)
C4	0.070(2)	0.104(3)	0.081(2)	-0.015(2)	0.047(2)	-0.016(2)
C5	0.079(2)	0.081(2)	0.083(2)	0.002(2)	0.055(2)	0.0101(19)
C6	0.0412(16)	0.0551(17)	0.0529(17)	-0.0067(15)	0.0218(14)	0.0004(14)
C7	0.0532(18)	0.0413(16)	0.0564(18)	0.0007(14)	0.0247(15)	0.0062(14)
C8	0.0332(15)	0.0445(16)	0.0459(16)	-0.0094(14)	0.0168(13)	-0.0090(12)
C9	0.0639(19)	0.0466(17)	0.0535(18)	-0.0062(15)	0.0318(16)	0.0026(14)
C10	0.068(2)	0.063(2)	0.0526(19)	-0.0114(17)	0.0346(17)	-0.0082(17)
C11	0.0398(16)	0.0554(19)	0.0489(17)	0.0030(15)	0.0154(14)	-0.0071(14)
C12	0.0550(19)	0.071(2)	0.0450(17)	0.0024(16)	0.0315(16)	0.0079(16)
C13	0.0560(19)	0.066(2)	0.0513(18)	-0.0116(16)	0.0295(16)	-0.0083(16)
C14	0.0398(16)	0.0627(19)	0.0529(17)	-0.0043(15)	0.0275(14)	-0.0040(14)
C15	0.0344(15)	0.0461(15)	0.0382(14)	0.0047(13)	0.0186(13)	0.0013(12)
C16	0.0415(16)	0.0567(17)	0.0488(16)	0.0002(15)	0.0219(14)	-0.0052(14)
C17	0.0412(16)	0.0556(18)	0.0453(16)	0.0016(14)	0.0174(13)	0.0073(13)
C18	0.0450(17)	0.0527(18)	0.066(2)	0.0031(17)	0.0256(16)	0.0061(14)
C19	0.0456(17)	0.0509(17)	0.0551(18)	-0.0039(15)	0.0270(15)	0.0035(14)
C20	0.0441(17)	0.076(2)	0.0575(19)	-0.0110(17)	0.0277(15)	-0.0097(15)
C21	0.0460(18)	0.093(2)	0.064(2)	-0.0023(19)	0.0353(17)	-0.0019(18)

Annexe

Tableau 3 : distances des liaisons (Å) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane

Liaisons	Distances (Å)
C11- C11	1.739(3)
C12 -C12	1.742(3)
N1- C17	1.452(3)
N1 -C7	1.462(3)
N1- C6	1.475(3)
N2- C8	1.416(3)
N2- C16	1.441(3)
N2- C7	1.459(3)
N3- C15	1.412(3)
N3- C16	1.475(3)
N3 -C17	1.486(3)
C1 -C2	1.502(5)
C2- C3	1.447(5)
C3- C4	1.507(4)
C4 -C5	1.478(4)
C5- C6	1.509(4)
C8- C9	1.389(4)
C8 -C19	1.392(4)
C9- C10	1.375(4)
C10 -C11	1.374(4)
C11- C18	1.363(4)
C12 -C21	1.363(4)
C12 -C13	1.366(4)
C13- C14	1.371(4)
C14- C15	1.388(3)
C15 -C20	1.392(3)
C18- C19	1.374(4)
C20 -C21	1.382(4)

Annexe

Tableau 4 : les valeurs des angles (°) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1- hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane :

Angles	Valeurs
C17 -N1- C7	110.2(2)
C17- N1- C6	113.0(2)
C7 -N1- C6	114.7(2)
C8 -N2- C16	118.8(2)
C8- N2- C7	120.3(2)
C16- N2- C7	109.7(2)
C15- N3 -C16	116.3(2)
C15- N3 -C17	114.21(19)
C16 -N3- C17	108.6(2)
C3 -C2 -C1	115.6(4)
C2- C3- C4	117.2(4)
C5- C4- C3	116.1(3)
C4 -C5- C6	115.2(3)
N1 -C6- C5	112.1(2)
N2 -C7- N1	113.5(2)
C9- C8- C19	117.2(3)
C9 -C8- N2	120.1(2)
C19 -C8- N2	122.6(2)
C10- C9- C8	121.6(3)
C11- C10- C9	120.0(3)
C18- C11- C10	119.4(3)
C18 -C11- C11	120.4(2)
C10 -C11- C11	120.1(2)
C21- C12- C13	119.7(3)
C21- C12- C12	120.4(2)
C13- C12- C12	119.8(2)
C12- C13- C14	120.0(3)
C13- C14- C15	122.0(2)
C14 -C15- C20	116.7(2)
C14- C15 -N3	119.6(2)
C20 -C15- N3	123.6(2)
N2 -C16- N3	110.5(2)
N1- C17- N3	113.4(2)
C11- C18- C19	121.0(3)
C18 -C19- C8	120.8(3)
C21- C20- C15	121.0(3)
C12- C21- C20	120.5(3)

Annexe

Tableau 5 : valeurs des angles de torsion (°) au sein du 3,5-bis (4-chlorophenyl) - 1-hexyl-1, 3, 5- Triazacyclohexane :

Angles de torsion	valeurs
C1- C2- C3- C4	174.3(4)
C2- C3- C4- C5	175.2(4)
C3 -C4- C5- C6	177.3(3)
C17- N1- C6- C5	-160.8(2)
C7- N1- C6- C5	71.7(3)
C4 -C5- C6- N1	169.2(3)
C8 -N2- C7- N1	-86.4(3)
C16 -N2- C7 -N1	56.9(3)
C17- N1- C7- N2	-52.0(3)
C6- N1- C7- N2	76.8(3)
C16- N2 -C8- C9	175.6(2)
C7 -N2- C8- C9	-44.4(3)
C16- N2- C8- C19	-0.2(3)
C7- N2- C8- C19	139.9(2)
C19 -C8-- C9 C10	0.3(4)
N2 -C8- C9- C10	-175.7(2)
C8 -C9- C10- C11	0.7(4)
C9- C10- C11- C18	-0.7(4)
C9- C10- C11- C11	178.4(2)
C21- C12 -C13- C14	-1.9(4)
C12- C12- C13 -C14	177.5(2)
C12 -C13- C14- C15	0.0(4)
C13- C14- C15- C20	2.3(4)
C13- C14- C15- N3	-175.4(2)
C16- N3- C15- C14	178.2(2)
C17- N3 -C15- C14	-54.0(3)
C16 -N3- C15- C20	0.7(4)
C17- N3- C15- C20	128.5(3)
C8- N2- C16- N3	83.7(3)
C7- N2 -C16- N3	-60.2(3)
C15- N3- C16- N2	-170.2(2)
C17- N3 -C16- N2	59.3(3)
C7- N1- C17- N3	51.6(3)
C6- N1- C17- N3	-78.2(3)
C15- N3- C17- N1	172.8(2)
C16- N3- C17- N1	-55.6(3)
C10- C11- C18- C19	-0.4(4)
C11- C11- C18 -C19	-179.6(2)
C11- C18- C19- C8	1.5(4)
C9- C8- C19 -C18	-1.4(4)
N2- C8 -C19- C18	174.5(2)
C14 -C15- C20- C21	-2.8(4)
N3- C15- C20 -C21	174.8(3)
C13- C12- C21- C20	1.4(5)
C12- C12 -C21 -C20	-177.9(2)
C15- C20- C21- C12	1.0(5)

Résumé :

Notre étude est basée sur la synthèse de nouveaux composés à base d'amine de type 1, 3,5 tris substituants, 1,3,5 triazacyclohexanes symétriques et asymétriques par la réaction de condensation simples entre les amines primaires et la formaldéhyde dans des conditions bien déterminées. Ces composés sont stables à température ambiante et leur mécanisme réactionnel de la synthèse est probablement passé par la formation d'un imine, qui se trimérise pour donner les hexahydrotriazines. La caractérisation de ces derniers est réalisée avec l'utilisation d'une méthode d'analyse différente : IR, RX, RM, UV ainsi que l'analyse élémentaire. Les sels de ces composés sont obtenus par leur traitement avec un acide fort dilué tel que H_3PO_4 . Les triazacyclohexanes ont une activité antimicrobienne élevée à cause de leur structure qui contient un groupe C-N et des halogènes.

Mots clés :

Synthèse, amine, hexahydrotriazines, caractérisation, sel, activité antimicrobienne.

Abstract

Our study is based on the synthesis of new 1, 3,5-tris-substituted, 1,3,5-triazacyclohexane symmetrical and asymmetric triazacyclohexane compounds by the simple condensation reaction between primary amines and formalin under specific conditions. . These compounds are stable at room temperature and their reaction mechanism of synthesis probably has gone through the formation of imines, which trimerize to give hexahydrotriazines. The characterization of these is carried out with the use of different analysis methods: IR, RX, RM, UV as well as elemental analysis. The salts of these compounds are obtained by their treatment with a strong diluted acid such as H_3PO_4 . The triazacyclohexanes have a high antimicrobial activity because of their structure, which contains a CN group and halogens.

Keywords

Synthesis, amine, hexahydrotriazine, characterization, salt, antimicrobial activity.

الملخص

تعتمد دراستنا على خلق (توليف) مركبات جديدة ذات قاعدة امينية (متناضرة وغير متناضرة) عن طريق تفاعل التكثيف البسيط بين الامينات الاولية والفورمالين في شروط محددة. حيث ان هذه المركبات تكون مستقرة عند درجة حرارة المحيط ومن المحتمل ان تمر الية التفاعل الكيميائي لها بالامين (وسيط) الذي يعطي في مراحل اخرى هذه المركبات. وقد تم تشخيصها باستخدام طرق التحليل المختلفة: مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاشعة السينية والرنين المغناطيسي النووي. ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية. والتحليل العنصري لبعض المركبات اما املاح هذه المركبات فنحصل عليها عن طريق معالجتها بواسطة حمض قوي مخفف مثل حمض الكبريت الثلاثي. وتمتلك هذه المركبات نشاطا مضادا للميكروبات عاليا بسبب هيكلها الذي يحتوي على مجموعة الكربون والنتروجين والذرات الهالوجينية

الكلمات المفتاحية:

التوليف، أمين، هكساهدروتريازين، تشخيص، ملح الأمين، النشاط المضاد للميكروبات.