



## ***ABSTRACT***

The 1,3,5-triazacyclohexanes are the subject of several structural studies. Considering their use in the industrial chemistry, they could play a role of cationic collector in the flotation of quartz.

The purpose of this work is the chemical synthesis, the characterisation and the resolution of new compounds six numbered saturated heterocycles containing nitrogen. As well as the determination of adsorption character of these collectors on the mineral surface of quartz.

We present in this thesis an outline on aza, diaza, triazacyclohexanes, a recent bibliographical study on flotation, organic synthesis, spectroscopic characterisation by infrared IR, UV, NMR, GCD and RX of certain original compounds :

- 1-(*p*-fluorophenyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3-di(*p*-fluorophenyl)-5-phenyl-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,-(*p*-fluorophenyl)-3,5-di(*o*-methylphenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3,5-tri(*o*-methylphenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3,5-tri(*p*-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazacyclohexane.

The qualitative adsorption of different cationic collectors on the mineral surface of quartz has been analysed by spectroscopic infrared.

**key words:** 1,3,5-tri(substitutes)-1,3,5-triazacyclohexane, conformation, axial, equatorial X Ray, diffraction- crystalline structures ; cationic collectors, flotation

## **Résumé :**

Les 1,3,5-triazacyclohexanes font l'objet de plusieurs études structurales. Vu leur utilisation dans la chimie industrielle, ils peuvent jouer le rôle de collecteurs cationiques dans la flottation du quartz.

Le présent travail a pour but la synthèse chimique, la caractérisation et la résolution structurale de nouveaux composés hétérocycliques saturés azotés. Ainsi que la détermination des formes d'adsorption qualitatives des ces collecteurs (1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes) sur la surface minérale du quartz.

Nous présentons dans cet mémoire un aperçu sur les aza, diaza et les triazacyclohexanes, une étude bibliographique récente sur la flottation, la synthèse organique, la caractérisation spectroscopique par infrarouge IR, UV, GCD, RMN et étude structurale par RX de certains composés cités-ci- dessous :

1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane.

1,3-di(*p*-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexane.

1-(*p*-fluorophényl)-3,5-di(2-méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

1,3,5-tri(*o*-méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane

1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.

L'étude qualitative d'adsorption de différents collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz a été faite par analyse spectroscopique infrarouge.

**Mots clés :** 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane ; conformation ; axial ; équatorial ; Rayons X, diffraction, structures cristallines collecteurs cationiques ; flottation.

# Remerciement

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux du Centre Universitaire Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, sous la direction de Monsieur **A.Bouchemma** Maître de Conférence au Centre Universitaire d'O.E.B, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et pour les conseils qu'il m'a prodigués durant toute la période de réalisation de ce travail.*

*J'adresse l'expression de ma gratitude à Monsieur **M.Bouhenguel** Maître de Conférence au Centre Universitaire Oum El Bouaghi pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie vivement et tout particulièrement Monsieur **N.Ben-Ali-Cherif** Professeur à L'Université de Constantine pour l'honneur et le plaisir qu'il m'a accordée en acceptant la présidence du jury de ma thèse, pour ses encouragements, ses conseils et son aide précieuse.*

*J'adresse mes remerciements à Messieurs **K. Lamara** et Monsieur **D. Belkacemi** Maîtres de Conférences au Centre Universitaire Oum El Bouaghi d'avoir bien voulu participer à mon jury.*

*Mes plus vifs remerciements vont particulier à :*

- *Mr le Professeur **M.R.Y.Alhillo** pour son aide et ses conseils .*
- *Mr **B.Zouchoune** pour ses conseils et ses encouragements, pour son aide de concernant l'enregistrement des RX.*
- *M<sup>elle</sup> **F.Berrah** pour la réalisation des analyses RX et son aide précieuse pour la réalisation de ce manuscrit.*
- *Mr **K.Bouchouit**, à qui j'exprime mon profond respect et de ma gratitude pour son aide précieuse .*
- *Mr **M.Guemini** et Mr **Y.Rezgui** pour leur aide précieuse et pour effectuées des analyses à l'étranger.*

- *Mr A.H. Belatar Maître de Conférence à L'Université de Constantine pour son aide à réaliser les analyses de RMN.*
- *Membres du laboratoire : Monsieur Maameri et Monsieur ramoul pour leur aide matérielle (laboratoire du C.U. O.M.B). Ainsi que Monsieur A. Haichour (laboratoire du U. Constantine) .*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de proche pour la réalisation de ce travail.*

*Merci à toutes et à tous*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : partie théorique</b>	
<b>I.1- Synthèse et analyse conformationnelle des composés hétérocycliques azotés saturés,</b>	
I.1.1- Composés azacyclohexanes.....	3
I.1.2- Composés diazacyclohexanes	
I.1.2.a- 1,2-Diazacyclohexanes.....	8
I.1.2.b- 1,3-Diazacyclohexanes.....	11
I.1.2.c- 1,4-Diazacyclohexanes.....	14
I.1.3- Composés 1,3,5-triazacyclohexanes.....	17
I.1.4- Utilisation des composés 1,3,5-triazacyclohexanes.....	23
<b>I.2-Théorie de flottation</b>	
I.2.1- Définition.....	24
I.2.2- Historique du procédé et domaines d'application .....	24
I.2.3- Principe de flottation.....	25
I.2.4- Réactifs de flottation.....	26
I.2.5- Types de flottation.....	27
I.2.6- Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz.....	29
<b>Chapitre II : résultats et discussion</b>	
<b>II.1- Synthèse organique des 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes</b>	
II.1.1- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et de <i>p</i> -fluoroaniline.....	30
I.1.1- La fraction (2 :1) d'aniline et de <i>p</i> -fluoroaniline.....	30
I.1.1.a- Caractérisation par IR.....	32
I.1.1.b- Caractérisation par UV.....	33
I.1.1.c- Caractérisation par RMN.....	34
I.1.1.d- Mécanisme réactionnel.....	38

1.1.1.e- Etude structurale par diffraction des RX.....	39
1.1.1.f- L'analyse conformatinnelle .....	43
1.1.2- La fraction (1 :1) d'aniline et de <i>p</i> -fluoroaniline.....	47
1.1.2.a- Caractérisation par IR.....	47
1.1.2.b- Caractérisation par GCD.....	48
1.1.3- La fraction (1 :2) d'aniline et de <i>p</i> -fluoroaniline.....	53
1.1.3.a- Caractérisation par IR.....	53
1.1.3.b- Caractérisation par RMN.....	54
1.1.3.c- Etude structurale par diffraction des RX.....	63
1.1.3.d- L'analyse conformationnelle.....	66
II.1.2- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de <i>p</i> -fluoroaniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	69
1.2.1- La fraction (2 :1) de <i>p</i> -fluoroaniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	69
Opération 1.....	69
1.1.2.a- Caractérisation par IR.....	71
1.2.1.b- Caractérisation par RMN.....	73
Opération 2.....	79
1.2.2- La fraction (1 :1) de <i>p</i> -fluoroaniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	80
1.2.3- La fraction (1 :2) de <i>p</i> -fluoroaniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	82
1.2.3.a- Caractérisation par IR.....	97
III.1.3- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et d' <i>o</i> -toluidine.....	83
1.3.1- La fraction (2 :1) d'aniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	83
1.3.1.a- Caractérisation par IR.....	83
1.3.1.b- Caractérisation par RMN.....	86
II.1.4- Essai de synthèse de 1,3,5-(tricyclohexyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	91
1.4.1- Identification d'oxime cyclohexanone.....	91
1.4.2- Essai de préparation du cyclohexylamine.....	93

## **II.2- Etude de l'adsorption des 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface minérale du quartz**

II.2.1- Etude de l'adsorption du composé 4 sur la surface minérale du quartz.....	95
II.2.2- Etude de l'adsorption du composé 8 sur la surface minérale du quartz.....	97
II.2.3- Etude de l'adsorption du composé 1 sur la surface minérale du quartz.....	99

## **Chapitre III : partie expérimentale**

### **III . 1- Synthèse organique des 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes**

III.1.1- Procédé de synthèses.....	102
------------------------------------	-----

III.1.2- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et de <i>p</i> -fluoroaniline.....	104
III.1.3- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de <i>p</i> -fluoroaniline et d' <i>o</i> -toluidine .....	105
III.1.4- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et d' <i>o</i> -toluidine.....	109 *
III.1.5- Essai de synthèse de 1,3,5-(tricyclohexyl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	111
<b>III.2-Etude de l'adsorption des 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface minérale du quartz</b>	
III.2.1- Méthodologie expérimentale.....	113
III.2.2-Etude de l'adsorption du composé 4 sur la surface minérale du quartz...	114
III.2.3- Etude de l'adsorption du composé 8 sur la surface minérale du quartz...	115
III.2.4- Etude de l'adsorption du composé 1 sur la surface minérale du quartz...	115
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>117</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>119</b>
<b>Annexe</b>	

## **Introduction :**

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux du Centre Universitaire de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi. Il s'inscrit dans l'axe de recherche sur des nouveaux composés hétérocycliques azotés saturés.

A cause des effets des substituants et des effets stéréoélectroniques des doublets libres portés par les hétéroatomes d'azotes, les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sont l'objets d'études structurales intensives. C'est dans ce cadre que notre travail de recherche consacré à l'étude conformationnelle de ces derniers synthétisés par la réaction de condensation mixte de deux aryles différents avec la formaline, la caractérisation et la résolution structurale, ainsi que la détermination qualitative de l'adsorption de tels réactifs en tant que collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz.

Le présent mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier, nous présentons la synthèse, la détermination conformationnelle des composés hétérocycliques à six chaînons saturés contenant un, deux, trois hétéroatomes d'azote. Puis nous présentons une étude bibliographique supplémentaire sur la flottation.

Le second chapitre est réservé à la synthèse des composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à partir de la réaction de condensation mixte d'arylamines et de la formaline ainsi que la cristallogénèse des précipités obtenus par cette dernière, en plus les études qualitatives de l'adsorption de ces réactifs collecteurs sur la surface minérale du quartz.

Enfin le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats, la caractérisation physico-chimique par IR, UV, RMN, spectrométrie de masse couplée à la chromatographie (GCD) et l'étude structurale par diffraction des RX, ainsi que la détermination d'adsorption de différents collecteurs cationiques sur la surface de minerai du quartz par l'analyse IR.

# CHAPITRE I

## Partie théorique

## I- Synthèse et analyse conformationnelle des composés hétérocycliques à six chaînons azotés saturés :

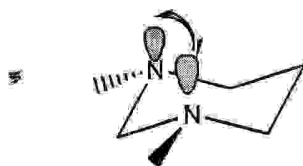
### Introduction

Un hétérocycle est un composé à chaîne fermée dont le cycle comporte, dans son enchaînement principal, un ou plusieurs atomes autres que des carbones<sup>1,2</sup>.

Les hétéroatomes les plus courants sont l'oxygène, l'azote et le soufre, et les cycles les plus stables sont comme dans le cas des hydrocarbures cycliques, ceux qui comportent cinq ou six chaînons<sup>3</sup>.

Les hétérocycles saturés offrent une variété de possibilités pour les études conformationnelles du cycle par les méthodes spectroscopiques et par les analyses structurales des rayons X.

A cause de la présence d'un ou plusieurs doublets libres d'électrons portés par les hétéroatomes, les hétérocycles nous permettent l'étude des effets conformationnels provenant de ceux-ci. Parmi tels effets sont l'effet tautomère et l'effet « rabbit-ear ». Le précédent effet provient de la répulsion entre les doublets électroniques libres en position syn-axiales portés par les hétéroatomes non adjacents à travers laquelle la conformation (1) est défavorisée.



(1)

Pour les hétérocycles, l'orientation des substituants portés par les hétéroatomes N peut être potentiellement modifiée à la fois par le changement conformationnel du cycle (interconversion chaise - chaise) et par l'inversion de l'atome d'azote. La présence d'un hétéroatome dans le cycle change la position de l'équilibre conformationnel par comparaison à celui de cyclohexane.

### I.1-Composés azacyclohexanes :

Pipéridine (**3**) est un produit important à cause de son occurrence commune dans les alcaloïdes. Les dérivés de pipéridine ont été préparés soit par la réaction de cyclisation radicalaire de 1,5- aminoalcènes ou 1,6 -aminoalcènes (**2**) (schéma -1) ou par l'hydrogénation catalytique de la pyridine correspondante<sup>5</sup>. L'équilibre conformationnel de pipéridine (schéma -2) a été le sujet d'une discussion et controverse animées et prolongées. L'orientation de N-H peut être altérée par l'inversion conformationnel du cycle (procédé A et B) ou par l'inversion configurationnel à basse énergie de nitrogène (procédé C et D)<sup>6</sup>.

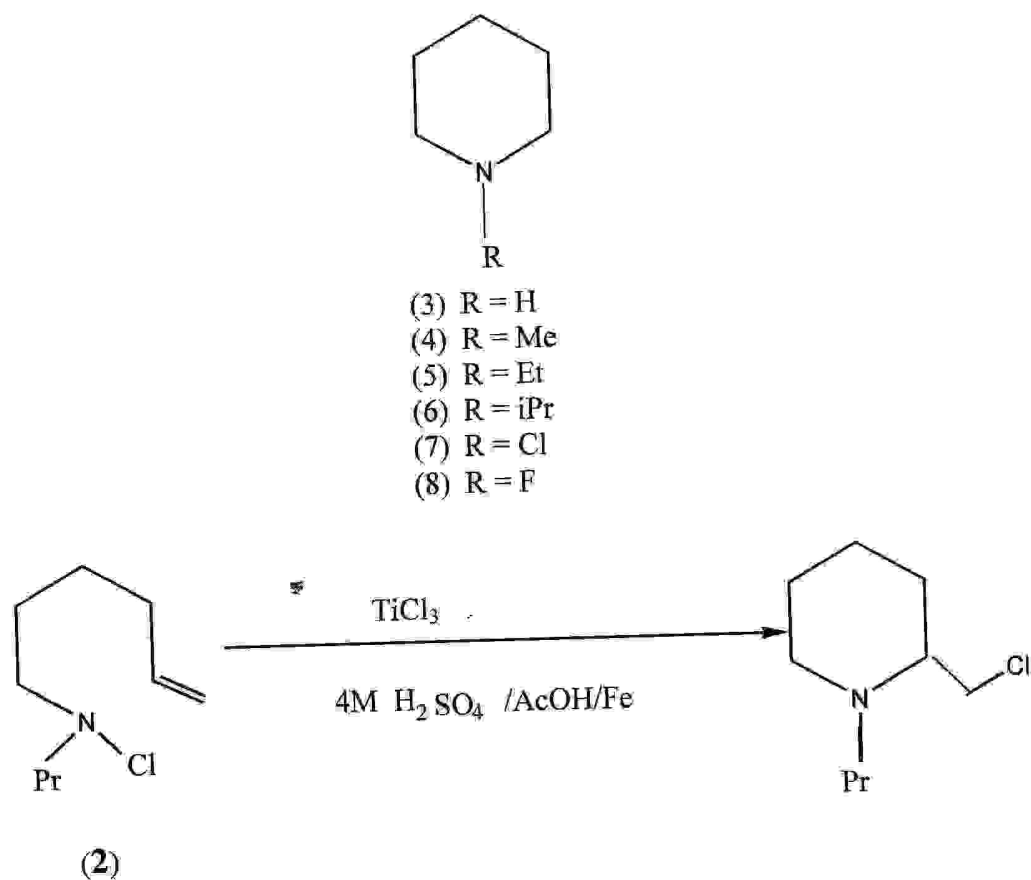


Schéma- 1

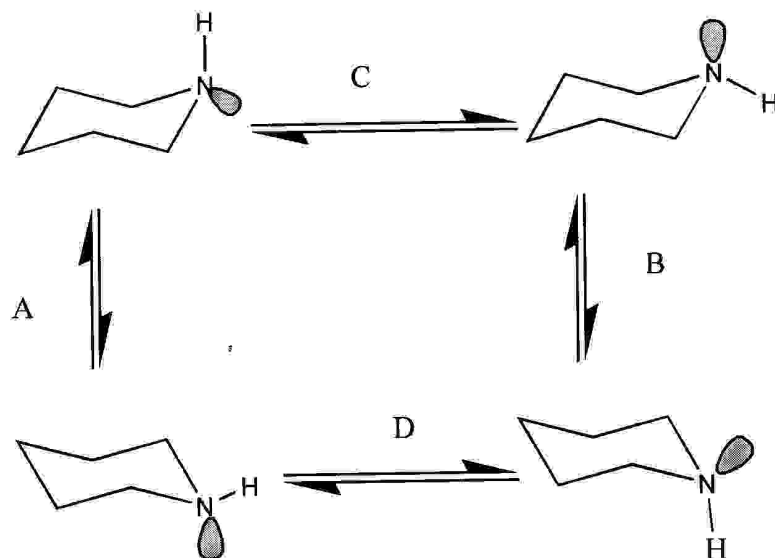


Schéma-2

Des évidences considérables ont été rassemblées en support des deux préférences conformationnelles N-H axiale ou N-H équatoriale. Barton et Cookson ont prédit la conformation prédominante N-H axiale de pipéridine<sup>7</sup> par analogie avec la stéréochimie des carbanions, la même conclusion supportée par les calculs des champs de force.

Aroney et Lefevre à partir des études de constantes de Kerr et de polarisabilités moléculaires, ont conclu que le conformère N-H axial de (3) était préféré à 80% dans la solution benzène, et suggéré que dans les sens conformationnels usuels, les doublets libres de l'atome N exhibe une exigence stérique plus grande que celle de l'atome de l'hydrogène. Ce travail, cependant a été critiqué à cause de l'exactitude insuffisances des calculs utilisés pour les polarisabilités des liaisons.

Un essai par la méthode RMN - <sup>1</sup>H à basse température a été fait par Lambert pour déterminer l'orientation de N-H dans la pipéridine en examinant les effets de celle-ci sur la différence de déplacement chimique  $\Delta_{ae}(\alpha)$  entre les protons axial et équatorial des deux carbones adjacents C<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>. La  $\Delta_{ae}(0,44 \text{ ppm})$  calculée a été trouvée d'être différente de celle calculée pour le N-méthylpipéridine (4) (0,94 ppm), dans lequel le substituant porté par l'azote a été considéré comme étant équatorial (doublet libre axial). Ceci a abouti à une conclusion où

le N-H de (3) est axial (doublet libre équatorial), mais ces conclusions ont été considérées plus tard comme résultats insuffisants<sup>8</sup>.

Les mesures RMN à basse température (-172 °C) de la pipéridine séchée montre la présence de deux conformations à une proportion de 85 : 15 ( $\Delta G = 1,5 \text{ KJmol}^{-1}$ ), la forme prédominante a été assignée au N-H équatoriale.

La structure moléculaire en phase gazeuse de (3) étudiée par la diffraction des électrons montre que la molécule a une conformation chaise avec le N-H équatorial (axial doublet libre) et possibilité d'une petite quantité de N-H axial<sup>9</sup>.

L'énergie libre de la barrière d'interconversion du cycle dans (3) a été mesurée par la spectroscopie RMN -  $^1\text{H}$  en signalant une valeur de  $43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ainsi, l'évidence est plus grande en faveur de l'existence de la pipéridine principalement en conformation équatoriale de N-H. La protonation ainsi que la fixation de N contrôlées cinétiquement (schéma-3) de (4) (schéma-4) ont été utilisées pour mesurer la différence d'énergie libre Conformationnelle, la valeur mesurée ( $11,5 \text{ kJmol}^{-1}$ ) est grande que celle de méthylcyclohexane ( $7 \text{ KJmol}^{-1}$ ) et cette différence a été expliquée par la proximité plus proche du groupe N-Me axial de (4) aux hydrogènes syn-axiaux en  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_5$ . Les mesures RMN -  $^1\text{H}$  de (4) ont donné à  $-28^\circ$  une barrière d'inversion  $\Delta G^\ddagger$  de  $49,6 - 50,4 \text{ KJmol}^{-1}$ .

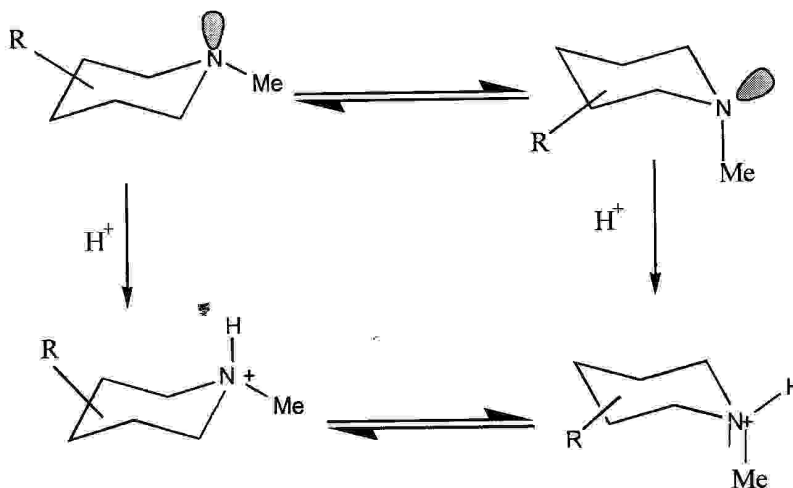


Schéma -3

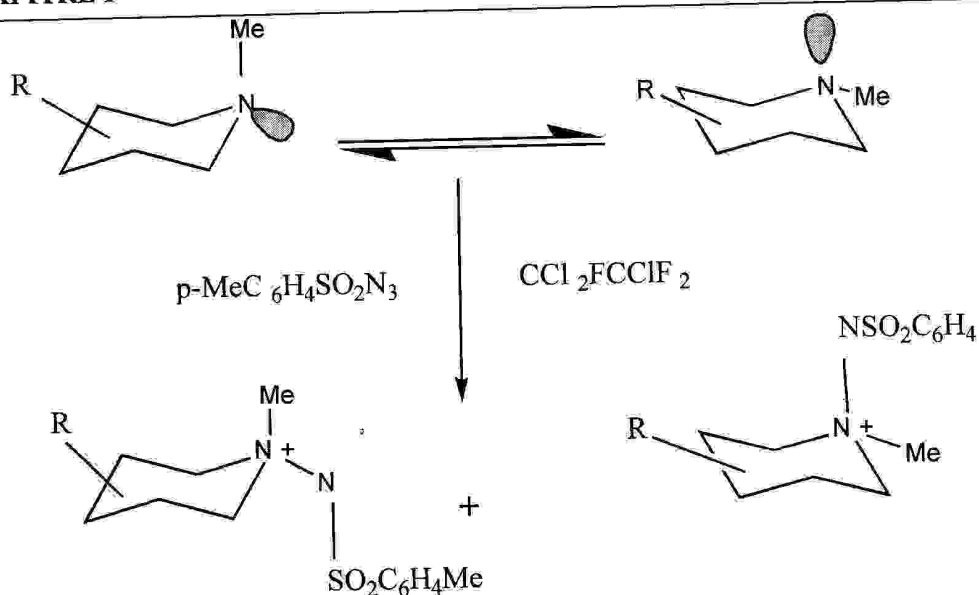
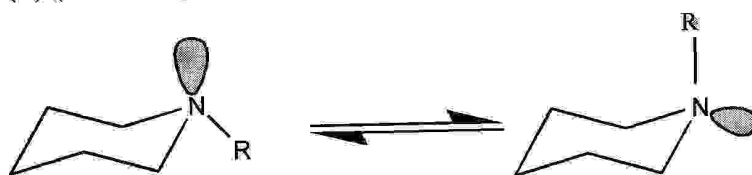


Schéma - 4

Les mesures de moment dipolaire dans le cyclohexane étaient employées pour évaluer  $\Delta G^\circ$  de  $4 \text{ KJmol}^{-1}$  et  $6 \text{ KJmol}^{-1}$  à l'équilibre (schéma -5) où  $\text{R} = \text{Et}$  (**5**) (83,3% R-équatorial) et  $\text{R} = i\text{-Pr}$  (**6**) (92% R-équatorial) respectivement<sup>10</sup>.



- (5)  $\text{R} = \text{Et}$   
 (6)  $\text{R} = i\text{-Pr}$

schéma -5

Pour N-chloropipéridine (**7**), le spectre RMN -  $^{13}\text{C}$  présente des signaux pour les deux conformères  $\text{N}-\text{Cl}_a$  et  $\text{N}-\text{Cl}_e$  à  $-98^\circ$ , en outre la différence d'énergie libre pour l'équilibre  $\text{N}-\text{Cl}_e \rightarrow \text{N}-\text{Cl}_a$  a été estimée à une valeur de  $6,3 \pm 0,4 \text{ KJmol}^{-1}$ . Ceci affirme que la conformation préférée est celle portant le substituant chlorure équatorial, comparé avec le chlorocyclohexane auquel la différence de l'énergie libre conformationnelle est de  $2,1 \text{ KJmol}^{-1}$ .

L'énergie libre d'activation  $\Delta G^\ddagger$  pour l'inversion d'azote de (7) a été évaluée à  $43 \pm 1 \text{ KJ mol}^{-1}$  pour  $(\text{N}-\text{Cl}_a \rightarrow \text{N}-\text{Cl}_e)$  et à  $49 \pm 1 \text{ KJ mol}^{-1}$  pour  $(\text{N}-\text{Cl}_e \rightarrow \text{N}-\text{Cl}_a)^{10,11}$ .

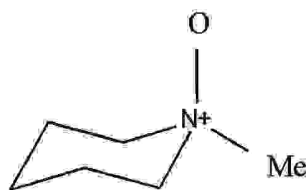
Les mesure RMN indiquent<sup>12</sup> que le substituant N - fluor de (8) existe principalement dans une orientation équatoriale.

Allinger<sup>13</sup> et katritzky<sup>14</sup> ont étudié les moments dipolaires de *p*-(*p*-chlorophényl) pipéridine (9) et ses dérivés N-méthyle (10), signalant que les conformères équatoriaux soient les plus stables par  $1,68 - 2,1 \text{ KJ mol}^{-1}$  et  $7,1 \text{ KJ mol}^{-1}$  pour (9) et (10) respectivement. Les déplacements chimiques de la RMN et les constantes de couplage ont révélé la plus grande préférence stéréochimique axiale du substituant oxygène de (11).

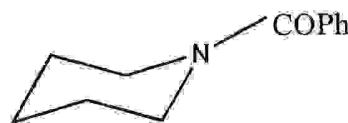


(9)  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

(10)  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$



(11)



(12)

Pour N - benzoylpipéridine (12), il est prétendu<sup>16</sup> que l'atome de N soit planaire résultat provenant de l'analyse spectrale de RMN-<sup>13</sup>C.

## I.2- Composés diazacyclohexanes :

### I.2.1- Hexahydropyridazines (1,2- diazacyclohexanes) :

1,2-Diazacyclohexanes peuvent être préparés par la réaction de Diels Alder (schéma-6) diéthylazidodicarboxylate avec des diènes conjugués substitués, suivi par hydrogénation catalytique et d'autre modification structurale désirée. Une synthèse alternative (Schéma -7) est la réaction d'addition-nucleophile avec les dérivés 1,4- diacide actif<sup>17</sup>.

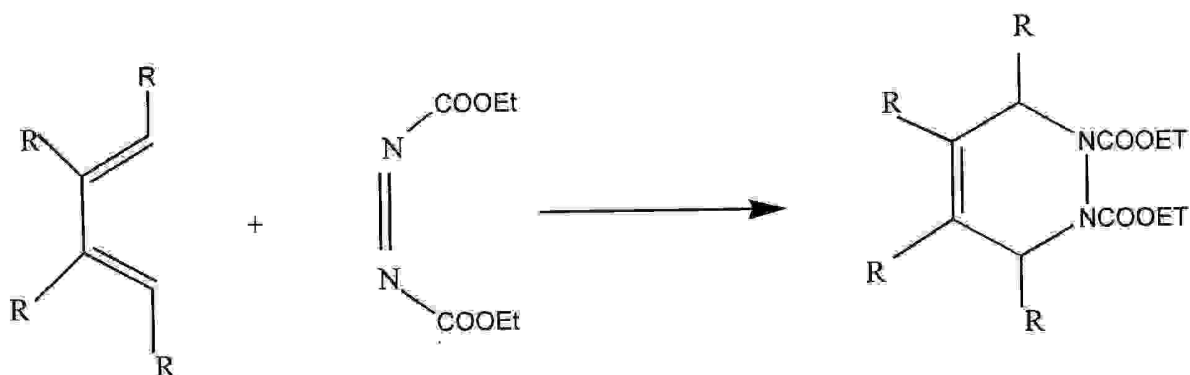


Schéma - 6

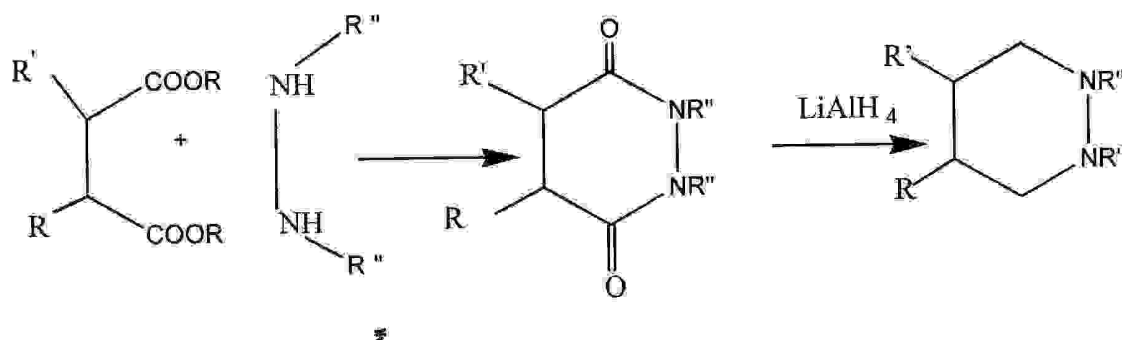


Schéma -7

Les propriétés de N,N'-diméthylhexahydropyridazine (N,N-diméthyl-1,2-diazacyclohexane) sont très affectées (schéma -8)<sup>18</sup> par les facteurs suivants : (a) la tendance des paires non partagées de l'hydrazine à se trouver pratiquement à 90° les unes des autres. Cette tendance provoque un plissement général de la chaise et une déstabilisation importante de la conformation (ou de la configuration) diéquatoriale (NCH<sub>3</sub>-N'CH<sub>3</sub>) qui n'est que de 0,23 kcal mol<sup>-1</sup> (0,96 kJ mol<sup>-1</sup>) plus stable que la forme équatoriale-axiale (l'isomère diaxial n'est pas observé et son énergie doit être très élevée) ; (b) la difficulté pour les groupes N-CH<sub>3</sub> de passer l'un à côté de l'autre, cette difficulté conduit à une barrière élevée (12,6 kcal mol<sup>-1</sup>, 52,7 kJ mol<sup>-1</sup>) pour le processus d'inversion ae à ee de l'azote (processus 3 ou 3\*)<sup>19</sup>. En revanche, la barrière du processus aa à ea (processus 4 ou 4\*) pour lesquels il n'est pas nécessaire de passer devant les groupes N-méthyles est beaucoup plus faible, 7,5 kcal mol<sup>-1</sup> (31,4 kJ mol<sup>-1</sup>) les barrières d'inversion de cycle ou de retournement de cycle (processus 1 ou 1\*) sont égales à 10,2 kcal mol<sup>-1</sup> (42,7 KJ mol<sup>-1</sup>). Les processus 2 ou 2\* qui nécessitent les passage simultanés des groupes N-méthyles les uns devant les autres ont des barrières un peu plus élevées<sup>6</sup>.

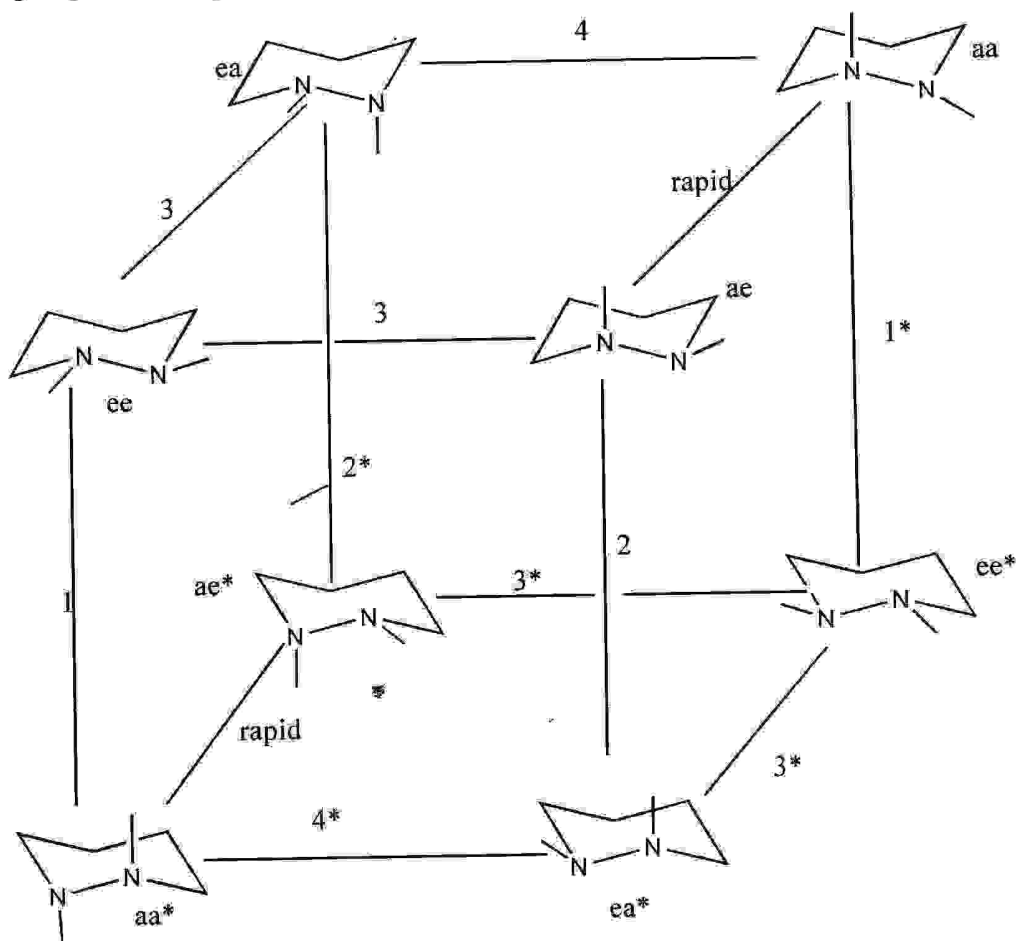
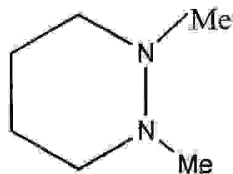
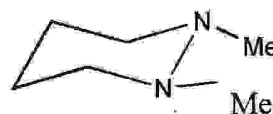


Schéma -8

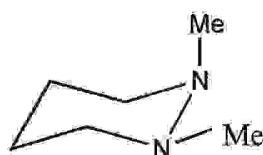
Les mesures RMN  $^{13}\text{C}$  ont affirmé l'existence de (13) dans la solution comme étant un mélange de deux formes axiale-équatoriale (ae) (15) et diéquatoriale (ee) (14), avec une prédominance de cette dernière. La forme diaxiale des groupes méthyles (16) n'a pas été apparemment détectée. Les données montre que (14) est environ  $1,3 \text{ KJmol}^{-1}$  plus stable que (15).



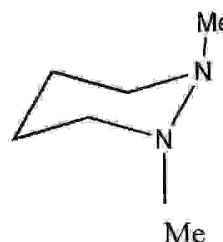
(13)



(14)

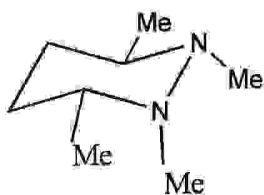


(15)

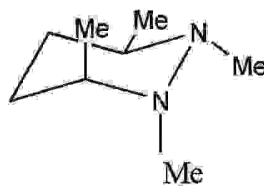


(16)

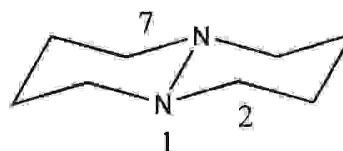
Dans le cas des deux isomères 1,2,3,6-tetraméthyl-1,2-diazacyclohexane seulement les conformations axiale-équatoriale (ae) (17) et (18) sont assignées par RMN  $^{13}\text{C}$ . 1,6-Diazabicyclo[4,4,0]décane apparaît en une conformation favorisée (ee) (19) ( $\Delta G^\circ$  à  $-49^\circ$   $\text{trans} \rightleftharpoons \text{Cis} > 10 \text{ KJmol}^{-1}$ ).



(17)



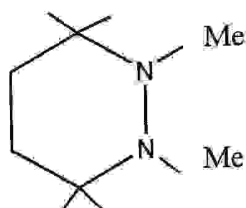
(18)



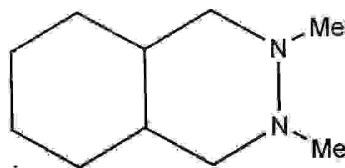
(19)

1,2,3,3,6,6-Hexaméthylhexahydropyridazine (20) et 3,4-diméthyl-3,4-diazabicyclo[4, 4, 0]décane (21) sont rapportés d'être existes dans la conformation demi-chaise<sup>20</sup>. L'analyse structurale par les RX à l'état solide de (21) montre que les deux groupes méthyles

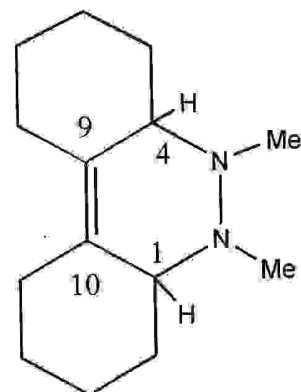
occupent les positions équatoriales à l'état solide, les angles de torsion de CN - CN et MeN - NMe sont  $65^\circ$  et  $64^\circ$  respectivement.



(20)



(21)



(22)

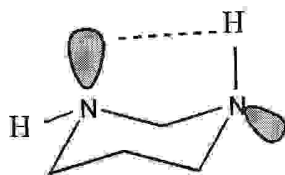
Cependant, le 2,3-diméthyl-2,3-diazatricyclo[8, 4, 0<sup>1,10</sup>, 0<sup>4,9</sup>]tetradec-9-ène (22) a la conformation (ae) avec les angles dièdres  $67^\circ$  pour C-N et  $72^\circ$  pour MeN - NMe.

### 1.1.2.2-Hexahydropyridines (1,3 - diazacyclohexanes) :

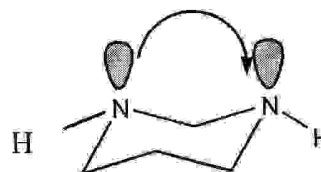
Les 1,3-Diazacyclohexanes ont été synthétisés à partir de triméthylènediamines convenablement substitués et de la formaline ou du dibromométhane<sup>17</sup>.

L'introduction d'un deuxième hétéroatome en position  $\beta$  par rapport au groupe N-H de (23) provoque une conformation prédominante axiale-équatoriale (ae), deux explications possibles pour ces effets qui sont :

- i) L'attraction entre le doublet libre et le N-H dans le conformère N-H axial (23).
- ii) La répulsion dipolaire (effet rabbit-ear) entre les deux doublets libres dans le conformère (ee) (24).

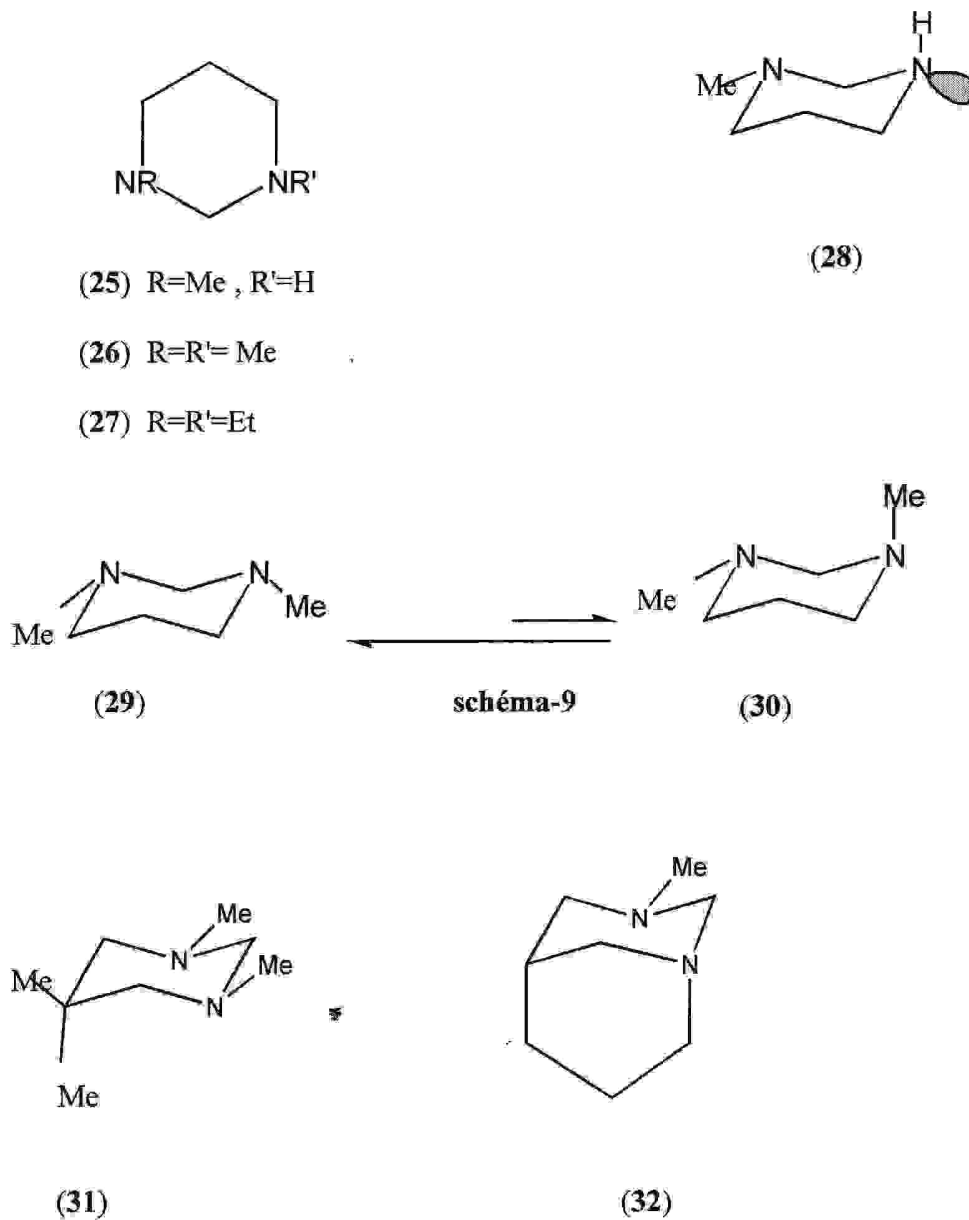


(23)



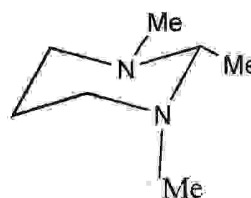
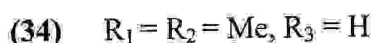
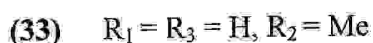
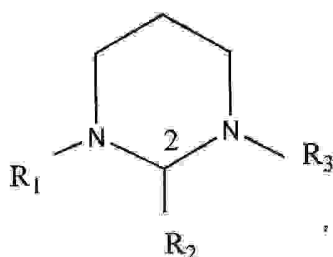
(24)

Les mesures par IR du dérivé N-méthyle (**25**) ont été interprétés en terme d'un groupe N-H axial (**28**), la même conclusion a été atteinte en analysant la constante de couplage de CH-NH dans le spectre RMN à basse température. Pour le dérivé N,N-diméthyle (**26**) les mesures de RMN -  $^{13}\text{C}$  à basse température ( $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) étaient prises pour indiquer la présence de deux conformères (ae) et (ee) avec prédominance de la conformation (ee) (**29**) (schéma -9), ainsi que le (**31**) et (**32**) sont aussi en accord avec la prédominante conformation (ee) (**29**).



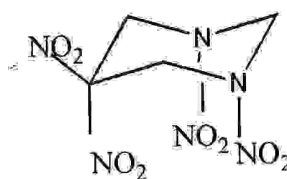
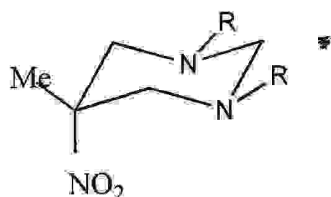
Les études RMN -  $^1\text{H}$  de 1,3-diazacyclohexanes (**33** - **36**) portant un substituant 2-méthyle ou 2-benzyle étaient interprétés en terme d'un hydrogène axial et un substituant

équatorial<sup>22</sup>. Les calculs de la mécanique quantique de (37) montrent que la présence d'un groupe 2-méthyle stabilise la conformation (ae) (38) (83,4% ae).



Ce résultat est en accord avec les conclusions atteintes par la RMN - <sup>13</sup>C. Le rapport de la conformation avec C- substituant (équatorial) est diminué avec l'augmentation de la taille de N- substituant.

Les mesures de moment dipolaire étaient utilisées pour assigner la conformation prédominante de (39)<sup>23</sup> comme celle avec le groupe nitro axial, et les deux groupes (R = benzyle et R = cyclohexyle) en position équatoriales. A l'état solide le cycle pyrimidine de 1,3,5- tetranitrohexahydropyrimidine (40) adopte la conformation chaise avec les groupes N-nitro axiaux.



Dans les composés précédents, les conformations préférées sont affectées par la présence de C- substituants.

### I.12.3-Pipérazines (1,4-diazacyclohexanes) :

Le pipérazine a été préparé par la cyclisation catalytique selon Nickel de N-(2-hydroxyéthyl)-éthanediamine (**41**) (schéma-10). Les composés (**44**) et (**45**) ont été synthétisés par la réaction de condensation d'alkylamines primaires avec le t-butyl-di(2-chloroéthyl) amine (schéma -11)<sup>17</sup>.

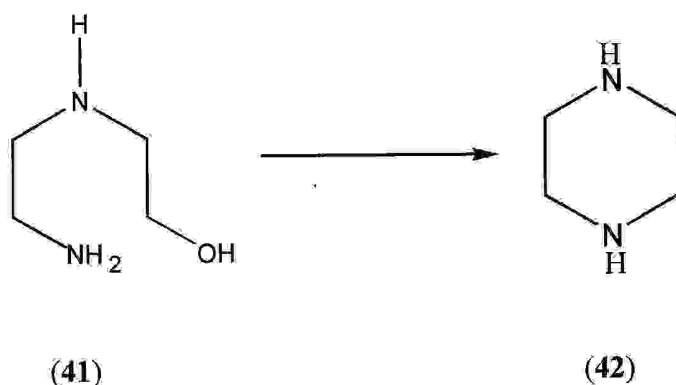


schéma -10

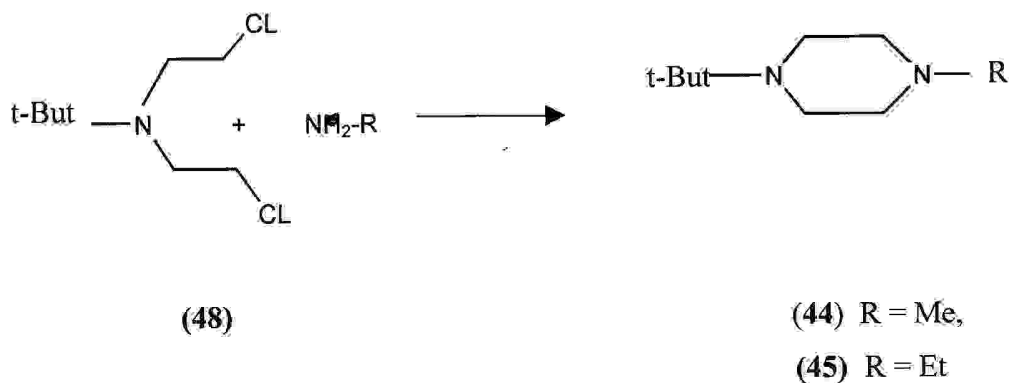


Schéma -11

L'analyse vibrationnelle de la liaison N-H de N-t-butylpipérazine (**43**) indique le prédominant conformère N-H équatorial, (63% N-H équatorial et 27% axial) à équilibre (schéma-12).

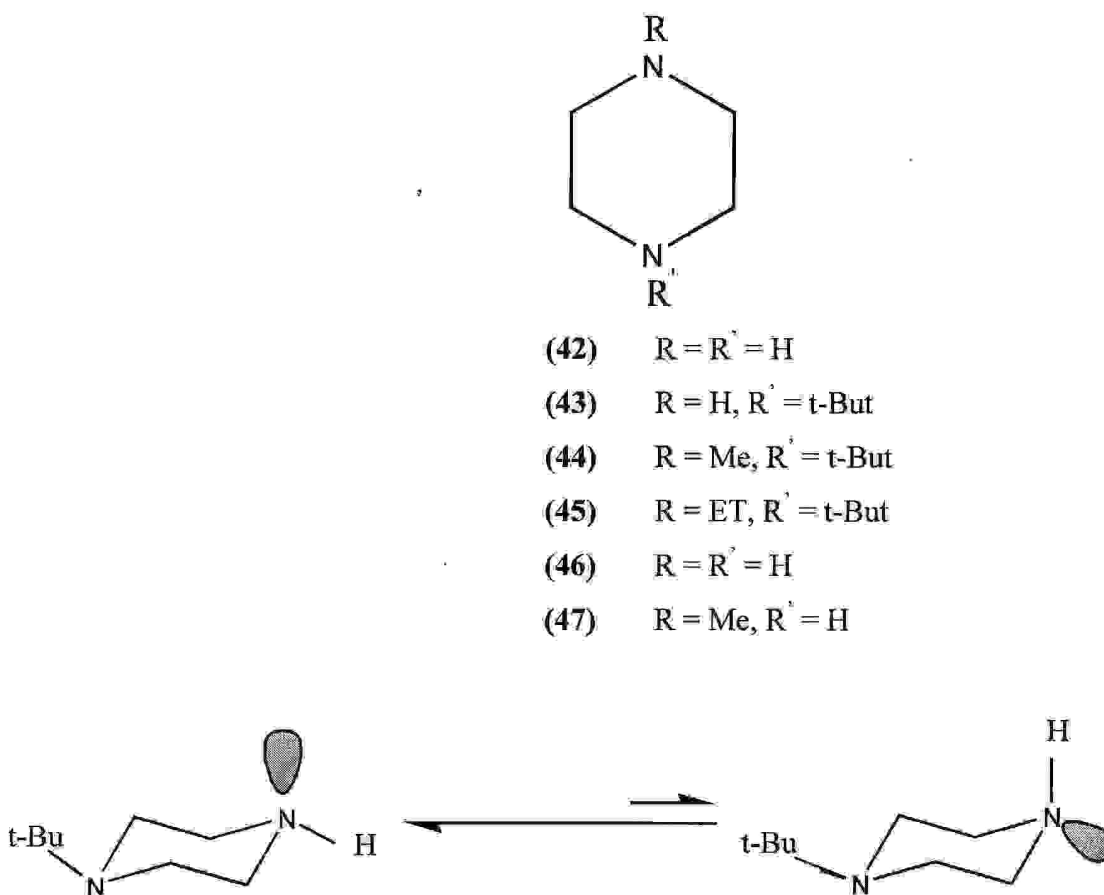


Schéma -12

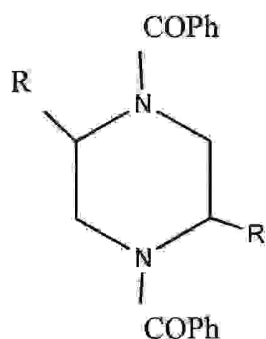
Les mesures de moment dipolaire indiquent que les composés (**44**) et (**45**) dans le cyclohexane, les groupes N-méthyle et N-éthyle en orientation équatoriale.

Le composé N,N'-diméthylpipérazine (**46**) montre l'orientation équatoriale des groupes N-Me.

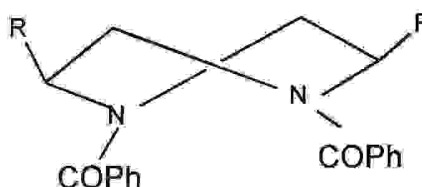
La mécanique<sup>24</sup> moléculaire suggère que le dérivé pipérazine soit plus stable dans la conformation (ee), de plus le volume de N- substituant de la molécule augmente la stabilité de celle-ci (ee).

Les études de diffraction électronique de (46) montrent la conformation chaise plane du cyclohexane avec deux groupes N-méthyle équatoriales.

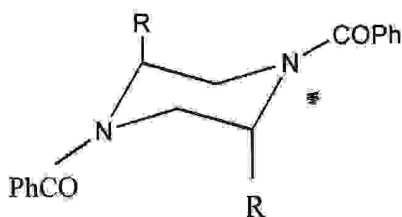
A l'état solide le composé 1,4-dibenzoyl-2,5-dialkylpipérazine (49) existe dans la conformation torsion bateau (50), avec l'orientation cis des groupes benzoyles. Cependant le spectre RMN - <sup>13</sup>C indique que l'isomère trans (51) a une conformation chaise avec l'orientation diaxiale des groupes alkyles<sup>17</sup>.



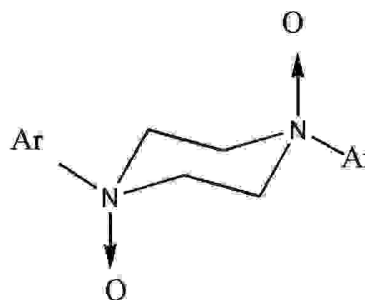
(49) R = Me ou Et



(50) R = Me ou Et



(51) R = Me ou Et

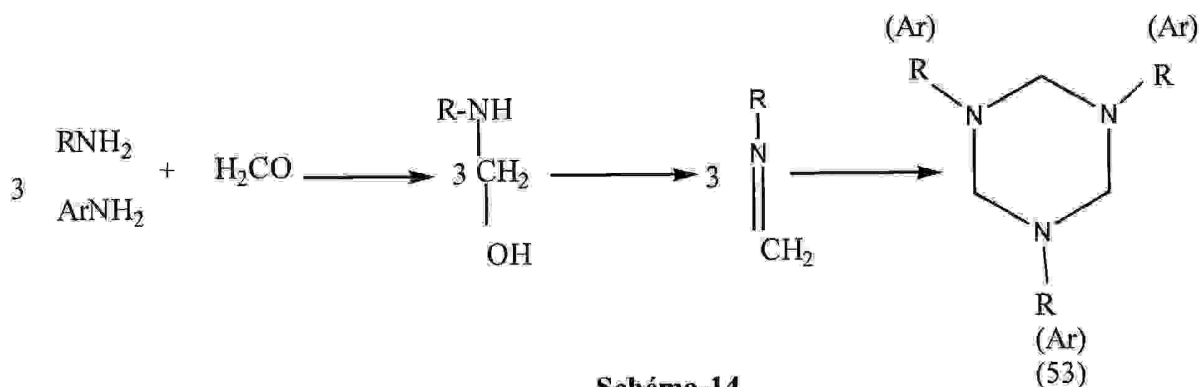


(52) Ar = 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

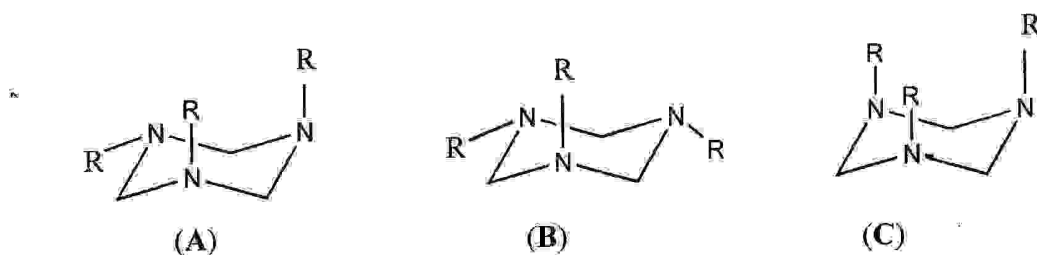
L'analyse par diffraction des RX montre que (52) existe dans la conformation chaise avec les groupes aryles équatoriaux et les liaisons N- oxydes axiales.

### I.1.3- 1,3,5-Triazacyclohexanes (hexahydro-1,3,5-triazacyclohexanes) :

Les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes (53) (schéma -14) peuvent être préparés ordinairement par la réaction de condensation de formaldéhyde aqueux et d'une amine primaire aliphatique ou aromatique, parfois en présence de l'ion hydroxyde, formellement en donnant des aldimines qui se trimérisent rapidement. Alternativement, cette condensation peut être élaborée dans des conditions anhydres en chauffant l'amine primaire avec le paraformaldéhyde dans un solvant inerte ou avec le diméthylsulfoxyde en présence de (pentoxyde de phosphore) pour engendrer le formaldéhyde. Ainsi le composé tribenzyl (60) était formé<sup>81</sup> par le traitement de sel quaternaire de l'hexaméthylènetetraamine (66) ou avec l'iode de benzyle dans des milieux alcalins chauds.



Les mesures de moment dipolaire en solution de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane (54) ont confirmé l'existence en deux conformations équitablement peuplées dans lesquelles les groupes méthyles sont arrangés dans une orientation diaxiale-équatoriale (aae) (A) et axiale-diéquatoriale (aee) (B).



Les données de moment dipolaire ont été interprétés de façon que le conformère monoaxial de 1,3,5-triéthyl-1,3,5-triazacyclohexane (**55**) est légèrement préféré, alors que le 1,3,5-tri(*t*-buthyl)-1,3,5-triazacyclohexane (**56**) existe approximativement à 85% en conformère axial-diéquatorial.

Les spectres RMN de tous les quatre composés : 1,3,5-triméthyltriazacyclohexane (**54**) ; 1,3,5-triéthyltriazacyclohexane (**55**) ; 1,3,5-tri(*t*-buthyl)-1,3,5-triazacyclohexane(**56**) ; 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane(**57**) montrent la préférence de la conformation monoaxiale. Cependant, pour le composé (**56**) dans un solvant  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  à une température de  $112^\circ\text{k}$ , les groupes *t*-butyles existent dans la conformation triéquatoriale<sup>26</sup>. La spectroscopie photoélectron de (**58**) affirme aussi la conformation axiale-diéquatoriale aee (B) de ces composés.

(**54**) R = Me

(**55**) R = Et

(**56**) R = *t*-Bu

(**57**) R = *i*-Pr

(**58**) R = OMe

(**59**) R = Ph

(**60**) R = Bz

(**61**) R = OCOMe

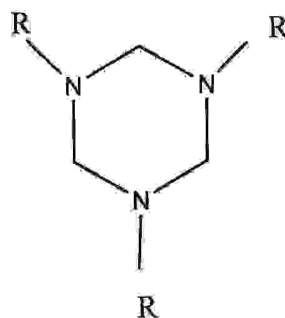
(**62**) R =  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(**63**) R =  $\text{SO}_2\text{CH}_3$

(**64**) R = COMe

(**65**) R =  $\text{NO}_2$

(**73**) R =  $\text{C}_6\text{H}_{11}$



A l'état solide<sup>27</sup>, le composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane (**59**) existe dans une conformation chaise avec une orientation diaxiale-équatoriale (aae) des substituants. Les angles de torsion autour les liaisons N(1)-C(2), C(2)-N(3) et N(3)-C(4) sont respectivement  $-58,8^\circ$  ;  $+57,4^\circ$  et  $-56,4^\circ$ .

La conformation du composé tribenzyle (**60**) à l'état solide est dépendante de la température, au-dessous de  $-23^\circ$  l'analyse par les RX montre que le solide (**60**) existe dans une seule conformation axiale-diéquatoriale (aee). Par contre à température élevée, l'inversion des atomes d'azote dans le cycle aboutit à l'existence de deux conformations diaxiale-équatoriale (aae) et (aee), la proportion de la dernière s'accroît en élevant la température.

A l'état solide, le composé 1,3,5-triacétoxy-1,3,5-triazacyclohexane (**61**) adopte la conformation (C) triaxiale (aaa) avec une torsion angulaire moyenne du cycle de  $44^\circ$ . La courte distance intramoléculaire O.....O (oxygène axial) est de 2,82-2,97Å. Cela suggère que l'attraction dipôle-dipôle intramoléculaire entre les substituants axiaux puisse avoir une influence stabilisant la conformation triaxiales, en plus de l'effet des forces d'empaquetage du cristal<sup>17</sup>.

Le dérivé 1,3,5-triphénylsulfonyl (**62**) adopte la stéréochimie (aee) à l'état solide cristallin, cependant la représentation axiale-diéquatoriale pour le composé 1,3,5-triméthylsulfonyl (**63**) est inapplicable puisque ce dernier possède deux atomes d'azotes plans et un autre pyramidal (pyramide écrasée)<sup>17</sup>.

Le 1,3,5-triacétyl (**64**) avec des paires d'électrons libres portées par les atomes d'azotes délocalisées a une géométrie plane des trois atomes N.

Le dérivé trinitro (**65**) a été étudié<sup>28</sup> tantôt seul tantôt dans un complexe avec le tetrahydrothiophène-1,1-dioxyde. Dans les deux cas, les deux atomes N du cycle ont une géométrie pyramidale avec une stéréochimie diaxiale-équatoriale<sup>29</sup>.

Les composés 1,3,5-tri(*o*-chlorophényl) (**67**) et 1,3,5-tri(*p*-chlorophényl) (**68**) étaient préparés par la réaction de la formaline avec *o*-chloroaniline et *p*-chloroaniline dans le toluène et l'éthanol respectivement, ils sont formés dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $P_{nma}$  pour le (**67**) et  $P_{bcm}$  pour le composé (**68**). Les noyaux triazacyclohexanes adoptent la conformation chaise avec l'orientation équatoriale-diaxiale des groupes aryles. La répulsion entre les groupes aryles en orientation axiale est allégée par le déplacement des liaisons N-C(aryle) axiales vers l'extérieur d'un tétraèdre idéal par un angle varié entre  $19^{\circ}$ - $22^{\circ}$ .

Dans le composé *p*-Cl (**68**) l'angle entre le plan du cycle aromatique équatorial et le plan de symétrie de la molécule est  $90^{\circ}$ , dans ce cas il y a un maximum recouvrement entre les doublets libres portés par l'azote et les orbitales  $\pi$  du cycle aromatique et la longueur de la liaison N-C (aryle) est diminuée à 1,405 Å par rapport à celle idéale. Alors que dans le composé *o*-Cl (**67**) l'angle analogue pour les substituant est  $0^{\circ}$ , dans ce cas il n'y a pas de recouvrement entre les doublets libres et les orbitales  $\pi$ . L'atome N est assez fortement plus pyramidal que les autres N atomes, ainsi la longueur de la liaison N-C (aryle) équatoriale est augmentée à 1,433 Å. Les angles de torsion autour des liaisons N-C dans le cycle triazacyclohexane sont 53,1-56,7 ( $2^{\circ}$ ) pour *o*-Cl et 55,6-58,9 ( $5^{\circ}$ ) pour *p*-Cl<sup>30</sup>.

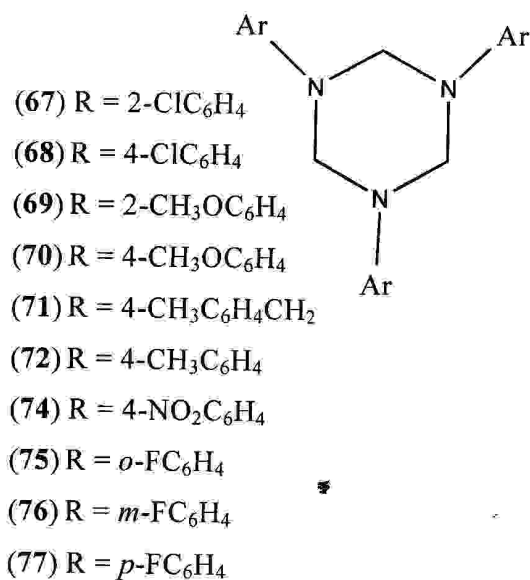
Le composé 1,3,5-tri(*o*-méthoxyphényl) (**69**) est cristallisé dans le système triclinique avec le groupe d'espace  $P_{ca}2_1$ . Le noyau triazacyclohexane adopte la conformation chaise avec l'orientation équatoriale-diaxiale des groupes aryles similaire à celle du composé 1,3,5-tri(*p*-méthoxyphényl) (**70**). La répulsion entre les groupes aryles axiaux est allégée par le déplacement des liaisons axiales N-C (aryle) vers l'extérieur d'un tétraèdre par un angle qui varie entre  $15$ - $24^{\circ}$ . Les angles de torsion autour des liaisons C-N sont dans l'intervalle 56,6-57,2( $3^{\circ}$ ) pour le (**70**). Les longueurs des liaisons N-C dans le cycle sont 1,445-1,48( $3$ )Å, et celles dans l'exocycle sont 1,422-1,429( $2$ ) et 1,416-1,421( $3$ ) Å pour les composés (**69**) et (**70**) respectivement. Les angles  $CH_2-N-CH_2$  sont 108,4 –109,8( $2$ ) et 112,4 ( $2$ ) 113,5 ( $2$ ) pour (**69**) et (**70**) respectivement<sup>31</sup>.

Le dérivé 1,3,5-tri(*p*-tolyméthyl) (**71**) cristallise dans le groupe d'espace  $P_1$  du système triclinique. La molécule adopte la conformation chaise avec l'orientation (aae) des groupes

tolyméthyles, les angles de torsions autour les liaisons N-C dans le cycle triazacyclohexane sont  $50,6(2)^{\circ}$ - $61,1(2)^{\circ}$ . Les angles  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$  dans le cycle sont  $108,074$ – $109,4^{\circ}$ , ainsi que ceux de  $\text{N-CH}_2\text{-N}$  sont  $111,5$ - $116,8^{\circ}$ . Les longueurs des liaisons N-C dans le cycle sont  $1,446$ - $1,477\text{\AA}$ . La répulsion entre les groupes axiaux est allégée par le déplacement<sup>32</sup> des liaisons axiales N-CH<sub>2</sub> exocyclique vers l'extérieur d'un tétraèdre idéal par  $9^{\circ}$ .

Le 1,3,5-tri(*p*-tolyl) (72) cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace  $P_{21/C}$ . Il adopte la conformation chaise avec l'orientation équatoriale-diaxiale (aae) des groupes aryles, les atomes d'azote sont de forme pyramidale<sup>33</sup>.

Le composé 1,3,5-tricyclohexyl (73) cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace  $P_1$ . Le cycle triazacyclohexane adopte la conformation chaise avec l'orientation diéquatoriale-axiale des substituants, contrairement à celle du composé 1,3,5-tribenzyl. Ces résultats suggèrent que les répulsions diaxiales s'accroissent dans l'ordre  $\text{CH}_2\text{Ph} / \text{CH}_2\text{Ph} < \text{doublets libres} / \text{doublets libres} < \text{C}_6\text{H}_{11} / \text{C}_6\text{H}_{11}$ , conformément avec l'exigence stérique plus grande des groupements cyclohexyles, en comparaison avec celle des groupements benzyles<sup>34</sup>.



Les angles de torsion autour des liaisons N-C dans le cycle triazacyclohexane sont  $55,8 - 61,4^{\circ}$ , les liaisons N-C dans le cycle sont  $1,447 - 1,476$  moyen  $1,461 \text{ \AA}$ , et les liaisons N-C exocycle sont  $1,473 - 1,484$  moyen  $1,479 \text{ \AA}$ . Les angles de torsion dans le cyclohexane sont  $52,7 - 57,3$  moyen  $55,4^{\circ}$ .

Le 1,3,5-tri(*p*-nitrophényl) (74) était préparé par la réaction de 4-nitroaniline avec le DMSO et le pentoxyde phosphore, cristallise dans le groupe d'espace  $P_{21}/4$ . Le cycle triazacyclohexane adopte la conformation bateau croisé dont les angles de torsions sont  $-25,3$  (2),  $-41,3$  (2),  $70,3$  (2),  $-27,7$  (2),  $-35,8$  (2) et  $66,0$  (2)<sup>0</sup>. Les angles des plans  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$  sont  $3,3$  (2),  $21,2$  (2) et  $29,5$  (3)<sup>0</sup>, ainsi que les longueurs des liaisons N-C(aryl) du cycle triazacyclohexane sont  $1,442$  (3) et  $1,474$  (3)  $\text{ \AA}$ <sup>35</sup>.

Les composés triazacyclohexanes (75), (76), (77) ont été préparés par la réaction de condensation de formaldéhyde avec *o*-fluoroaniline, *m*-fluoroaniline et *p*-fluoroaniline respectivement. Ils sont cristallisés dans les groupes d'espaces :  $P2_1/C$ ,  $Pbca$ , et  $Cmca$  respectivement<sup>36</sup>.

Les études cristallographiques des 1,3,5-tri(*o*-, *m*- et *p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexanes ont révélé des exemples de conformation chaise pour 1,3,5-triazacyclohexanes avec orientation diaxiale-équatoriale des groupes aryles. La répulsion entre les groupes aryles axiaux est allégée par les liaisons axiales N-C(aryle) qui sont déplacées à l'extérieur d'un tétraèdre idéal par un angle varie entre  $17^{\circ} - 21^{\circ}$ . L'orientation du cycle aryle équatorial autour de la liaison N-C(aryl) dépend de la position du substituant F. Dans le composé *p*-F, l'angle entre le noyau aromatique équatorial et le plan de symétrie du cycle triazacyclohexane est  $90^{\circ}$  et dans ce cas il y a un maximum recouvrement entre le doublet libre  $\text{sp}^3$  de l'atome d'azote et le système  $\pi$  du noyau aromatique, avec l'augmentation des effets stériques dans les composés *m*-et *o*-F, les angles analogues sont  $54,7^{\circ}$  et  $22,5^{\circ}$  et le minimum recouvrement du doublet libre avec les orbitales  $\pi$  dans le cas du *o*-F est associé avec cet atome N qui devient plus pyramidal que ceux des composés *m*-et *p*-F<sup>36</sup>.

#### I.1.4- Utilisation les composés 1,3,5- triazacyclohexanes :

Les composés triazacyclohexanes sont de première importance pour les chimistes travaillants dans l'industrie chimique, ils sont utilisés comme anticorrosives biocides (antivirales, bactéricides, fongicides, herbicides, insecticides), constituants de teinture, auxiliaires des polymères (activateur, catalyseur, constituant des polymères résistant à la flamme et à l'oxydation), colorants, et utilisés dans la fabrication de cuir<sup>17</sup>.

Les 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes, donnent des complexes stables avec plusieurs métaux : Chrome (III), Fer (III), Cuivre (II) et Zinc (II)<sup>37</sup>; Molybdène, Tungstène<sup>38,39</sup> aussi Zirconium, Iridium<sup>42</sup>, Manganèse, titane<sup>43</sup>.

Les complexes de triazacyclohexanes avec les métaux sont des systèmes de nombreux enzymes biologiques de cuivre qui sont entraînés dans l'activation d'oxygène<sup>44</sup>.

## **II- Théorie de Flottation**

### **II.1-Définition :**

La flottation est un procédé de séparation d'espèces minérales qui profite des différences d'hydrophilie de leurs surfaces. Le mécanisme fondamental de séparation dépend de l'adsorption d'un soluté ayant des propriétés de surfactant. De ce fait le mélange initial est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant des additifs chimiques convenables qui permettent à un constituant dont la surface est rendue aérophile de se fixer sur des bulles d'air et être transporté dans une mousse en surface alors que le ou les autres constituants restent dans l'autre phase connue sous le terme de pulpe<sup>45</sup>.

### **II.2-Historique du procédé et domaines d'application :**

La flottation est un procédé de traitement de minerais. Mise au point vers 1920, l'utilisation de la flottation naturelle est très ancienne. Elle a été appliquée depuis 2000 ans en minéralurgie pour séparer le minerai de sa gangue.

L'apparition du procédé de flottation remonte au début du siècle. La phase peut être un liquide tel qu'une huile émulsionnée ou un solide de faible densité comme des billes en matière plastique. Cependant dans la grande majorité des applications on utilise un gaz, et seul ce dernier cas sera considéré par la suite.

La flottation, jusqu'alors réservée au seul domaine de minéralurgie a rapidement été appliquée à bien d'autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lié à la diversification des procédés de génération de bulles et à l'application sur le marché de toute une gamme d'agents chimiques. Ces deux tendances ont en effet considérablement élargi les possibilités du procédé.

Actuellement, un grand nombre d'industries utilisent les possibilités de la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La flottation peut ainsi être utilisée pour la

récupération, la concentration et la valorisation de composés solides en suspension de nature diverse (particules, floques, colloïdes), de dispersion liquides (huiles, solvants,.....) ou des substances solubles<sup>46</sup>.

Comparativement, l'application du procédé de flottation au traitement des eaux résiduaires industrielles est relativement nouvelle. Ce n'est que dans les années 60 qu'elle est devenue un procédé alternatif à la décantation dans les traitements d'eaux à potabiliser, en particulier en Scandinavie et en Angleterre.

### **II.3- Principe de la flottation :**

La flottation utilise les propriétés de surface des minéraux afin de rendre certains d'entre eux sélectivement soit hydrophobes soit hydrophiles. Le minerai broyé sous forme de pulpe (mélange de particules et d'eau) est mis en contact avec des bulles d'air dans des cuves agitées (dites «cellules de flottation»)<sup>46</sup>. Les particules hydrophobes se collent aux bulles et montent ainsi à la surface de la pulpe, où elles sont récupérées. Les particules hydrophiles restent dans les cellules et s'écoulent en soutirage de celles-ci<sup>47</sup>.

Une grande variété de réactifs chimiques est utilisée, principalement pour modifier les états de surface des particules. En fin de chaîne de traitement, la pulpe de minerai concentré est épaissie, et séchée.

#### **II-.3.1- Granulométrie :**

En préalable à son arrivée dans l'atelier de flottation, le minerai doit cependant avoir été broyé à une granulométrie suffisamment fine. En effet, il est nécessaire que les particules puissent d'une part être «soulevées» par des bulles d'air, donc être d'une taille généralement inférieure à 0,2 mm, et d'autre part qu'elles soient monominérales en majorité, c'est-à-dire que les grains de minerai valorisables soient les plus distincts possibles des grains de gangue, et que le pourcentage de grains mixtes soit faible ou acceptable (on appelle «maille de libération» cette taille critique assignée à l'atelier de broyage)<sup>47</sup>.

### II.3.2-Rendement de flottation :

Le rendement de flottation dépend de plusieurs facteurs:

- La première condition est d'atteindre par broyage une libération convenable des particules à flotter.
- Une deuxième condition est d'assurer un bon conditionnement de la pulpe.
- Une troisième condition est la qualité et la température de la pulpe (la température de la pulpe est généralement celle de l'ambiante). La pulpe est conditionnée aussi avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

### II.4-Réactifs de flottation :

On classe les réactifs de flottation suivant leurs propriétés, en:

#### II.4.1-Collecteurs:

Un agent tensioactif (surfactant), molécule organique hétéropolaire constituée par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Selon que la charge de la tête polaire, après dissociation dans l'eau est négative ou positive, le collecteur est anionique ou cationique. Le caractère tensioactif est conféré par l'affinité de la chaîne pour la phase gazeuse, et de la tête polaire pour la phase liquide. La molécule tensioactive est donc orientée à l'interface air-eau<sup>48</sup>.

#### II.4.2- Moussants:

Ce sont des détergents, qui stabilisent la mousse, les meilleurs sont le mélanges détergent + hydrocarbure.

Le moussant par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles :

- La première fonction est de créer des interfaces liquide- gaz importantes.

- La deuxième fonction consiste à faciliter la fixation à l'interface liquide – gaz des particules collectées.
- La troisième fonction est de donner une écume (mousse + particule) pseudostable au-dessus de la cellule de flottation.

#### II.4.3- Régulateurs de pH :

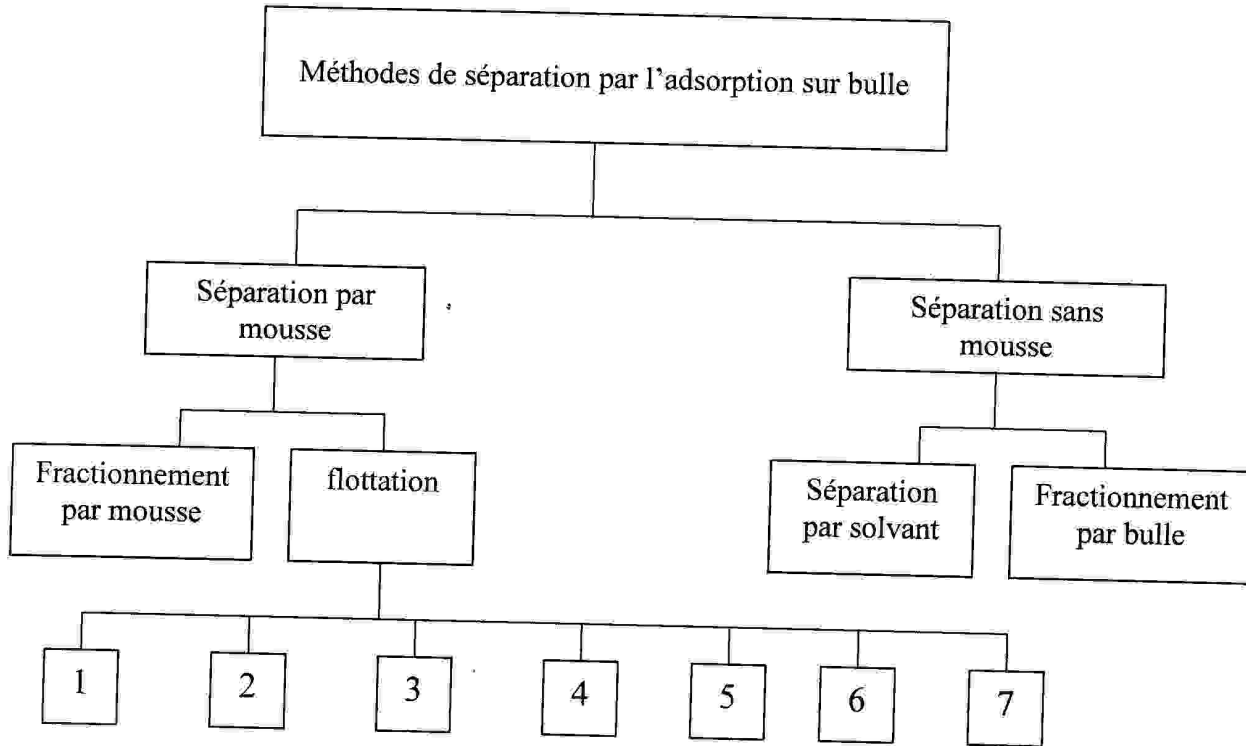
Le pH du milieu est de loin le paramètre le plus important, il peut affecter la nature des espèces ioniques en solution. Les phénomènes de surface sont très souvent sensibles au pH de la solution. Des agents qui modifient celui ci (acide sulfurique ...) sont couramment ajoutés dans la cellule<sup>49</sup>.

#### II.4.4- Activants et dépresseurs :

Les activants et les dépresseurs sont des réactifs chimiques qui permettent la sélectivité de l'hydrophobisation entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et de leurs interactions. On utilise aussi bien des sels métalliques (sulfate de cuivre, de zinc, de fer, bichromate...) que des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon, etc.). Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de grammes à quelques kilos par tonne de minerai. Certains ne sont pas biodégradables (cyanure de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitement, d'où un impact possible sur l'environnement, ce qui nécessite des précautions particulières<sup>47</sup>.

#### II-5-Types de flottation :

La flottation par mousse implique plusieurs subdivisions comme le montre l'organigramme<sup>50</sup> de schéma -15



**Schéma -15** : Classification d'adsorption sur bulle

- 1- La flottation des minerais: assure la séparation du minerai de sa gangue
- 2- La macroflottation: opère sur des macroparticules.
- 3- La microflottation: opère sur des micro-organismes .
- 4- La flottation par précipitation: enlèvement d'un précipité et l'agent précipitant est un surfactant.
- 5- La flottation ionique : enlèvement des ions à surfaces non actives en utilisant un surfactant.
- 6- La flottation moléculaire: enlèvement des molécules aux surfaces non actives en ajoutant un surfactant.
- 7- La flottation par fixation sur des particules colloïdales : enlèvement des particules dissoutes adsorbées sur des particules colloïdales.

## II.6 - Etude qualitative de l'adsorption des collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide<sup>51</sup>. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, des liaisons de Vander -Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité). On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible.

Le minéral utilisé en flottation est le quartz, il a une forme cristalline de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). A l'état naturel il a la forme d'un prisme hexagonal terminé par deux pyramides complexes.

Le quartz possède une activité<sup>52</sup> de flottation nettement apparente en  $\text{pH} = 7 - 8,5$ .

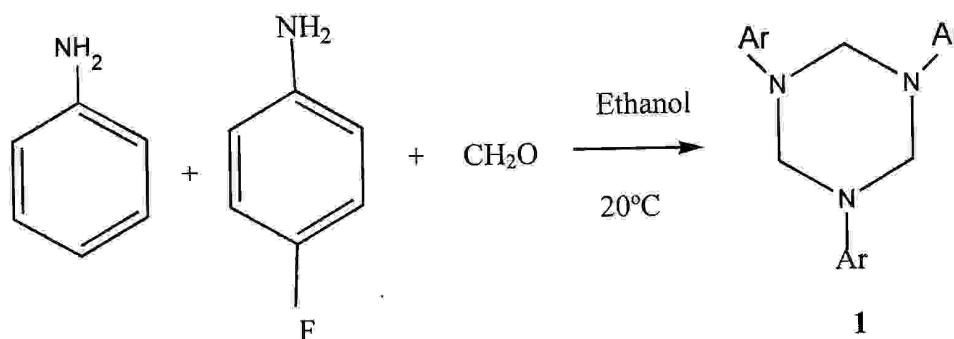
# CHAPITRE II

## Résultats et discussion

## II.1- Synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes :

### II.1.1-Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexanes à partir d'aniline et de *p*-fluoroaniline :

On a essayé de préparer un 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane **1** à partir de différentes fractions d'un mélange de deux réactifs selon la réaction suivante (Schéma -1) :



Ar = phényle

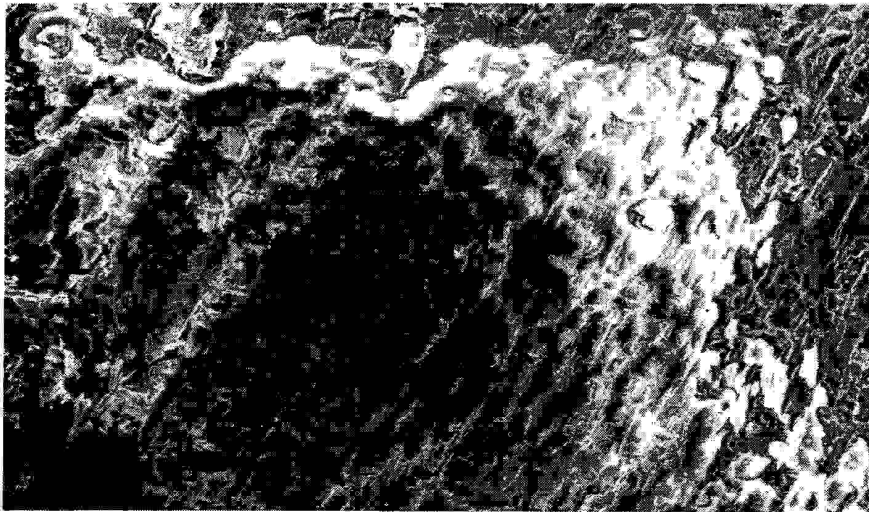
= *p*-fluorophényle

schéma-1

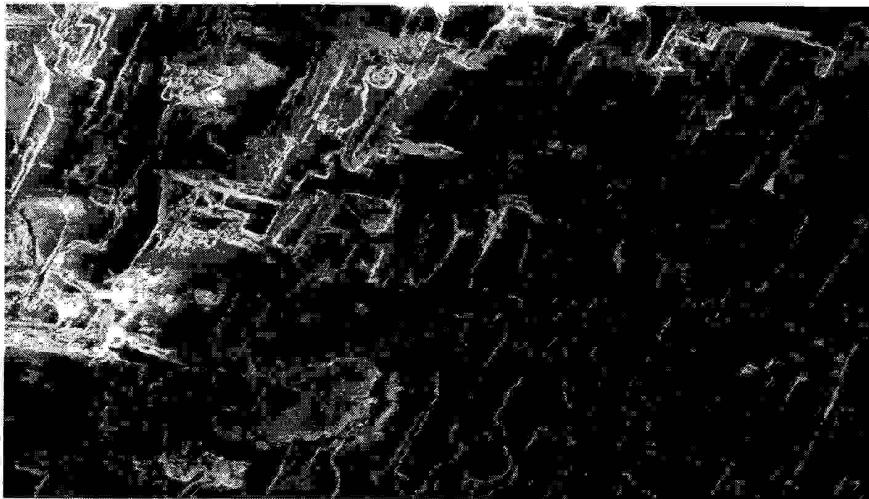
#### 1.1.1- La fraction (2 : 1) d'aniline et de *p*-fluoroaniline (composé-1):

La réaction de condensation mixte d'aniline et de *p*-fluoroaniline avec la formaline a donné un précipité blanc de rendement 92 % et de point de fusion 122°C. La recristallisation de ce produit dans un mélange de solvants (25 % éther diéthylique, 25 % chloroforme 20 % dichlorométhane, 15 % Ethanol, et 15 % cyclohexane) a permis d'obtenir des cristaux blancs sous forme plaquette (voir figure -1).

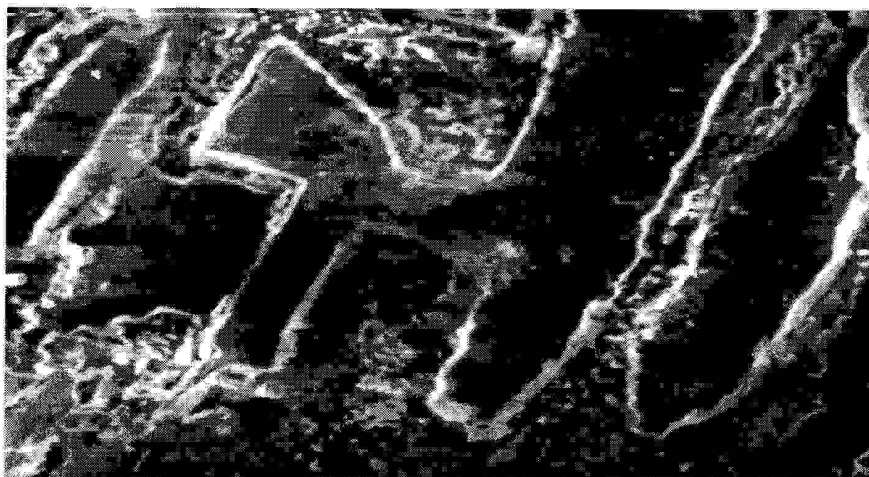
La C.C.M montre l'existence d'une seule tache de facteur de rétention 0,78.



**Figure -1(a)**



**Figure -1 (b)**



**Figure -1 (c)**

**1.1.1.a- Caractérisation par IR :**

Le spectre IR du composé-1 (figure-2) présente les bandes d'absorptions suivantes :

$\nu(\text{C-H})$  : les bandes de vibrations de valence des liaisons C-H du cycle aryle entre 3100-3030  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu(\text{N-C-N})$  les bandes de vibration de valence des liaisons N-C-N du cycle triazacyclohexane entre 2900-2842,9  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu(\text{C=C})$ : les bandes de vibration de valence des liaisons C=C du cycle aryle entre 1600-1450  $\text{cm}^{-1}$

$\delta(\text{CH}_2)$ : les bandes de déformation du groupe  $\text{CH}_2$  du cycle triazacyclohexane vers 1280  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu(\text{C-F})$  : les bandes de vibration de valence des liaisons C-F vers 1226,6  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu(\text{C-N})$  : les bandes de vibration de valence des liaisons N-C aromatique vers 1199,6  $\text{cm}^{-1}$ .

le pic d'absorption du cycle triazacyclohexane vers 1033,8  $\text{cm}^{-1}$ .

$\delta(\text{=CH})$  : les bandes de déformation  $\delta(\text{=CH})$  à 821,36 et 610  $\text{cm}^{-1}$ .

Les principales bandes sont reportées dans le tableau -1.

**Tableau -1** : bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé- 1.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	MOUVEMENTS
3030 – 3100	$\nu(\text{C-H})$
2900-2842,9	$\nu(\text{N-C-N})$
1600-1450	$\nu(\text{C=C})$
1280	$\delta(\text{CH}_2)$
1226,6	$\nu(\text{N-F})$
1199,60	$\nu(\text{N-C aromatique})$ .
1033,8	$\nu$ Cycle azacyclohexane
820	$\nu$ Cycle aryle
752 – 600	$\delta(\text{C-H})$ (hors du plan)

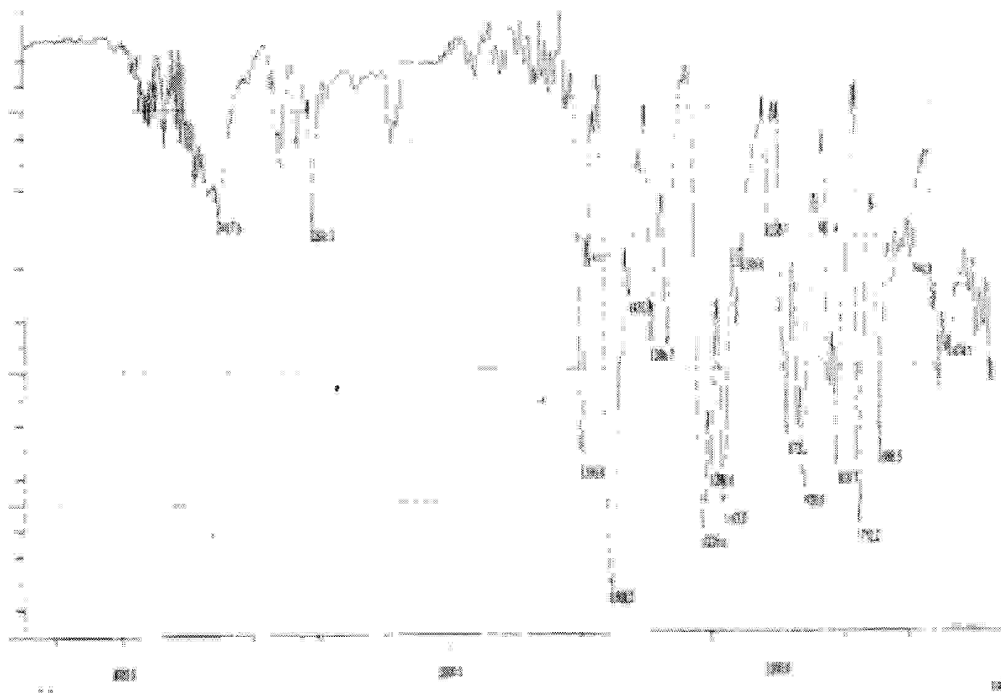


Figure –2 : spectre IR du composé-1

#### 1.1.1.b- Caractérisation par UV :

Les transitions du domaine UV sont des transitions électroniques et les spectres correspondants sont par fois appelés spectres électroniques. Les bandes d'absorption sont données en nombres  $\lambda$  en (nm).

Le spectre UV est fait de bandes larges très peu nombreuses c'est le maximum d'absorption de ces bandes qu'on considère. Le spectre UV du composé-1, qui fait l'objet de la figure-3, a un maximum intense à  $\lambda = 249,4$  nm qui correspond aux transitions électroniques  $n \rightarrow \pi$ .

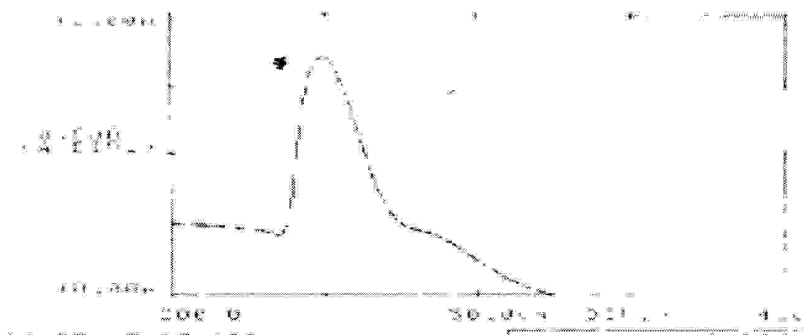


Figure –3 : spectre UV du composé-1

### 1.1.1.c- Caractérisation par RMN :

#### ♦ Caractérisation par RMN - $^1\text{H}$ :

La région comprise entre 4,7-5 ppm (figure-4) est plus particulièrement intéressante à examiner. En effet, dans cette région on observe clairement l'apparition de l'ensemble des pics (12 protons) caractéristiques des protons du cycle triazacyclohexane (N-CH<sub>2</sub>-N). L'ensemble des pics caractéristiques des protons des cycle aryle entre 6,8-7,3 ppm.

#### ♦ Caractérisation par RMN - $^{19}\text{F}$ :

Sur le spectre fluor, on observe la présence de trois signaux qui caractérisent les atomes fluors couplés aux protons des groupes aryles sous forme d'un multiplet, doublet de doublets, (système AB d'ordre 2).

Les deux signaux entre -59,6 et -60 ppm correspondent aux fluors des cycles aryles axiaux, ils sont intenses par rapport au signal à -59,5 ppm car les deux fluors des groupes fluorophényles à l'orientation axiale sont à 80% dans la maille (résultat des RX).

Le troisième fluor du cycle aryle équatorial apparaît vers -59,5 ppm. Ce signal est moins intense car le fluor du cycle fluorophényle en orientation équatoriale existe à 20% dans la maille (résultat des RX).

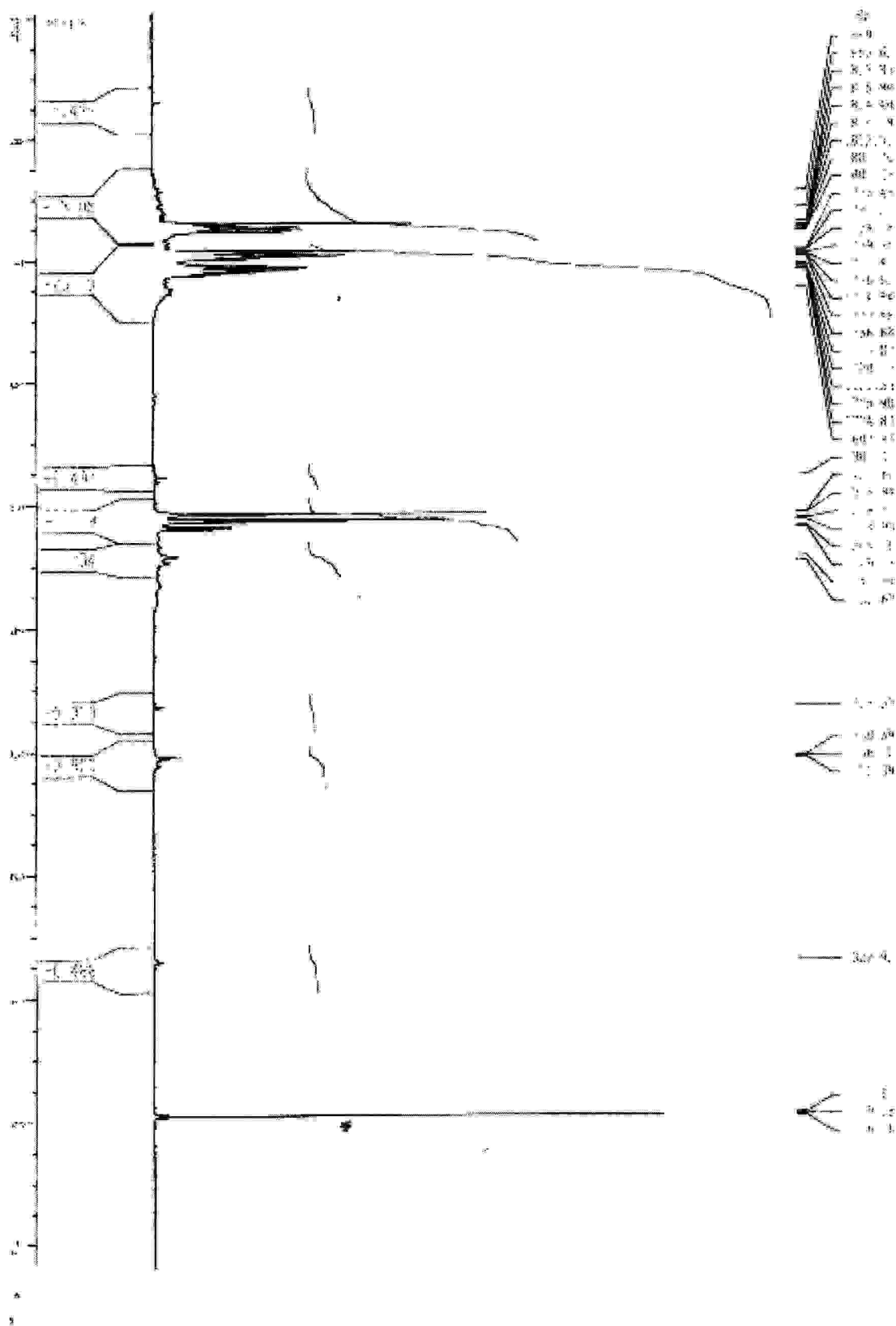


Figure-4 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé-1

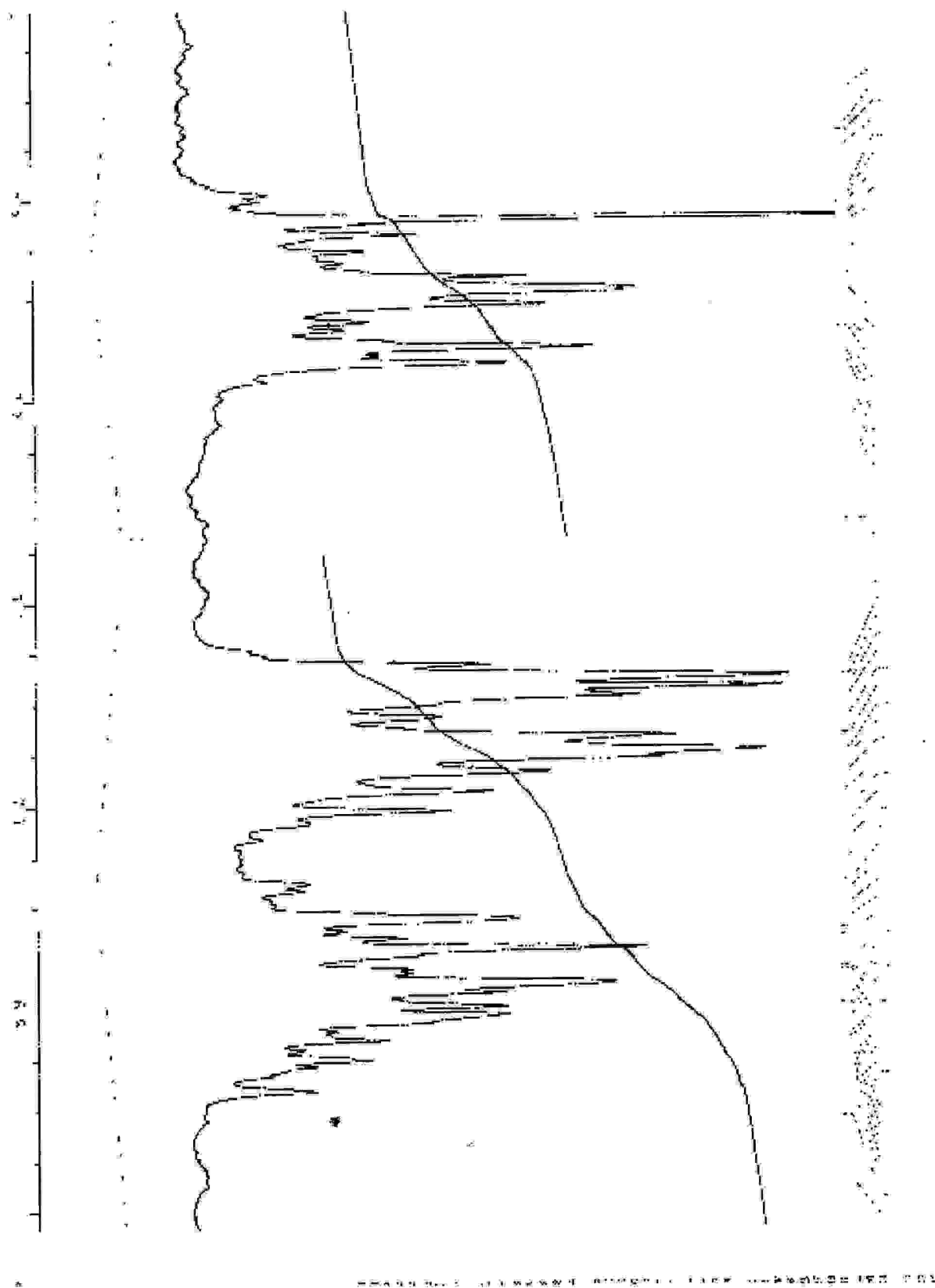
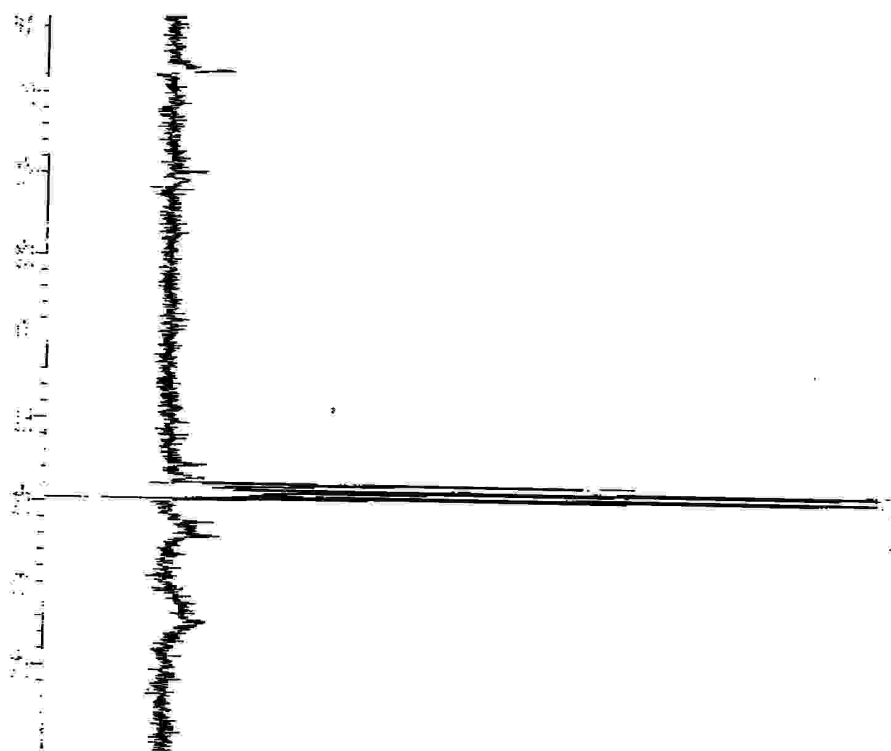


Figure-5 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé-1 dans la région 6,5 et 7,5 ppm



SI SCHE TRON : ECHANGEE

Figure-6 : Spectre RMN  $^{-19}\text{F}$  du composé-1

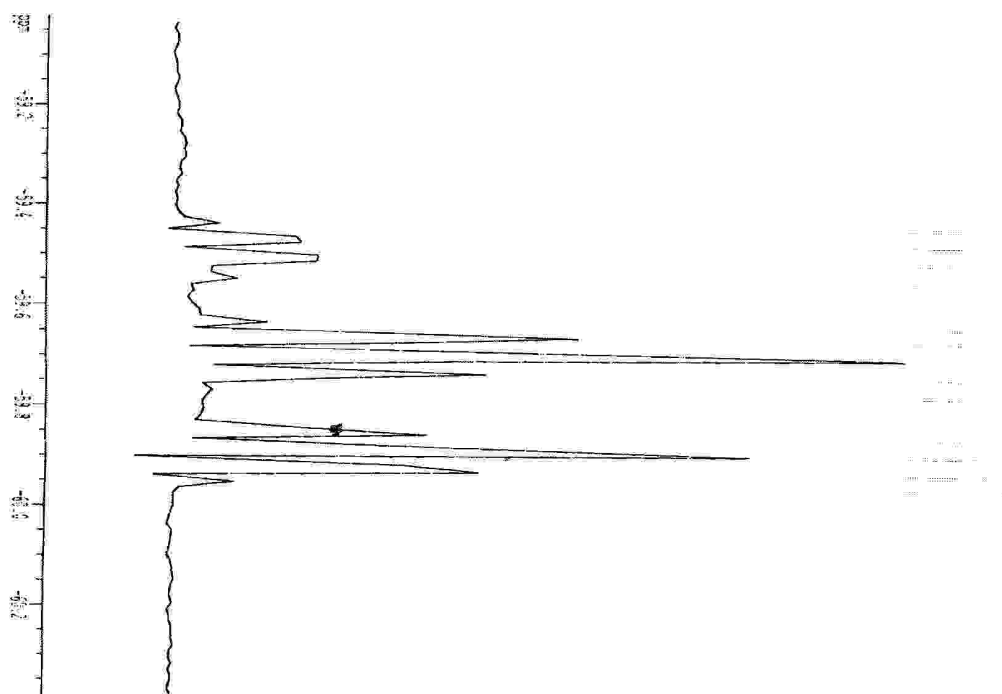


Figure-7 : spectre RMN  $^{-19}\text{F}$  du composé-1 dans la région  $-59,4-$   $-60,2$  ppm

### 1.1.1.d- Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes :

Généralement la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à base d'amines aromatiques 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-2). Le mécanisme d'une condensation simple, celle des aldéhydes et des amines conduit aux imines<sup>30</sup>.

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 (hémiaminal). 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<sup>55</sup>.

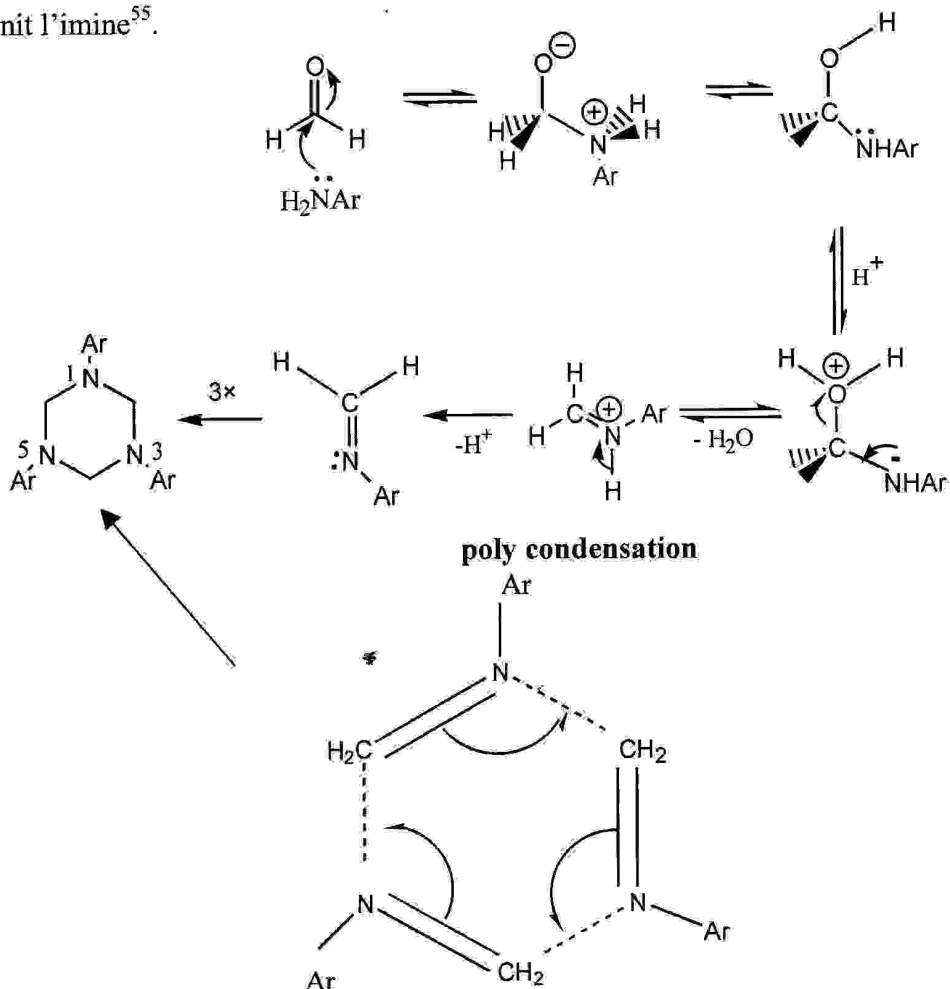


Schéma -2

**1.1.1.e- Etude structurale par diffraction des RX :**

Les composés cristallisent dans le groupe d'espace Pmcb du système orthorhombique avec les paramètres suivants :  $a = 5.850(5)$  Å,  $b = 14.206(5)$  Å,  $c = 20.199(5)$  Å,  $\alpha = 90.000(5)^\circ$ ,  $\beta = 90.000(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90.000(5)^\circ$ .

**Etude cristallographique****Enregistrement des intensités**

Les intensités diffractées par monocristal ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles kapaCCD, les mesures ont été effectuées dans un domaine  $2.47$  à  $27.47^\circ$ . Un très bon accord entre les intensités observées et calculées est obtenue en affinant les taux d'occupation du fluor sur les sites R1 et R2: il apparaît alors que le site R1 (multiplicité =0.5) est occupé à 20% par F (et par conséquent à 80% par H) et le site R2 (multiplicité=1) est occupé à 40% par F (et par conséquent à 60% par H). On est donc en présence d'un mélange de deux hypothèses (20 % du modèle 1: R1=F ; R2=H et 80 % du modèle 2: R1=H; R2=F). Les paramètres concernant la collection des données sont présentés dans le tableau-2

**Tableau -2 : données cristallographiques**

Formule chimique	C <sub>12</sub> H <sub>9.50</sub> F <sub>0.50</sub> N <sub>1.50</sub>
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pmcb
a(Å)	5.850(5)
b(Å)	14.206(5)
c(Å)	20.199(5)
$\alpha, \beta, \delta$	90.000(5)
v(Å <sup>3</sup> )	1678.6(16)
Z	8
d <sub>cal</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.458
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )*	0.095
F(000)	772
Température	113(2) K
<b>Collection des données</b>	
Diffractomètre	kapaCCD
Domaine angulaire (de 1) de (d'aniline et p-floroniline)	2.47 à 27.47 deg.
Nombre de réflexions mesurées/ utilisées	3614 / 1999
<b>Affinement</b>	
R1, wR2,	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1281

Les coordonnées cristallographiques, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux 3, 4, 5

**Tableau -3 :** les coordonnées cristallographiques ( $\times 10^{-4}$ )

	x	y	z	u(eq)
C(1)	3204(2)	4002(1)	5293(1)	38(1)
N(2)	5019(3)	2500	4179(1)	38(1)
N(3)	7015(2)	3357(1)	5029(1)	38(1)
C(4)	8295(3)	2500	5191(1)	41(1)
C(5)	5362(2)	3682(1)	5489(1)	35(1)
C(6)	1695(2)	4384(1)	5747(1)	43(1)
C(7)	2285(3)	4438(1)	6406(1)	47(1)
C(8)	-3561(3)	2500	8627(1)	36(1)
C(9)	4397(2)	4111(1)	6616(1)	46(1)
C(10)	6384(2)	3342(1)	4334(1)	40(1)
C(11)	5926(2)	3746(1)	6162(1)	41(1)
C(12)	-2751(3)	1665(1)	8352(1)	55(1)
C(13)	-1154(3)	3327(1)	7844(1)	66(1)
C(14)	-324(4)	2500	7586(1)	59(1)
F(1)	727(16)	2500	7083(5)	88(4)
F(2)	959(4)	4787(2)	6801(1)	58(1)

**Tableau- 4 :** *les distances interatomiques [Å]*

---

C(1)-C(6)	1.384(2)
C(1)-C(5)	1.399(2)
N(2)-C(8)#	1 1.404(2)
N(2)-C(10)#	2 1.4717(16)
N(2)-C(10)	1.4717(17)
N(3)-C(5)	1.4183(17)
N(3)-C(10)	1.4520(17)
N(3)-C(4)	1.4666(15)
C(4)-N(3)#	2 1.4666(15)
C(5)-C(11)	1.4020(18)
C(6)-C(7)	1.378(2)
C(7)-F(2)	1.219(3)
C(7)-C(9)	1.386(2)
C(8)-C(12)	1.3933(18)
C(8)-C(12)#	2 1.3933(18)
C(8)-N(2)#	3 1.404(2)
C(9)-C(11)	1.383(2)
C(12)-C(13)#	2 1.388(2)
C(13)-C(14)	1.374(2)
C(13)-C(12)#	2 1.388(2)
C(14)-F(1)	1.187(8)
C(14)-C(13)#	2 1.374(2)

---

**tableau -5 : les angles de liaisons (°)**

---

C(6)-C(1)-C(5)	120.99(12)
C(8)#1-N(2)-C(10)#2	119.88(8)
C(8)#1-N(2)-C(10)	119.88(8)
C(10)#2-N(2)-C(10)	108.73(15)
C(5)-N(3)-C(10)	117.72(11)
C(5)-N(3)-C(4)	118.16(12)
C(10)-N(3)-C(4)	109.49(11)
N(3)#2-C(4)-N(3)	112.27(14)
C(1)-C(5)-C(11)	117.80(12)
C(1)-C(5)-N(3)	122.36(12)
C(11)-C(5)-N(3)	119.72(12)
C(7)-C(6)-C(1)	120.19(13)
F(2)-C(7)-C(6)	119.75(18)
F(2)-C(7)-C(9)	120.22(18)
C(6)-C(7)-C(9)	120.02(13)
C(12)-C(8)-C(12)#2	116.82(18)
C(12)-C(8)-N(2)#3	121.54(9)
C(12)#2-C(8)-N(2)#3	121.54(9)
C(11)-C(9)-C(7)	119.94(13)
N(3)-C(10)-N(2)	110.81(10)
C(9)-C(11)-C(5)	121.03(13)
C(13)#2-C(12)-C(8)	121.09(16)
C(14)-C(13)-C(12)#2	121.74(16)
F(1)-C(14)-C(13)#2	120.53(12)
F(1)-C(14)-C(13)	120.53(12)

---

**Tableau-6 : les facteurs d'agitation thermique anisotrope :**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	38(1)	35(1)	41(1)	2(1)	-6(1)	-6(1)
N(2)	47(1)	33(1)	33(1)	0	-3(1)	0
N(3)	38(1)	37(1)	39(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(4)	32(1)	44(1)	46(1)	0	-3(1)	0
C(5)	36(1)	30(1)	40(1)	0(1)	-3(1)	-8(1)
C(6)	38(1)	36(1)	54(1)	5(1)	0(1)	-3(1)
C(7)	50(1)	40(1)	51(1)	2(1)	7(1)	-5(1)
C(8)	41(1)	41(1)	26(1)	0	-4(1)	0
C(9)	55(1)	45(1)	37(1)	0(1)	0(1)	-8(1)
C(10)	45(1)	37(1)	38(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(11)	41(1)	42(1)	40(1)	0(1)	-7(1)	-5(1)
C(12)	78(1)	45(1)	41(1)	5(1)	14(1)	13(1)
C(13)	87(1)	66(1)	44(1)	-6(1)	17(1)	-28(1)
C(14)	58(1)	85(2)	33(1)	0	4(1)	0
F(1)	93(7)	85(6)	87(7)	0	45(5)	0
F(2)	64(2)	58(2)	51(1)	-3(1)	21(1)	6(1)

**1.1.1.f- L'analyse conformationnelle :**

La réaction d'aniline et de *p*-fluoroaniline de la fraction (2 : 1) a donné un mélange de deux composés: 1,3-di(*p*-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexane à 80% et le 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane à 20% (voir figure-8, -9). Le composé à 80% dans la maille adopte la conformation chaise du cycle 1,3,5-triazacyclohexane avec l'orientation des groupes *p*-fluorophényles diaxiales et celle équatoriale du groupe phényle. Le composé à 20% dans la maille adopte la même conformation du composé à 80%, mais avec orientation diaxiales des groupes phényles et celle équatoriale du groupe *p*-fluorophényle.

Dans les deux composés, l'angle entre le plan du cycle aromatique équatorial et le plan de symétrie de la molécule est  $90^{\circ}$ , et dans ce cas il y a un maximum recouvrement entre les doublets libres portées par les atomes d'azote et les orbitales  $\pi$  du cycle aromatique.

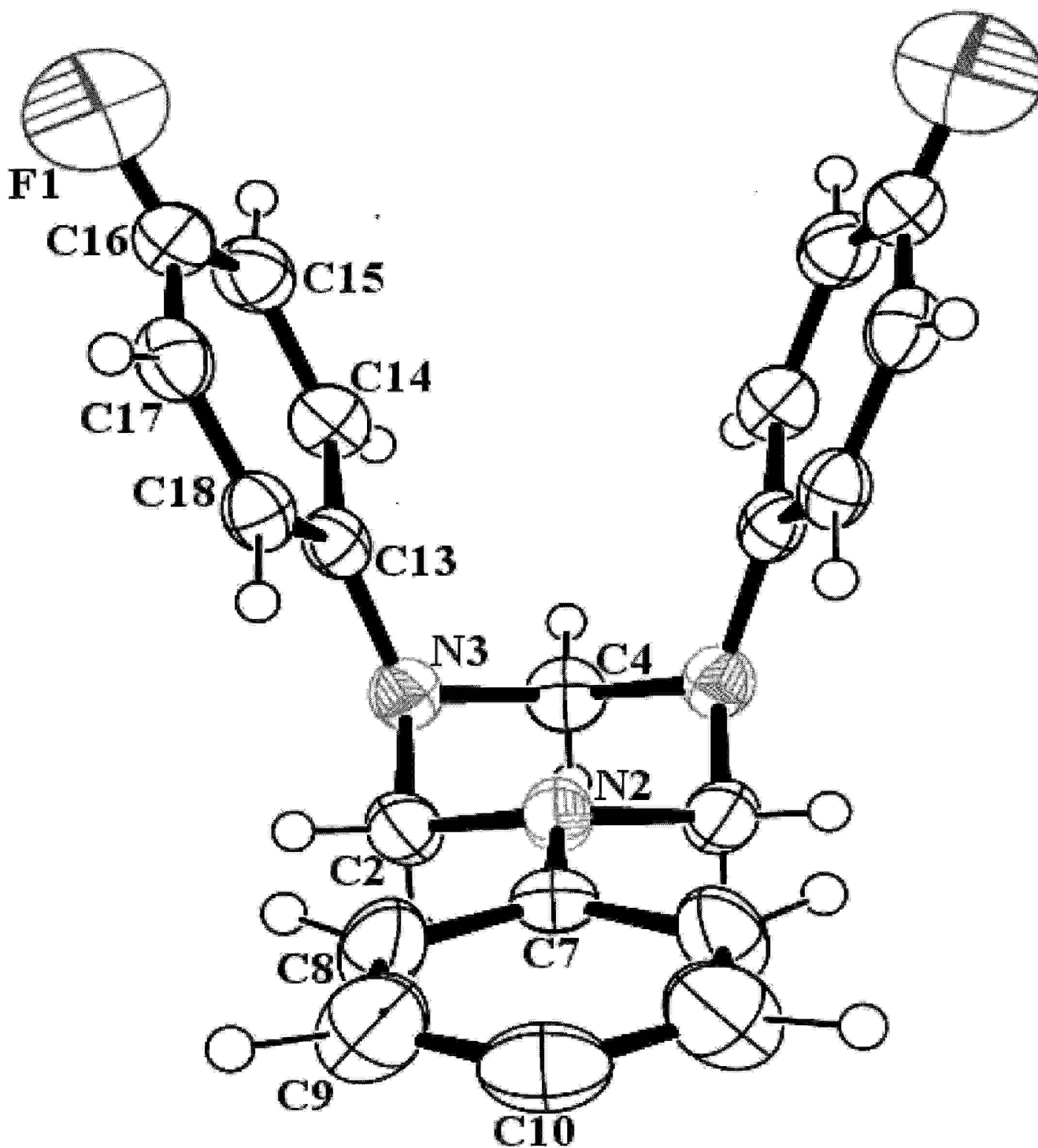


Figure-8 : Ortep de la molécule 1,3-di(*p*-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexanes

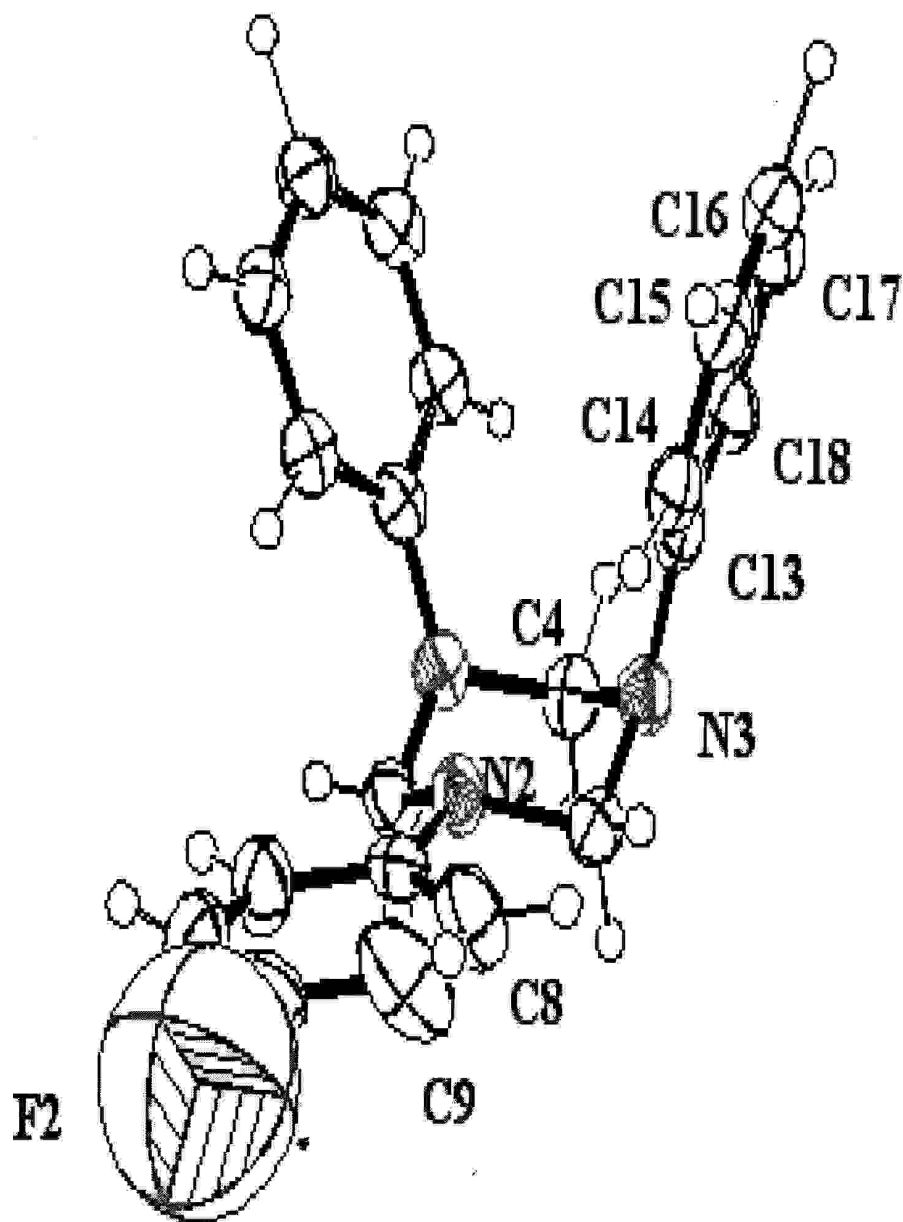


Figure-9 : Ortep de la molécule 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl 1,3,5-triazacyclohexane

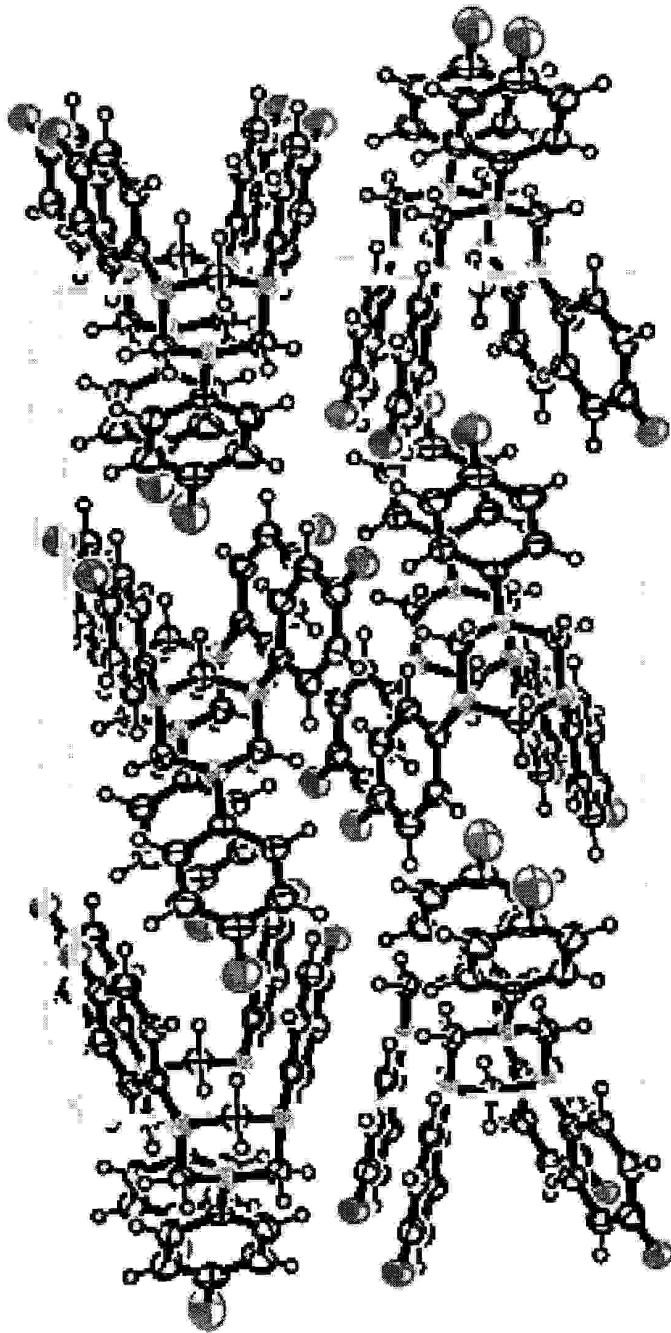


Figure -10: Ortep de la maille

### 1.1.2- La fraction (1 : 1) d'aniline et de *p*-floronaniline :

La réaction de condensation d'aniline et de *p*-fluoroaniline respectivement en proportion d'égalité (1 : 1) avec la formale a donné des cristaux blancs de point de fusion 118 – 120 °C et de facteur de rétention 0,61.

L'accroissement cristallin de ce précipité dans un mélange de solvants de l'éther diéthylnique et le chloroforme, a permis d'obtenir des cristaux blancs sous forme aiguilles.

#### 1.1.2.a- Caractérisation par IR :

Le spectre infrarouge du composé-2 dans KBr illustre l'apparition des mêmes bande d'absorption que celles du composé-1 mais avec des intensités différentes (voir figure -11).

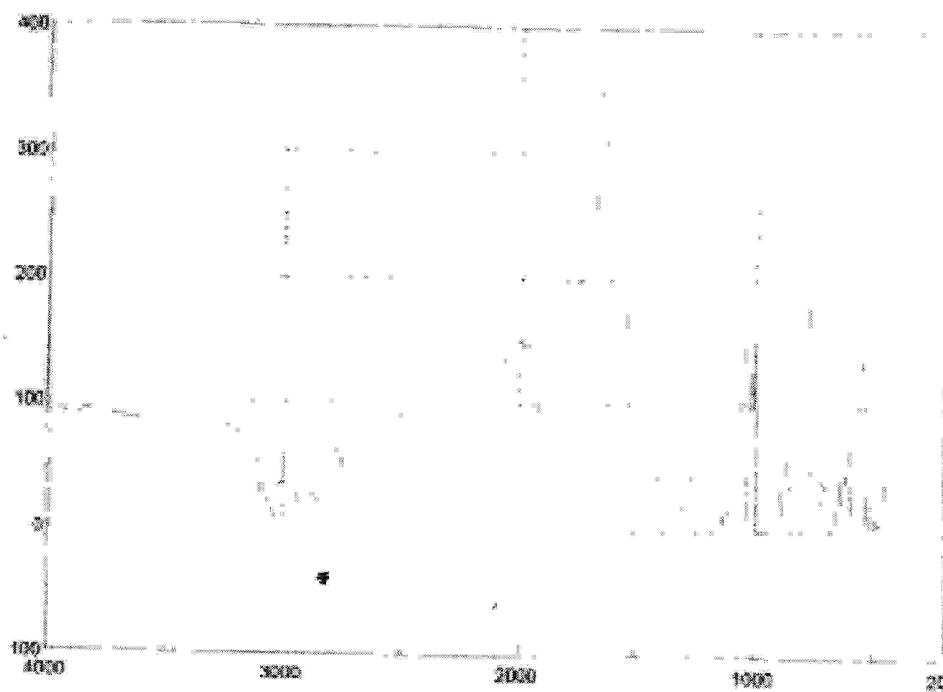


Figure – 11 : spectre IR du composé -2

Le spectre UV du composé-2 (figure -12) Montre un maximum intense à  $\lambda = 251$  nm.

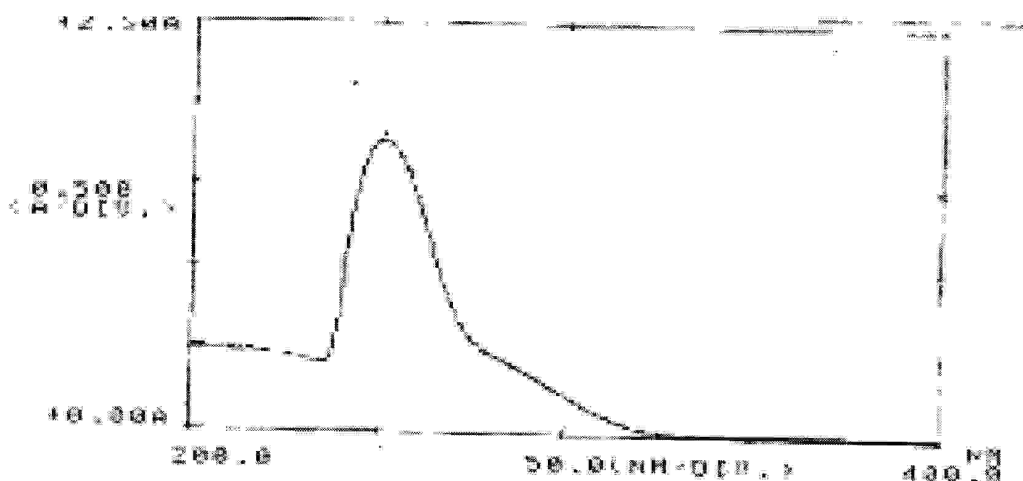


Figure -12 : spectre UV du composé-2.

#### 1.1.2.b- Caractérisation du composé-2 par GCD :

Le composé-2 à analyser est chauffé, donc ionisé il peut avoir des ruptures de liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire formant ainsi des ions fragments caractéristiques qui sont ensuite séparés par différence entre leur temps de rétention respectif (figure-13).

Puis chaque ion fragment est pénétré dans le spectromètre de masse.

Interprétation des résultats de spectromètre de masse :

- Substance-1 temps 3.51 minutes (figure 14(a)) :

Le pic le plus important à masse 105 peut être attribué à l'ion  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{CH}_2]^+$ .

Les pics 104, 77, 51 peuvent être attribués aux ions de formules  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{CH}]^+$  ;

$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  ;  $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ .

- Substance-2 temps 3,595 minutes (figure 14(b)) :

Le pic le plus important à masse 123 peut être attribué à l'ion  $[\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH}_2]^+$  .

Les pics 95, 76, 50 peuvent être attribués aux ions de formules :  $[\text{F-C}_6\text{H}_4]^+$  ;

$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$  ;  $[\text{C}_4\text{H}_2]^+$

- substance-3 temps 3,965 minutes (figure 14(c)) :

Le pic le plus important à masse 93 peut être attribué à l'ion d'aniline.

- Substance-4 temps 3,595 minutes (figure 14(d)) :

Le pic le plus important à masse 111 peut être attribué à l'ion de parafluoroaniline.

- Substance-5 temps 5,534 minutes (figure 14(E)) :

le pic le plus important à masse 122 peut être attribué à l'ion  $[\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH}]^+$  .

Substance-6 temps 7,278 minutes (figure 14(g)) : On remarque que l'intensité de pic de masse 105 de  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=CH}_2]^+$  est doublée que celle de pic de masse 123 qui correspond à l'ion  $[\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH}_2]^+$ . C'est pour cette raison on propose que le composé-2 soit : 1,3-diphényl-5-(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

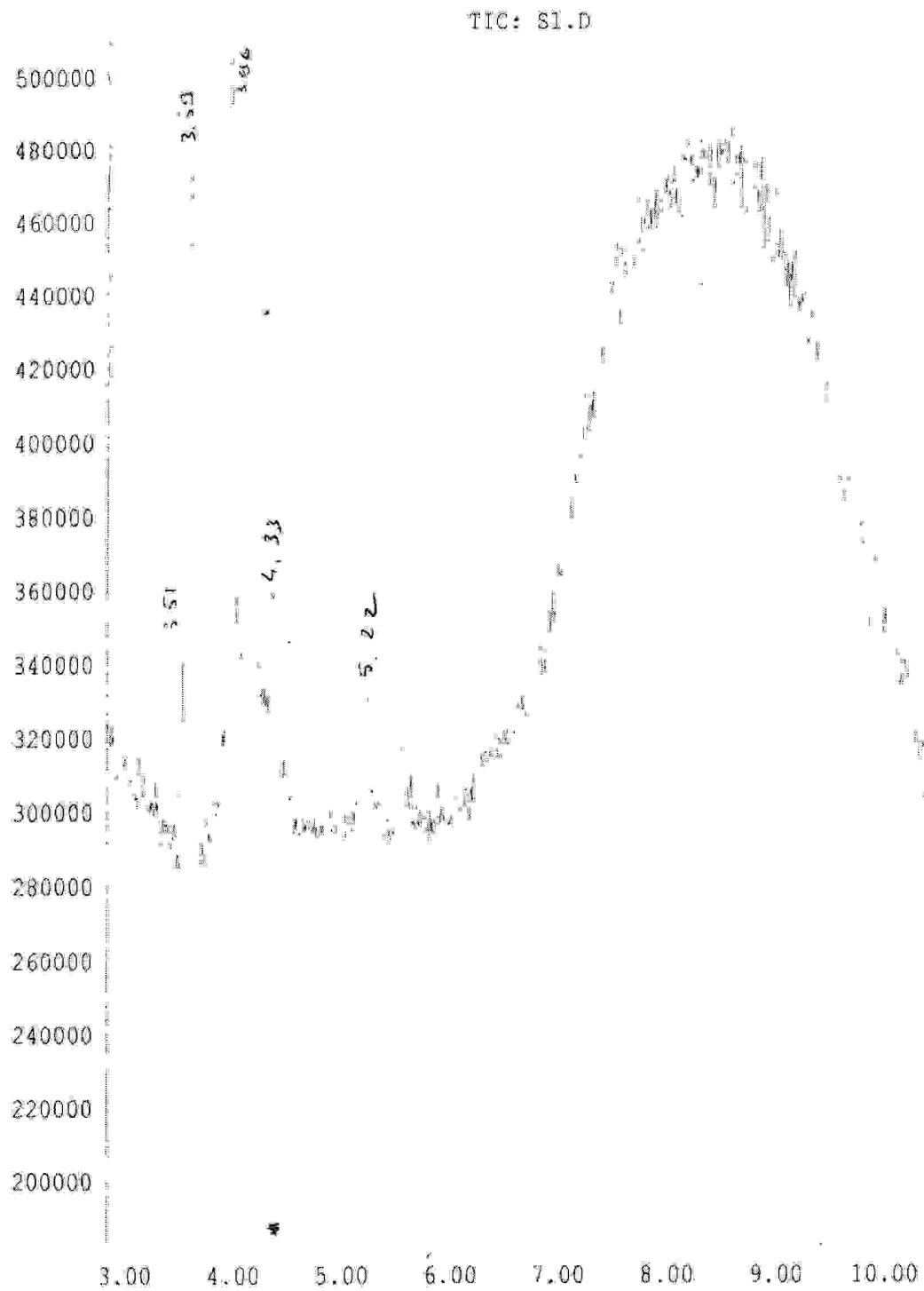


Figure -13 : chromatogramme du composé-2

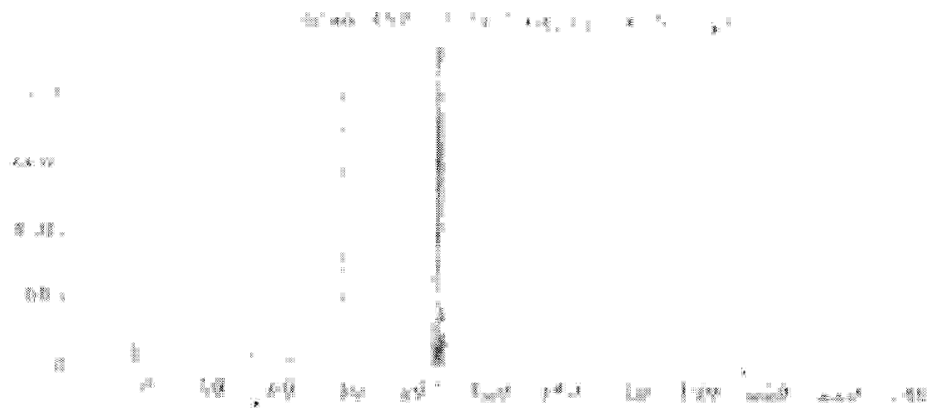


Figure – 14(a) : spectre de masse de la substance 1

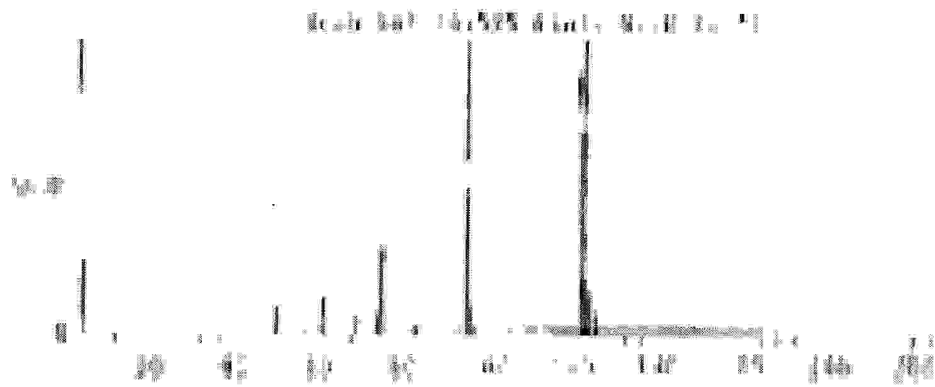


Figure – 14(b) : spectre de masse de la substance 2

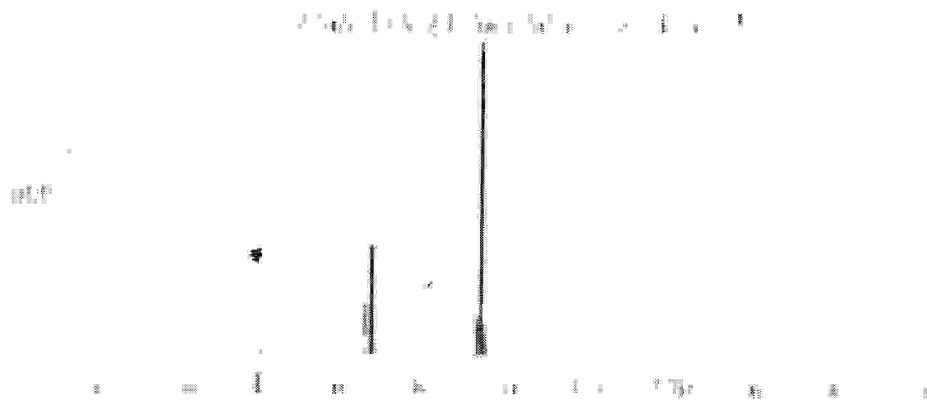


Figure – 14(c) : spectre de masse de la substance 3

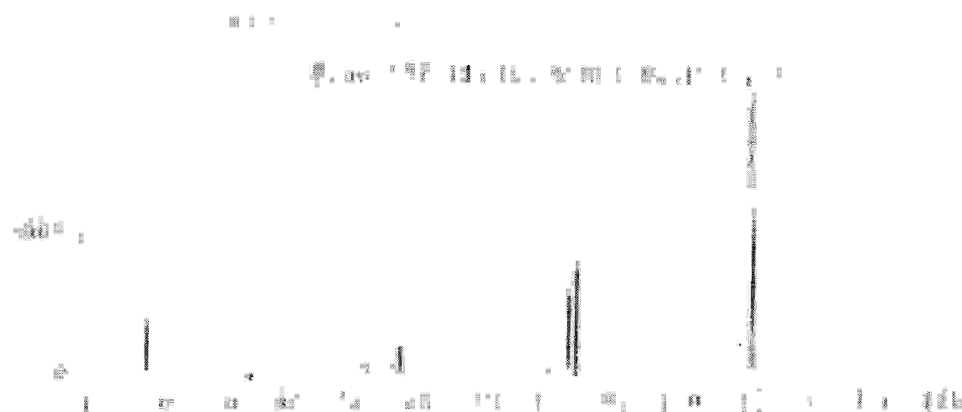


Figure – 14(d) : spectre de masse de la substance 4

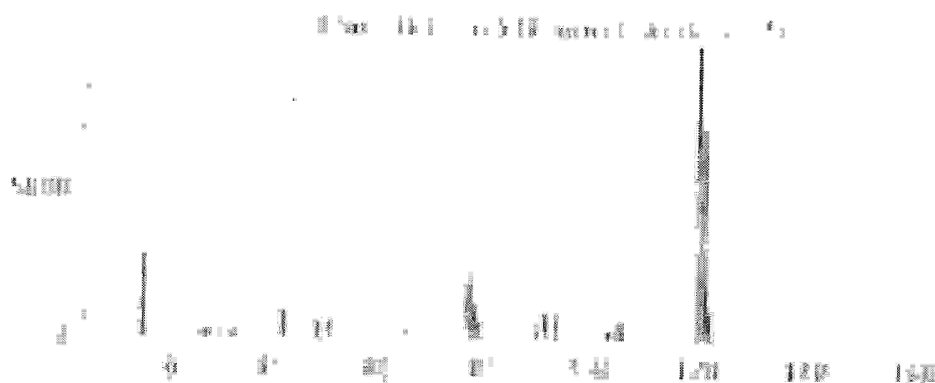


Figure – 14(e) : spectre de masse de la substance 5

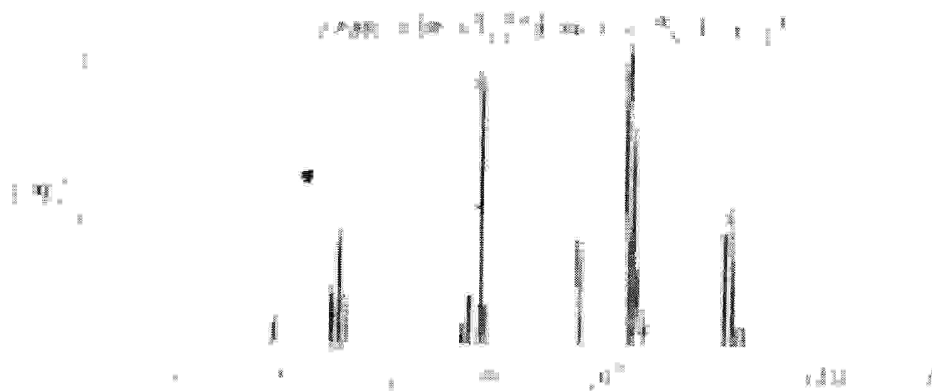


Figure – 14(f) : spectre de masse de la substance 6

### 1.1.3- La fraction (1 : 2) d'aniline et de *p*-floroniline (composé-3):

La même réaction précédente en proportion (1 : 2) d'aniline et de *p*-fluoroaniline a donné un produit blanc de point de fusion 142°C.

#### 1.1.3.a- Caractérisation par IR :

Le spectre infrarouge du composé-3 (figure-15) présente des bandes d'absorptions entre 3100 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-H du cycle aromatique.

Une bande à 2848,35  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\nu(\text{N-C-N})$ .

Les vibrations entre 1637  $\text{cm}^{-1}$  et 1448,28  $\text{cm}^{-1}$  sont celles d'un squelette aromatique  $\nu(\text{C=C})$ . On observe des bandes de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  à 1301,72  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de vibration  $\nu(\text{C-F})$  à 1222,65. Le composé-3 est caractérisé aussi par la bande de vibration du cycle triazacyclohexane à 1010,52  $\text{cm}^{-1}$  et entre 916,022-852,38 celles du cycle phényle. Les bandes de déformation  $\delta(\text{C-H})$  apparaissent entre 827,312 et 615,181  $\text{cm}^{-1}$ .

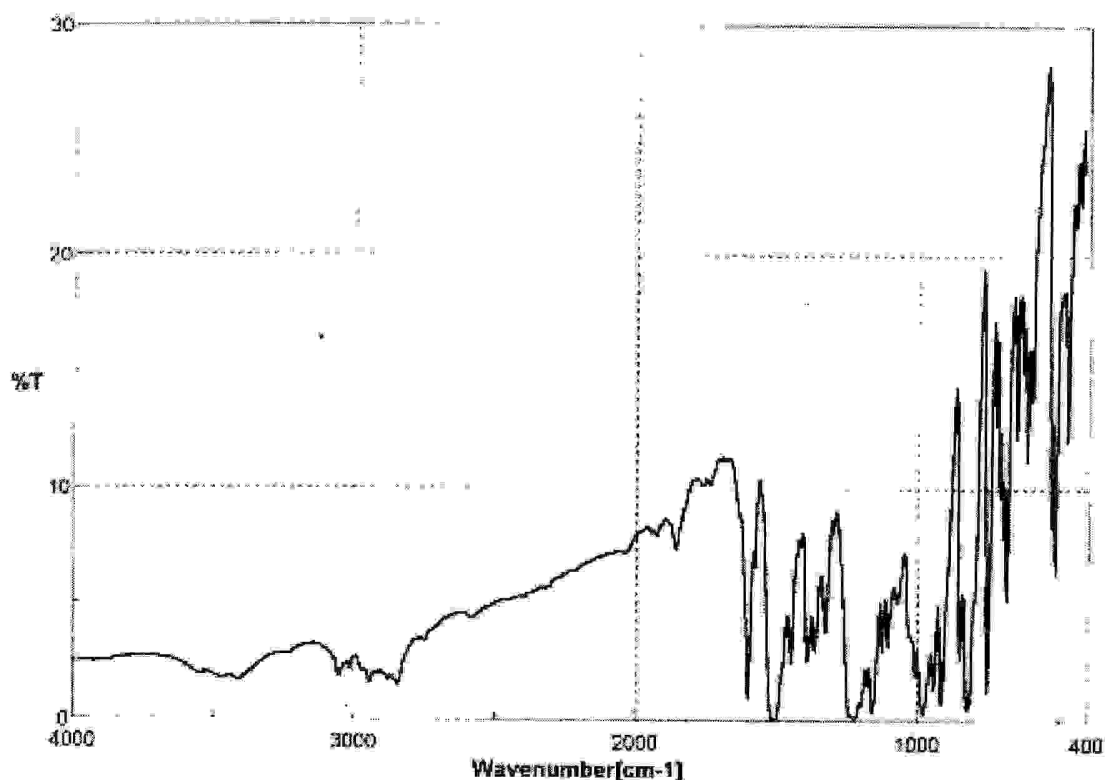


Figure – 15: spectre IR du composé -3

### 1.1.3.b- Caractérisation du composé-3 par RMN :

- Caractérisation du composé-3 par RMN  $^1\text{H}$  :

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé-3 (figure-16) est caractérisé par la présence des pics suivants :

- Les pics des groupes  $\text{CH}_2$  (12 protons) des cycles triazacyclohexanes apparaissent dans le domaine 4,78-4,88 ppm. Le pic à 4,78 ppm caractérise les protons des groupes  $\text{CH}_2$  du cycle triazacyclohexane du composé à 60% avec les substituants *p*-fluorophényles (voir figure-16-a, spectre RMN- $^1\text{H}$  étalonné dans la région 4,78-4,88 ppm), alors que le pic vers 4,847 ppm caractérise les deux groupes  $\text{CH}_2$  liés aux deux groupes phényles du composé à 40%, (résultat des RX) (figure-16-a).
- La région comprise entre 7,3-6,8 ppm (figure-17) est plus particulièrement intéressante à examiner, dans cette région on observe l'apparition de l'ensemble des pics caractéristiques des protons (26 protons) des cycles aryles.

Les informations obtenues sont présentées dans le tableau-7

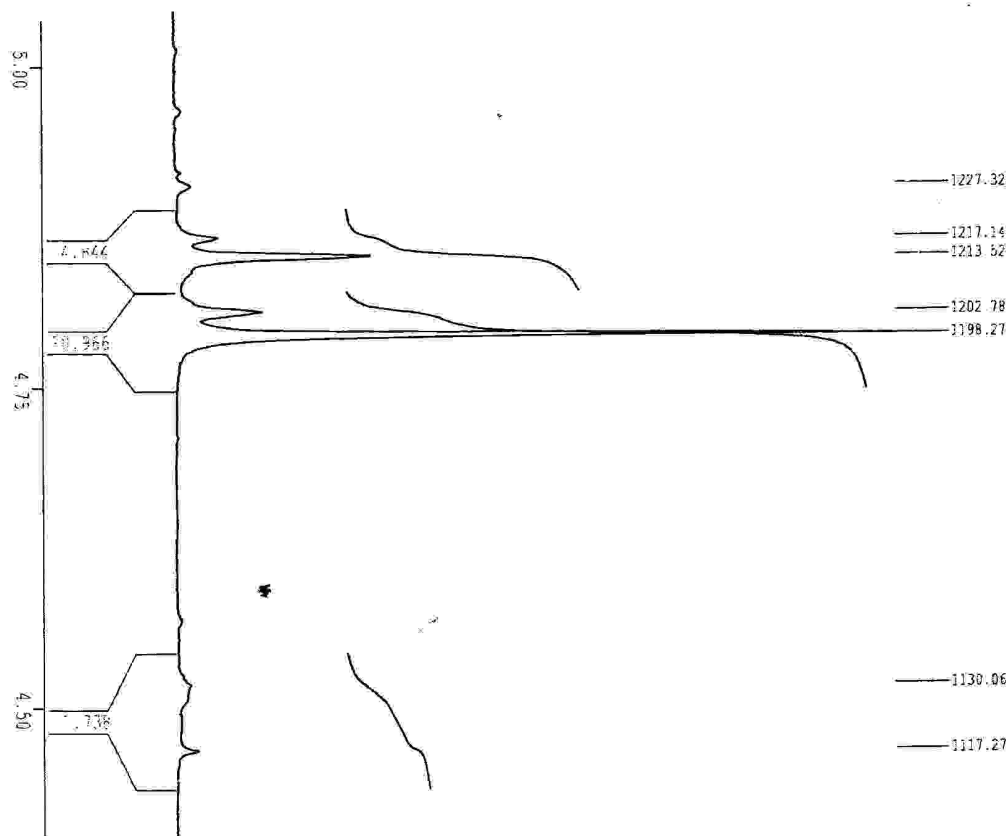
**Tableau -7** : déplacement chimique  $\delta$  en ppm dans le spectre RMN- $^1H$

groupement	déplacement chimique $\delta$ en ppm
-CH <sub>2</sub> du cycle triazacyclohexane	4,7-5
-CH= des groupes aryles	6,8-7,2

• Caractérisation du composé-3 par RMN -  $^{19}F$  :

Le spectre RMN -  $^{19}F$  (figure -18, 19) du composé-3 est caractérisé par la présence des pics suivants :

- Doublet de doubles de fluors couplés aux protons du cycle *p*-fluorophényle ( $J_{F-Hm} = 3,7-3,8$  ;  $J_{F-Ho} = 7,4-7,5$ ) du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl) vers  $-59,64$  ppm.
- Doublet de doubles du fluor couplé aux protons d'aryle ( $J_{F-Hm} = 3,4-3,9$  ;  $J_{F-Ho} = 7,1-7,6$ ) du composé 1-(*p*-fluorophényl)-3,5- diphényl-1,3,5-triazacyclohexane vers  $-59,7$  ppm.



**Figure-16-a** : spectre RMN- $^1H$  du composé-3 dans la région 4,78-4,88 ppm

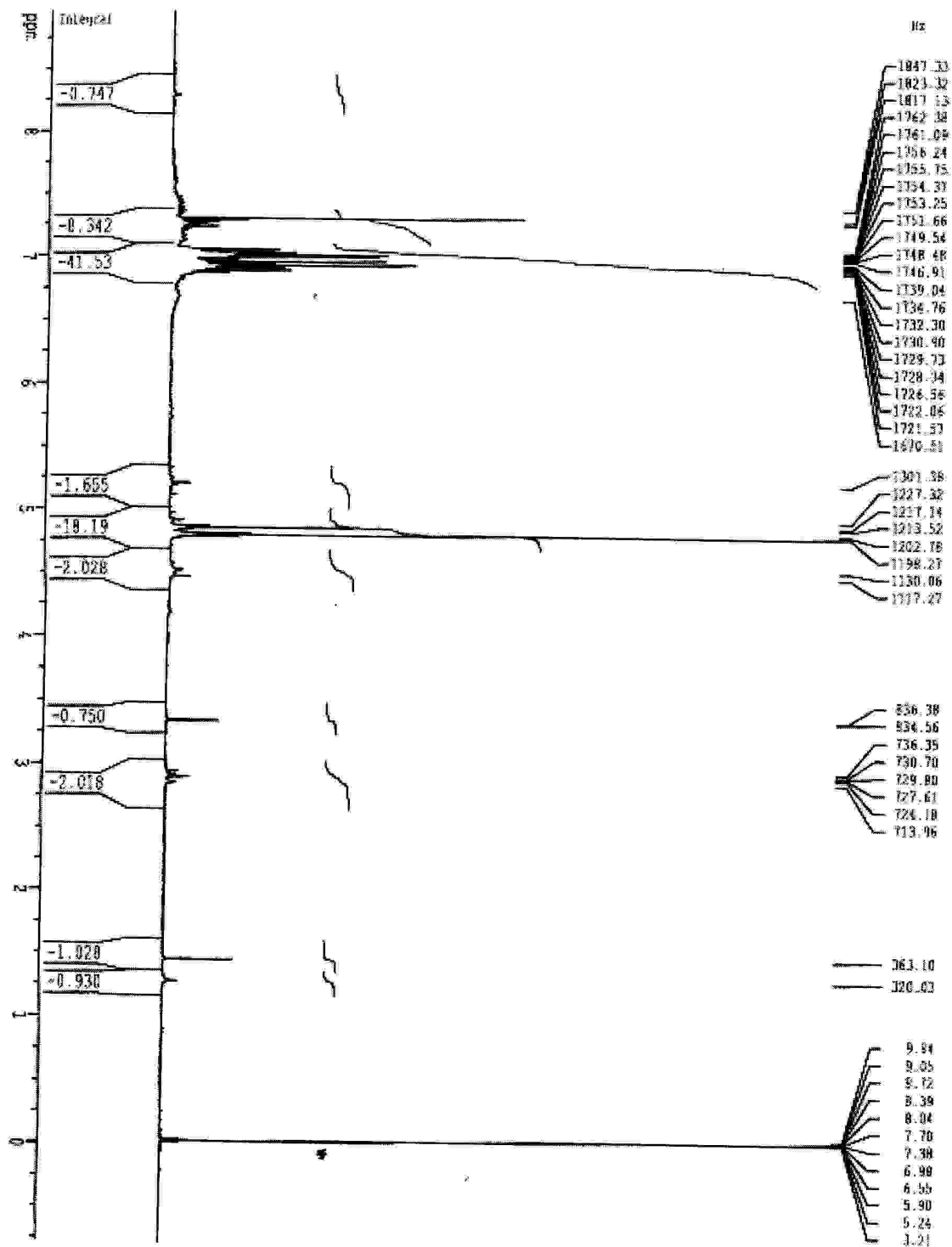


Figure - 16 : spectre RMN <sup>1</sup>H du composé -3

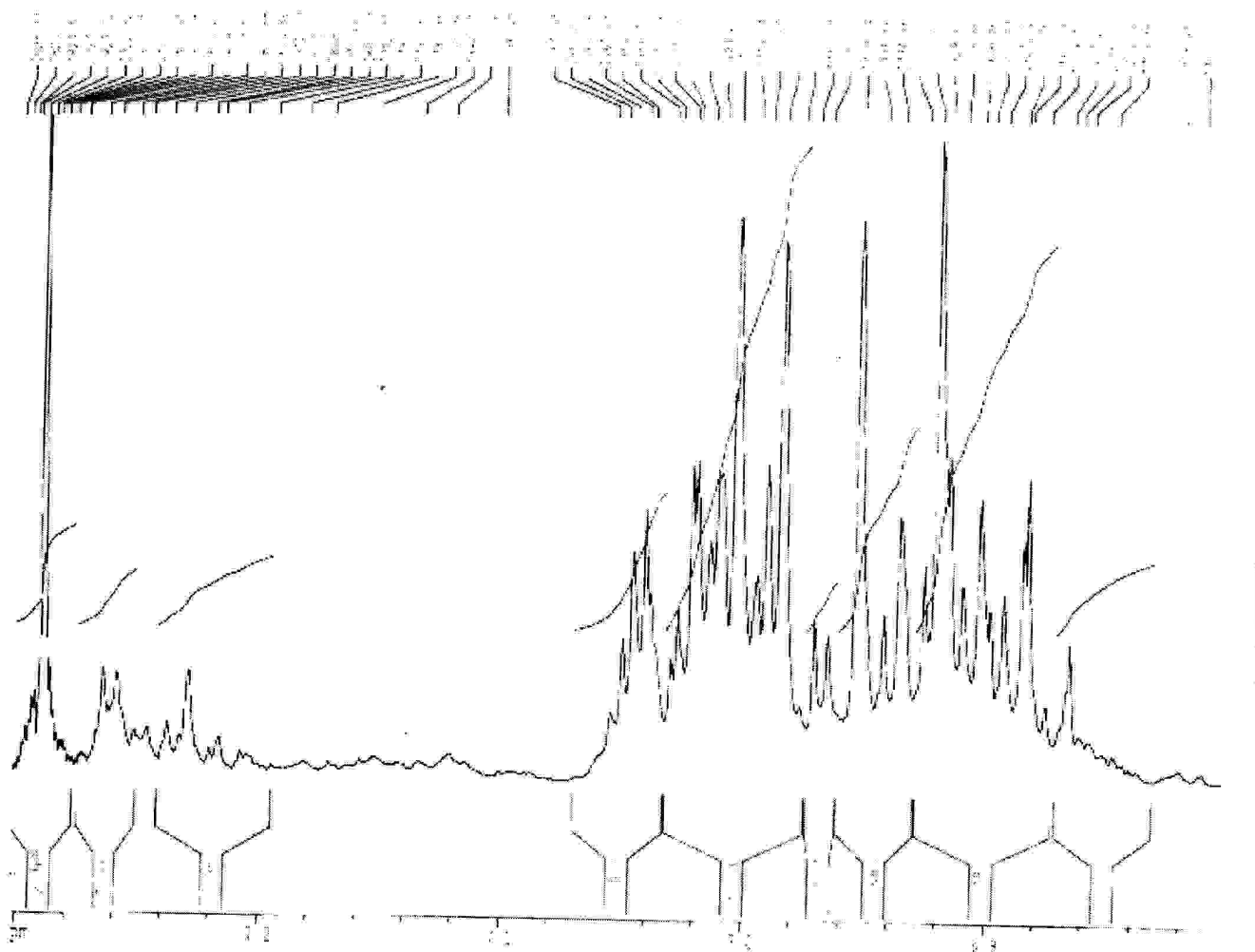


Figure – 17- : spectre RMN -<sup>1</sup>H du composé-3 dans la région 6,8-7,2 ppm

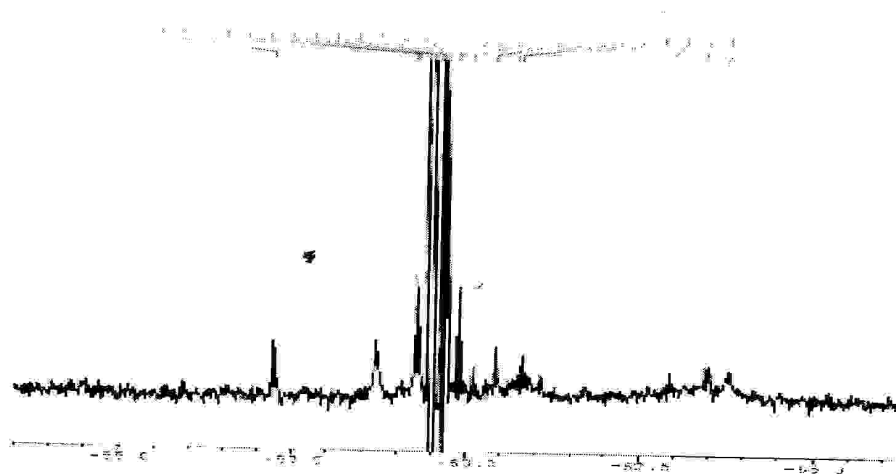


Figure – 18 : spectre RMN-<sup>19</sup>F du composé-3

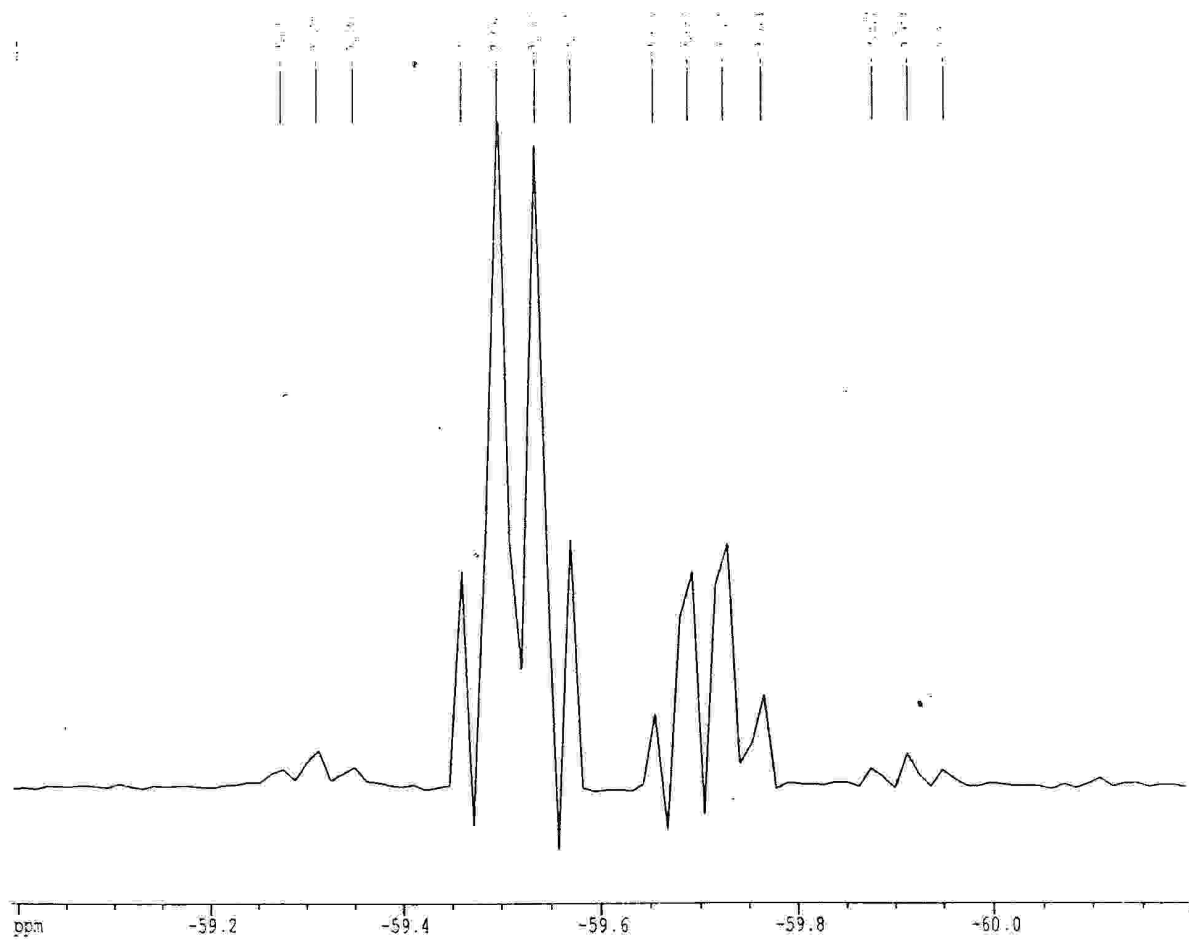


Figure – 19 : spectre RMN - $^{19}\text{F}$  du composé -3

Figure – 19 : spectre RMN - $^{19}\text{F}$  du composé -3

Par comparaisant avec les spectres RMN- $^1\text{H}$  et RMN- $^{19}\text{F}$  du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

Le spectre RMN - $^1\text{H}$  du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane (figure -19) est caractérisé par la présence des pics suivants :

- Les pics des groupes  $\text{CH}_2$  (6 protons) du cycle triazacyclohexane apparaît à 4,75 ppm.
- Dans la région comprise entre 7,3-6,8 ppm on observe l'apparition de l'ensemble des pics ( 12 protons)caractéristiques des protons des cycles *p*-fluorophényles (doublet de doublés).

Le spectre RMN- $^{19}\text{F}$  (figure-20, -21) du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane est caractérisé par la présence des pics suivants :

- Doublet de doublets des fluors couplés aux protons d'aryle du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl) entre -59,57 et- 59,46 ppm.

A partir des spectres IR et RMN on peut dire que la réaction de condensation d'aniline et *p*-fluoroaniline fraction (1 : 2) donne un mélange des composés qui sont le composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane et le composé 1-(*p*-fluorophényl)-3,5- diphényl-1,3,5-triazacyclohexane.

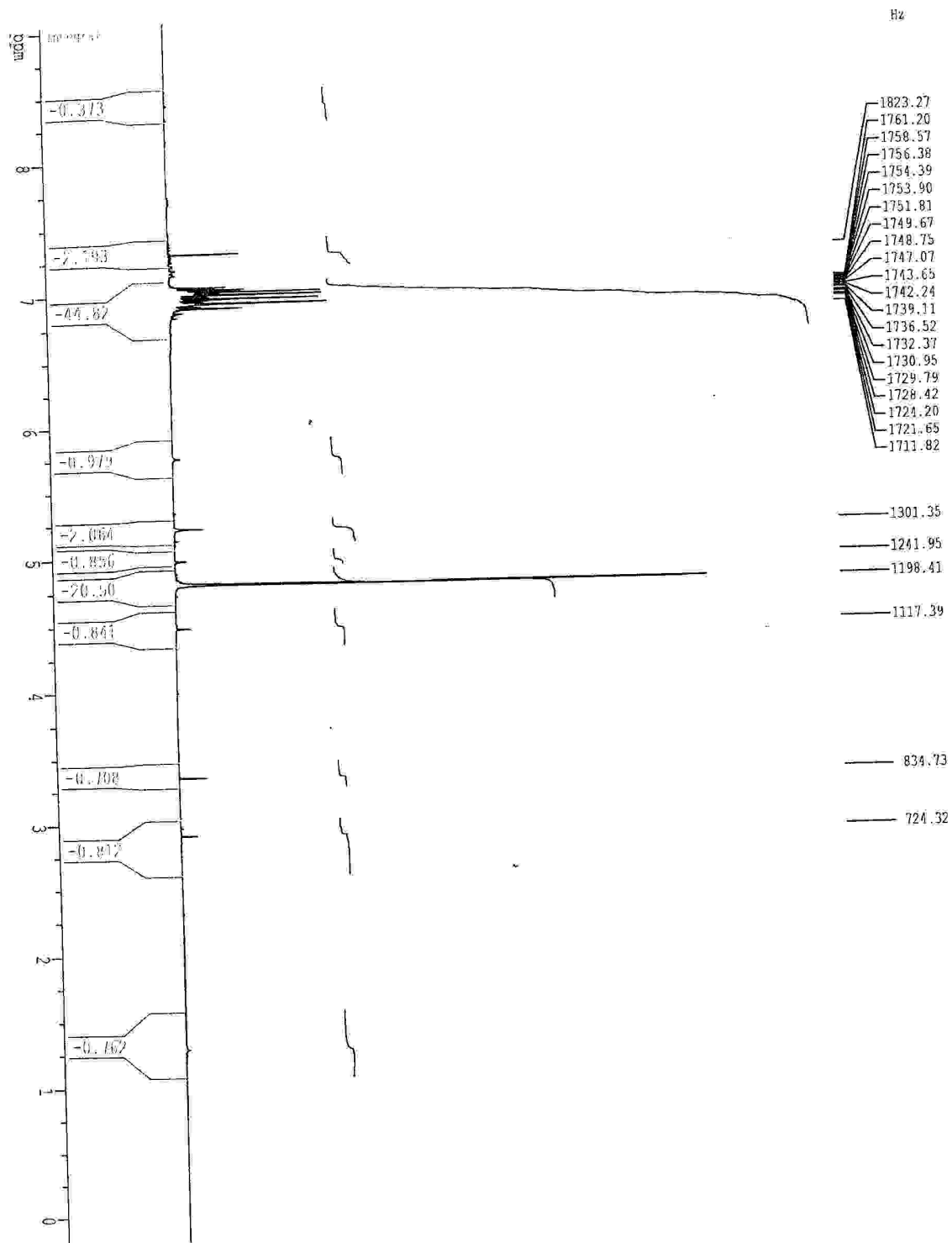
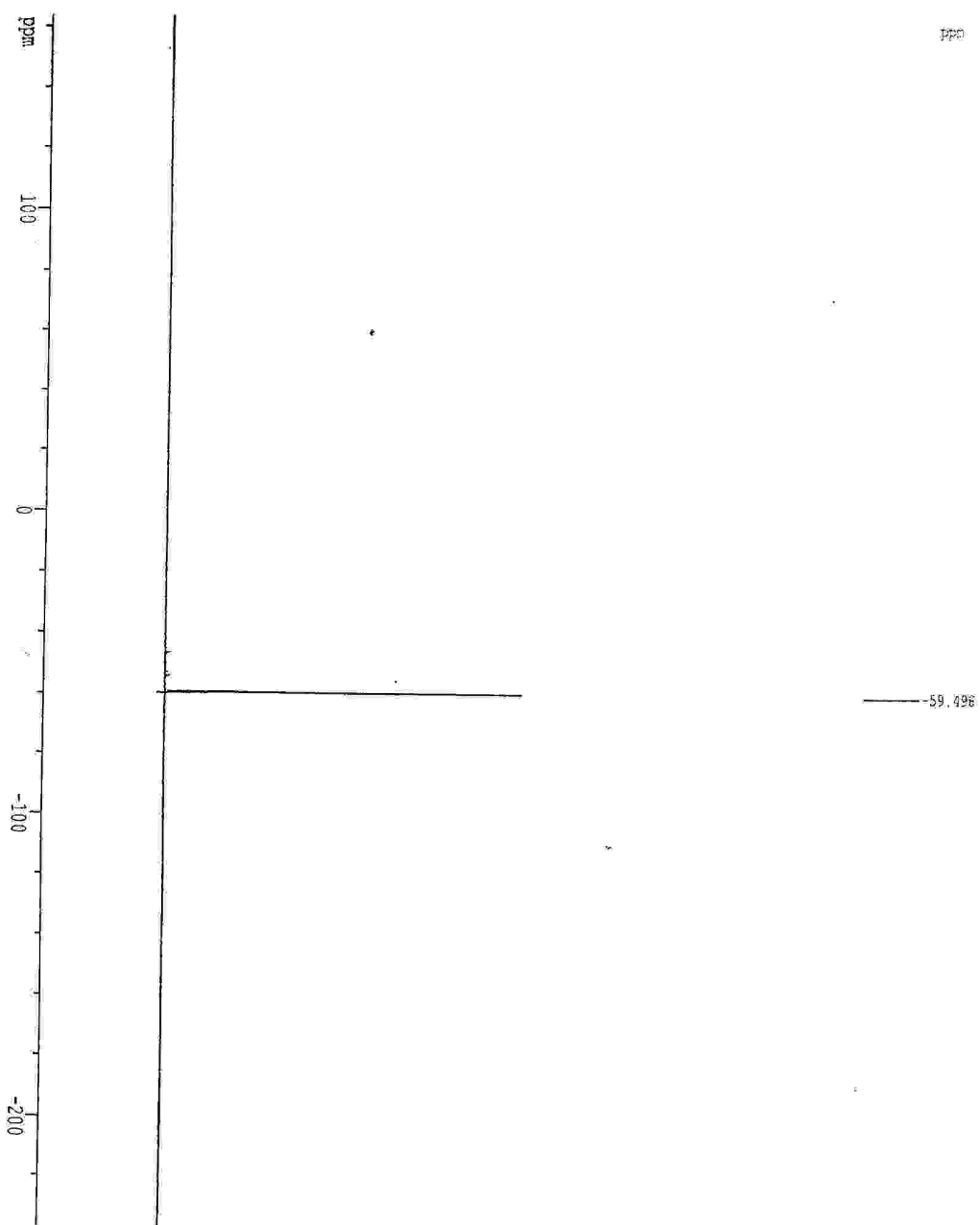


Figure -20: spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane



**Figure – 21: spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane**

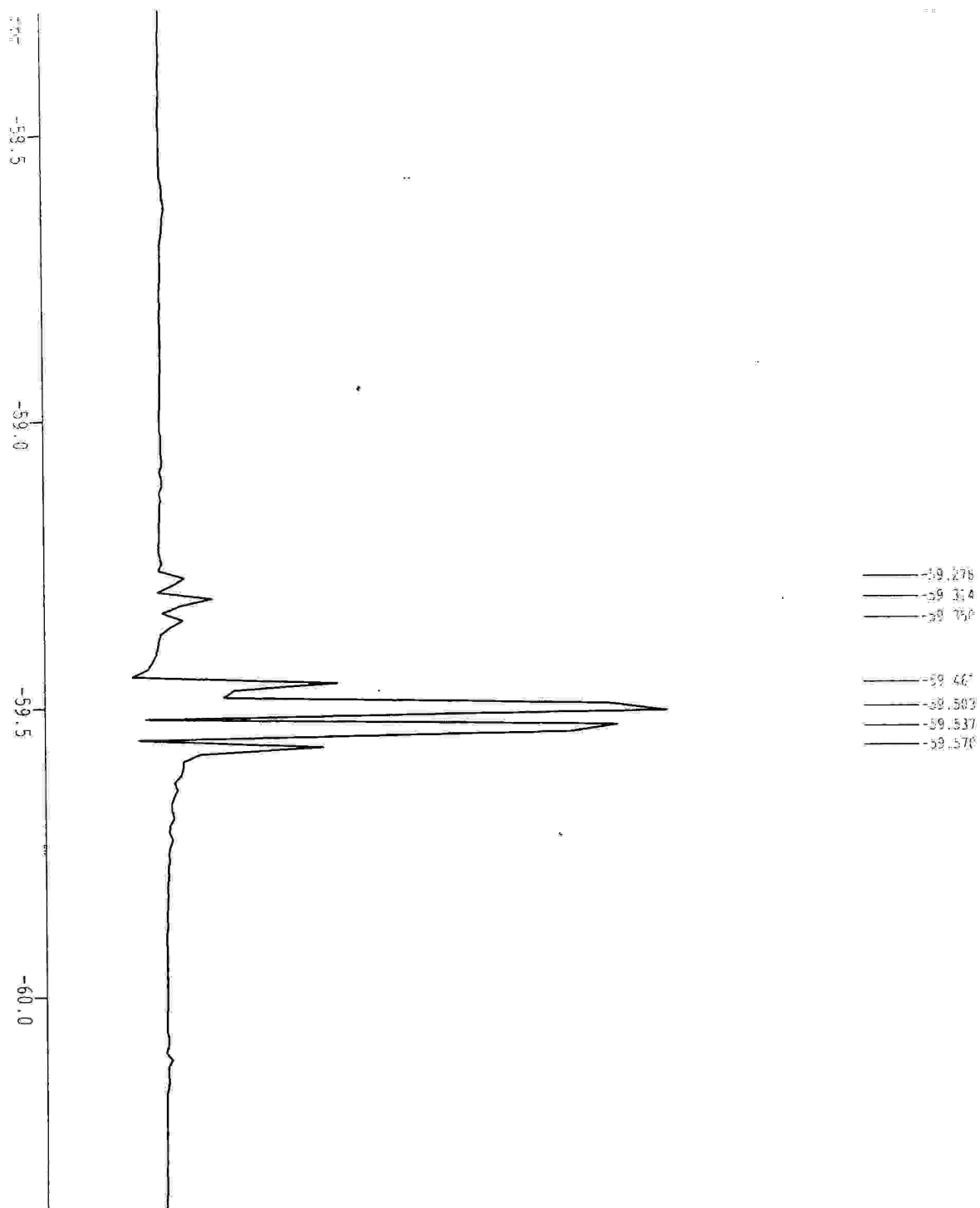


Figure – 22: spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane dans la région -59 à -60 ppm

**1.1.3.c-Etude structurale par diffraction des RX :**

Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $Cmca$  du système orthorhombique avec les paramètres suivants :  $a(\text{Å})=14.430(2)$  ;  $b(\text{Å})=20.376(4)$  ;  $c(\text{Å})=12.1789(16)$  ;  $\alpha, \beta, \delta=90.000(5)^\circ$ .

**1.1.3.c-Etude cristallographique****Enregistrement des intensités**

Les intensités diffractées par monocristal ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles CAD4, les mesures ont été effectuées dans un domaine 5.94 à 29.90 °. Les paramètres concernant la collection des données sont présentés dans le tableau-8

**Tableau -8 : données cristallographiques**

Formule chimique	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> F <sub>2.63</sub> N <sub>3</sub>
Masse molaire	361.25
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Cmca$
$a(\text{Å})$	14.430(2)
$b(\text{Å})$	20.376(4)
$c(\text{Å})$	12.1789(16)
$\alpha, \beta, \delta$	90.000(5) °
$v(\text{Å}^3)$	3580.9(10)
Z	8
$d_{\text{cal}} (\text{Mg/m}^3)$	1.340
Facteur d'absorptions ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.095
F(000)	1501
Température	293 (2)
<b>Collection des données</b>	
Diffractomètre	CAD4
Domaine de mesure	5.94 à 29.90 deg.
Nombre de réflexions mesurées	1137
<b>Affinement</b>	
R1 , wR2 , GOF	0,004 ; 0,0983 ; 0,74

Les coordonnées cristallographiques, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux 9, 10, 11, 12

**Tableau- 9 : les coordonnées cristallographiques**

Atome	X	Y	Z	B(eq)
N3	0.0853(4)	0.2284(2)	0.6261(5)	0.0523(19)
F2	0.2091(2)	0.43797(16)	0.3795(4)	0.139(2)
C14	0.1328(5)	0.2744(4)	0.4470(8)	0.060(2)
C16	0.1760(5)	0.3871(4)	0.4418(11)	0.073(3)
C18	0.1273(5)	0.3436(3)	0.6088(7)	0.075(3)
C4	0.0000	0.2342(6)	0.6884(10)	0.068(4)
C7	0.0000	0.0985(4)	0.4328(9)	0.049(3)
C13	0.1160(4)	0.2811(3)	0.5566(7)	0.050(2)
N1	0.0000	0.1525(3)	0.5111(8)	0.059(3)
C8	-0.0801(6)	0.0718(4)	0.3957(8)	0.080(3)
C10	0.0000	0.0000(7)	0.2724(13)	0.070(4)
C2	0.0819(7)	0.1632(3)	0.5753(8)	0.062(3)
C15	0.1663(5)	0.3280(5)	0.3853(9)	0.067(3)
C17	0.1598(6)	0.3963(4)	0.5476(11)	0.081(3)
C9	-0.0785(8)	0.0228(4)	0.3130(8)	0.086(3)
F1	0.0000	-0.0483(5)	0.2023(9)	0.119(7)
H003	0.123(3)	0.231(2)	0.403(5)	0.084(18)
H006	0.125(3)	0.349(2)	0.697(5)	0.057(18)
H011	-0.128(3)	0.0850(19)	0.410(5)	0.05(2)
H01A	0.136(3)	0.159(2)	0.541(5)	0.05(2)
H01B	0.091(3)	0.1320(16)	0.635(4)	0.042(17)
H014	0.168(4)	0.316(2)	0.309(7)	0.09(3)
H015	0.184(4)	0.445(3)	0.580(6)	0.14(2)
H1	-0.147(3)	0.0088(17)	0.286(4)	0.054(18)
H11	0.0000	0.261(2)	0.723(6)	0.01(3)

**Tableau 10:** les distance interatomiques [ $\text{\AA}$ ]

Atome1- atome 2	distance	Atome1- atome 2	distance
N3 -C13	1.437(7)	N3 -C4	1.451(6)
N3- C2	1.465(6)	F2 -C16	1.371(8)
C14- C13	1.363(8)	C14- C15	1.411(9)
C16- C17	1.324(8)	C16- C15	1.394(11)
C18- C17	1.388(10)	C18- C13	1.434(8)
C4- N3	1.451(6)	C7- C8	1.355(8)
C7- N1	1.457(10)	N1- C2	1.434(8)
C8- C9	1.418(10)	C10- F1	1.303(12)
C10- C9	1.321(9)		

**Tableau-11 :** Les angles de liaisons [ $^{\circ}$ ]

C13 N3 C4	120.5(6)	C13 N3 C2	116.0(6)
C4 N3 C2	105.5(8)	C13 C14 C15	120.3(7)
C17 C16 F2	119.6(10)	C17 C16 C15	125.8(8)
F2 C16 C15	114.5(10)	C17 C18 C13	119.2(7)
N3 C4 N3	116.1(8) 11	C8 C7 C8	117.2(11)
C8 C7 N1	121.4(5)	C14 C13 C18	120.2(7)
C14 C13 N3	123.8(7)	C18 C13 N3	116.0(7)
C2 N1 C2	111.0(10) 11	C2 N1 C7	118.1(4)
C7 C8 C9	120.3(9)	F1 C10 C9	120.7(8)
C9 C10 C9	118.2(16)	N1 C2 N3	113.3(7)
C16 C15 C14	116.2(8)	C16 C17 C18	118.2(8)
C10 C9 C8	121.8(12)		

**Tableau -12** : les facteurs d'agitation thermique anisotrope

Atome	B11	B22	B33	B23	B13	B12
N3	0.064(4)	0.069(3)	0.025(6)	-0.007(3)	0.008(4)	-0.007(3)
F2	0.145(3)	0.131(3)	0.141(6)	0.054(3)	0.017(4)	-0.014(2)
C14	0.088(5)	0.070(5)	0.021(6)	-0.014(6)	0.011(5)	-0.009(4)
C16	0.083(5)	0.076(6)	0.061(9)	0.028(8)	0.018(7)	-0.013(4)
C18	0.118(6)	0.084(5)	0.022(7)	-0.011(6)	0.001(5)	-0.016(4)
C4	0.118(13)	0.064(7)	0.022(10)	-0.016(6)	0.000	0.000
C7	0.045(6)	0.057(6)	0.046(9)	0.019(6)	0.000	0.000
C13	0.052(4)	0.066(4)	0.032(8)	-0.007(6)	0.006(5)	-0.003(3)
N1	0.064(6)	0.059(4)	0.054(8)	-0.015(5)	0.000	0.000
C8	0.060(6)	0.089(5)	0.092(9)	-0.012(5)	0.008(8)	0.012(6)
C10	0.089(11)	0.051(7)	0.069(11)	0.000(8)	0.000	0.000
C2	0.075(7)	0.055(5)	0.057(7)	0.000(5)	0.009(7)	0.011(5)
C15	0.069(4)	0.117(7)	0.016(7)	-0.005(7)	-0.003(6)	-0.005(5)
C17	0.109(6)	0.072(6)	0.062(8)	0.008(7)	0.032(7)	-0.011(4)
C9	0.103(8)	0.072(4)	0.083(7)	-0.028(4)	0.015(8)	-0.017(6)
F1	0.160(9)	0.089(8)	0.109(12)	-0.034(6)	0.000	0.000

**1.1.3.d- L'analyse conformationnelle:**

La réaction d'aniline et de *p*-fluoroaniline de la fraction (1 : 2), a donné un mélange de deux composés 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane à 60% et le 1--(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane à 40%. Ces deux composés adoptent la conformation chaise du cycle 1,3,5-triazacyclohexanes avec l'orientation diaxiales-équatoriales des groupes *p*-fluorophényles du composé à 60%. Cependant l'orientation est diaxiales des groupes phényles du composé à 40% et celle équatoriale du groupe *p*-fluorophényle.

Dans les deux composés l'angle entre le plan du cycle aromatique équatorial et le plan de symétrie de la molécule est  $90^0$ ; et dans ce cas il y a un maximum recouvrement entre les doubles libre portées par les atomes d'azote et les orbitales  $\pi$  de cycle aromatique.

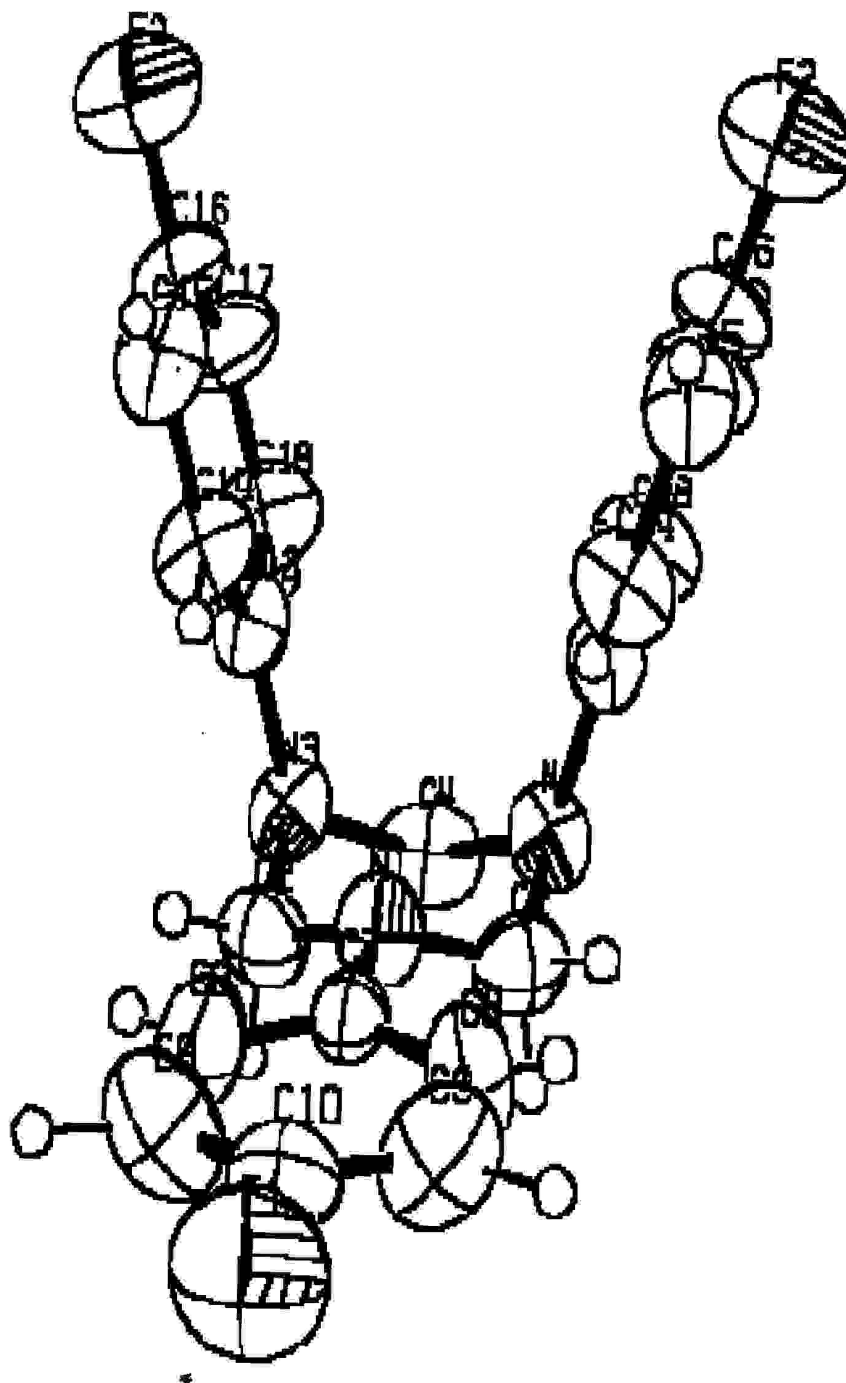


Figure-23: ortep de la molécule 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-trikazacyclohexane

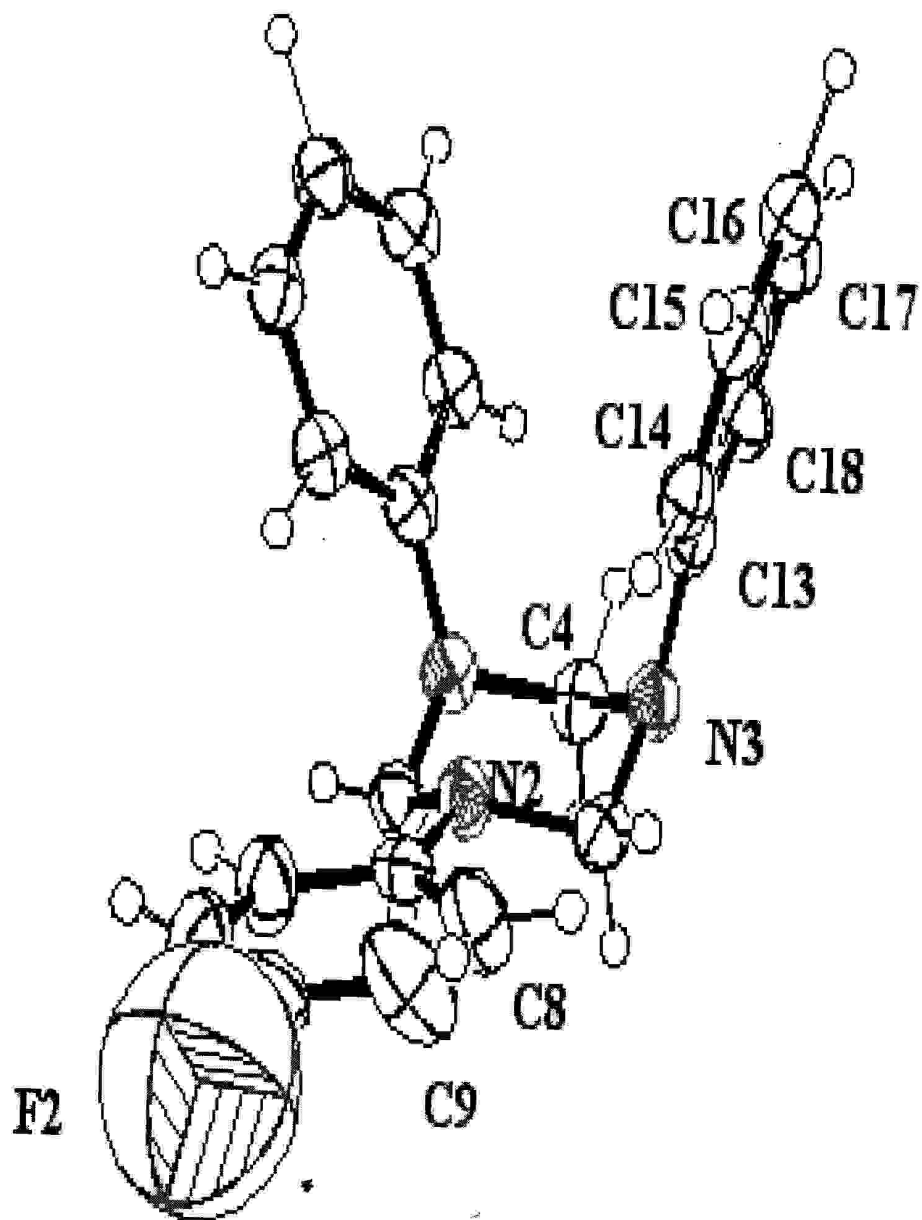


Figure- 24 : Ortep de la molécule 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane

### II.1.2-Synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane à partir de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :

La réaction de condensation d'un mélange de deux réactifs en différentes fractions (2 : 1), (1 : 1), (1 : 2) d'*o*-toluidine et de *p*-fluoroaniline avec la formaldéhyde est la suivante (Schéma-3) :

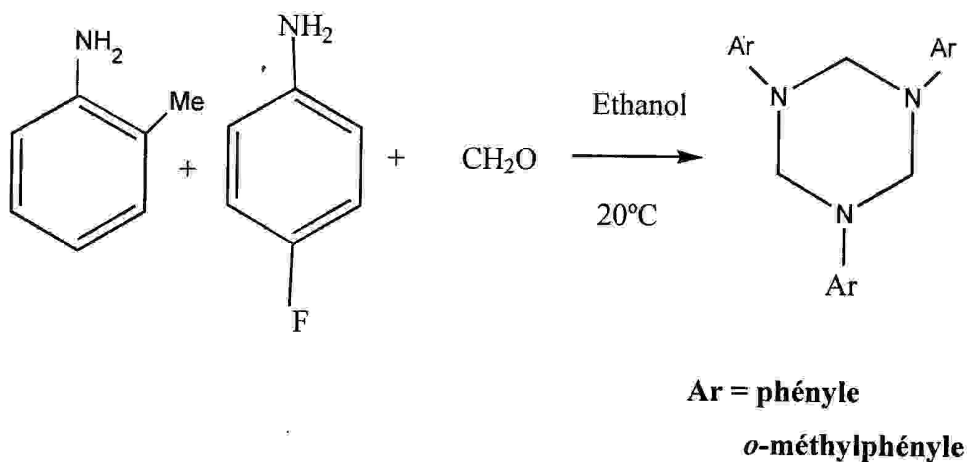


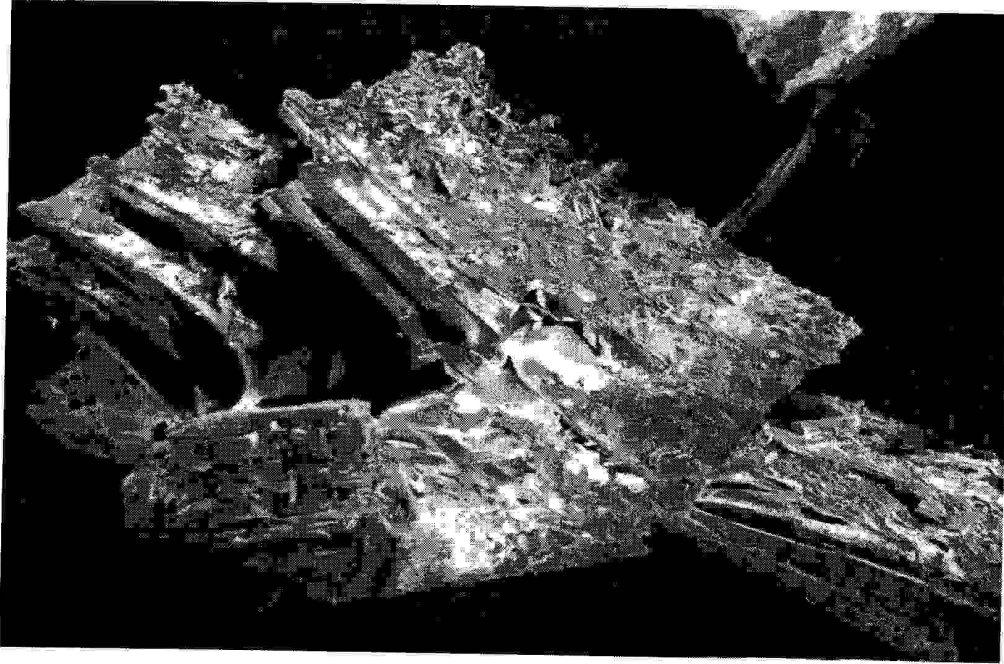
Schéma-3

#### 1.2.1- La fraction (2 : 1) de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :

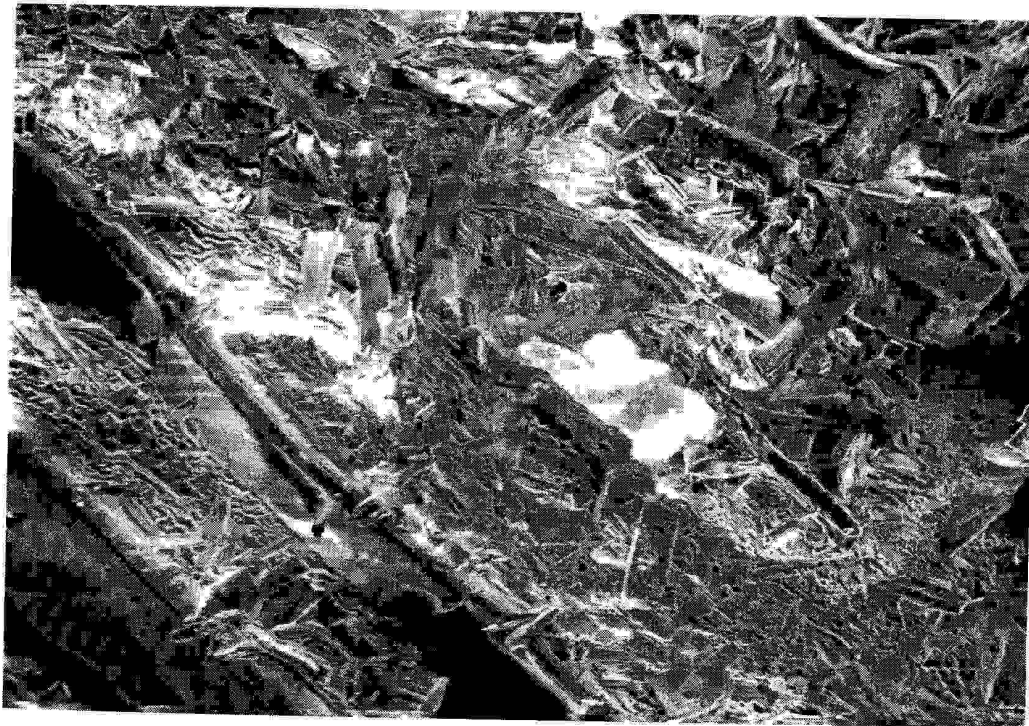
##### Opération 1 (composé-4) :

La réaction de condensation de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine à la température 20°C a permis de donner des cristaux blancs de point de fusion 138-139° C.

(composé-4) (voir figure-25)



**Figure -25(a)**



**Figure -25 (b)**

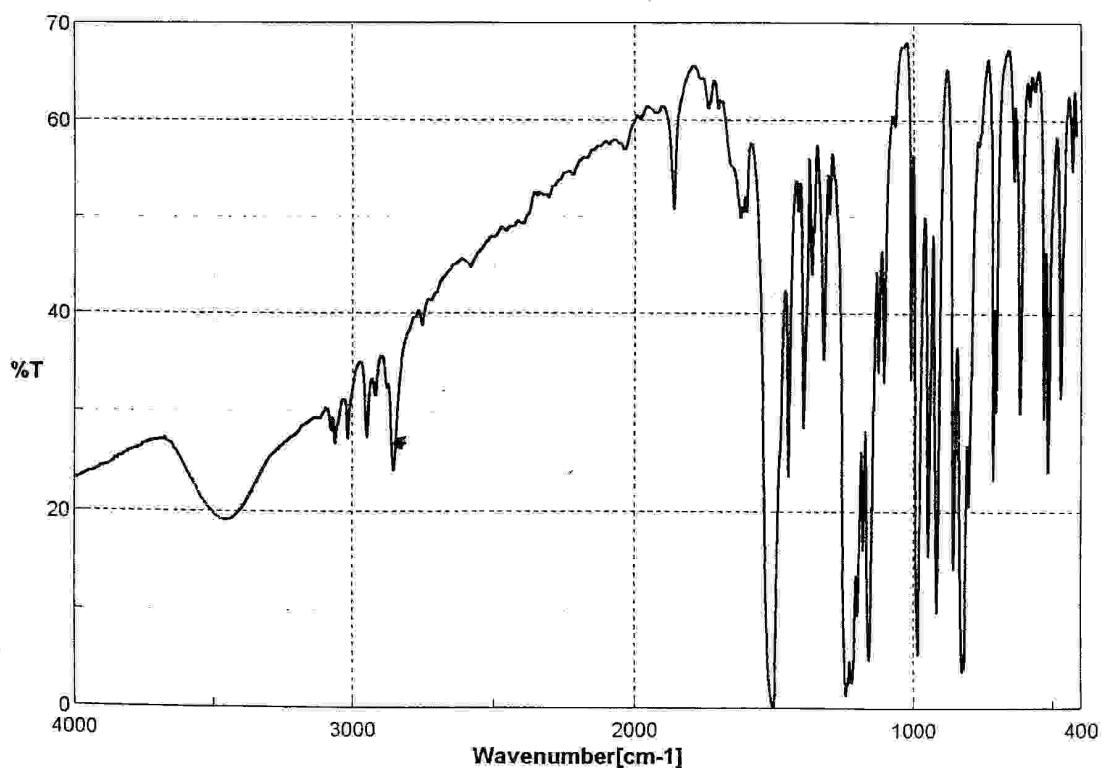
### 1.2.1.a- Caractérisation du composé-4 par IR :

l'analyse du spectre infrarouge du composé-4 (voir figure-26) illustre l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes de vibrations de valence  $\nu(\text{C-H})$  entre  $3077,83$  et  $3016,12 \text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes d'absorption  $\nu(\text{N-CH}_2\text{-N})$  du cycle triazacyclohexane entre  $2950,55$ - $2846 \text{ cm}^{-1}$ .
- La bande de vibration antisymétrique du groupe  $\text{CH}_3$ ,  $\nu(\text{CH}_3)$ , vers  $2755,78 \text{ cm}^{-1}$ .
- Un pic à  $2586,07 \text{ cm}^{-1}$  celui de la vibration d'élongation symétrique de groupe  $\text{CH}_3$ , ( $\nu_s, \text{CH}_3$ ).
- Les vibrations entre  $1610,27$ -  $1448,28 \text{ cm}^{-1}$  sont celles d'un squelette aromatique  $\nu(\text{C=C})$ .
- Les bandes de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$ , apparaissent entre  $1396,21 \text{ cm}^{-1}$  et  $1280,5 \text{ cm}^{-1}$ .
- La bande de vibration  $\nu(\text{C-F})$  vers  $1220,72 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le pic de vibration  $\nu(\text{N-C aromatique})$  à  $1160,94 \text{ cm}^{-1}$ .
- La bande de vibration du cycle triazacyclohexane à  $1110,52 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le spectre du composé illustre aussi l'apparition d'une bande d'absorption entre  $1060$ - $900 \text{ cm}^{-1}$  et les autres bandes entre  $827,31$ -  $617,11 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH})$  des noyaux aromatiques disubstitué en position ortho et para (tableau -13).

**Tableau -13:** bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé- 4

$\nu$	Mouvements
3077,83 – 3016,12	$\nu$ (C-H)
2 950,55 – 2846,06	$\nu$ (N-CH <sub>2</sub> -N)
2755,78	$\nu$ a (CH <sub>3</sub> )
2586,07	$\nu$ s (CH <sub>3</sub> )
1610 – 1448,28	$\nu$ (C=C)
1396 ; 1280,5	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1 220,72	$\nu$ (C-F)
1 160,94	$\nu$ (N- C aromatique)
1010,52	$\nu$ Cycle triazacyclohexane
1000 – 900	$\delta$ (CH) du cycle aromatique ortho
8 27,312 ; 617,109	$\delta$ (CH) du cycle aromatique para

**Figure – 26:** spectre IR du composé-4

Le spectre UV du composé-4 (figure-27) illustre l'apparition d'un maximum bande d'absorption à  $\lambda = 214,5$  nm.

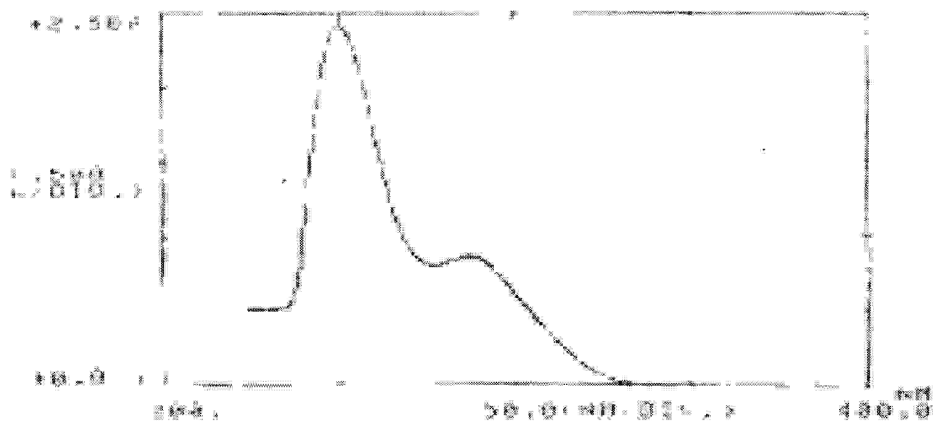


Figure-27: spectre UV du composé-4

### 1.2.1.b-Caractérisation du composé-4 par RMN :

#### • Caractérisation du composé-4 par RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé-4 (figure-28) est caractérisé par la présence des pics suivants :

- Un singulet des protons de groupement méthyle vers 1,5 ppm.
- Multiplet de  $\text{CH}_2$  des cycles triazacyclohexanes apparaît dans le domaine 4,8-4,9 ppm.
- L'ensemble des pics caractéristiques des protons des cycles aryles entre 6,8-7,1 ppm (figure-29).

#### • Caractérisation du composé-4 par RMN $^{19}\text{F}$ :

L'analyse spectrale RMN- $^{19}\text{F}$  du composé-4 (figure-30) illustre l'apparition de deux signaux de résonance situés entre -59,4 et -59,3 ppm qui caractérisent le fluor.

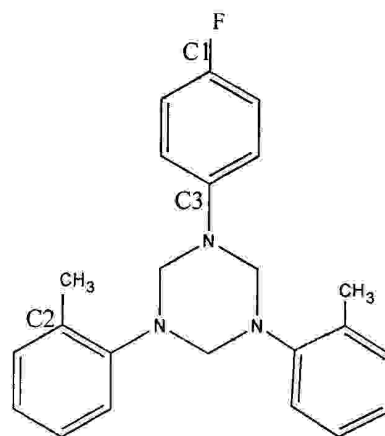
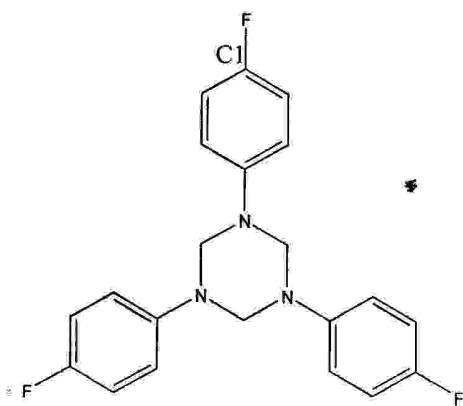
Dans le spectre RMN- $^{19}\text{F}$  du composé-4 (figure-31) étalonné dans l'intervalle  $-59$  à  $-60$  ppm, on observe la présence de 4 pics situés aux  $-59,434$  ;  $-59,463$  ;  $-59,498$  et  $-59,535$  ppm qui caractérisent un système AB de couplage F-H ( $J_{\text{F-Hm}} = 2,9-3,5$  Hz;  $J_{\text{F-Ho}} = 6,4-7,2$  Hz) des groupements *p*-fluorophényles du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane. Ainsi le fluor du cycle équatorial du composé 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-di(*o*-méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane apparaît vers  $-59,348$  ppm. Le signal est moins intense car le composé est à 2,5% dans le mélange.

• Caractérisation du composé -4 par RMN –  $^{13}\text{C}$

Le spectre RMN –  $^{13}\text{C}$  du composé 4 (figure-32 ) comporte les pics de résonance de l'ensemble des atomes de carbone. Les informations obtenues sont présentées dans le tableau-14

**Tableau -14:** déplacement chimique  $\delta$  en ppm dans le spectre RMN- $^{13}\text{C}$

Groupement	déplacement chimique $\delta$ en ppm
-CH <sub>3</sub>	37,816 ; 37,513
-CH <sub>2</sub>	69,77 ; 70,47
-CH= de $\Phi$	112,76 – 129,54
C2 de CH <sub>3</sub>	129,41- 129,546
C3-N	144,95 ; 155,93 ; 159,76
C1-F	162,97



M. NISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI  
OUM EL BOUAGHI

INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

N° de Série



1<sup>er</sup> exp: CH. 99. ~~10~~

## CARACTERISATION DES OXYDES

### D'InP

## PAR XPS ET ELLIPSOMETRIE

## SPECTROSCOPIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : Spectrochimie

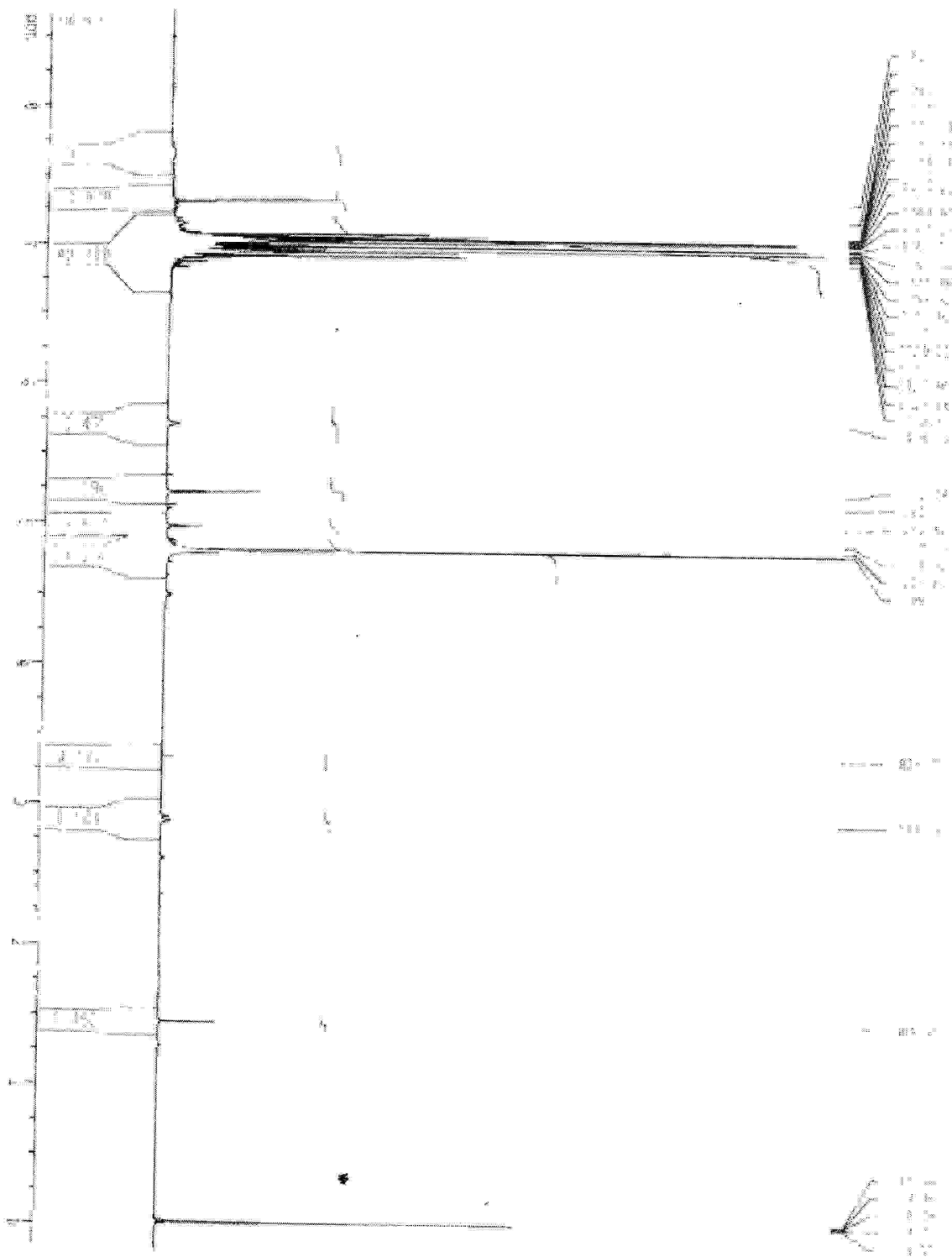
Présenté par : Mohammed Tayeb Oucif Khaled

Date de soutenance : Le 15/01/2003

Membres du Jury :

*M.S. Aida	Pr	Université de Constantine	Président
*A. Mahdjoub	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Rapporteur
*S. Hafsi	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Examinateur
*A. Boumaza	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Examinateur

06/A<sub>5</sub>



**Figure -28: spectre RMN - $^1\text{H}$  du composé-4**

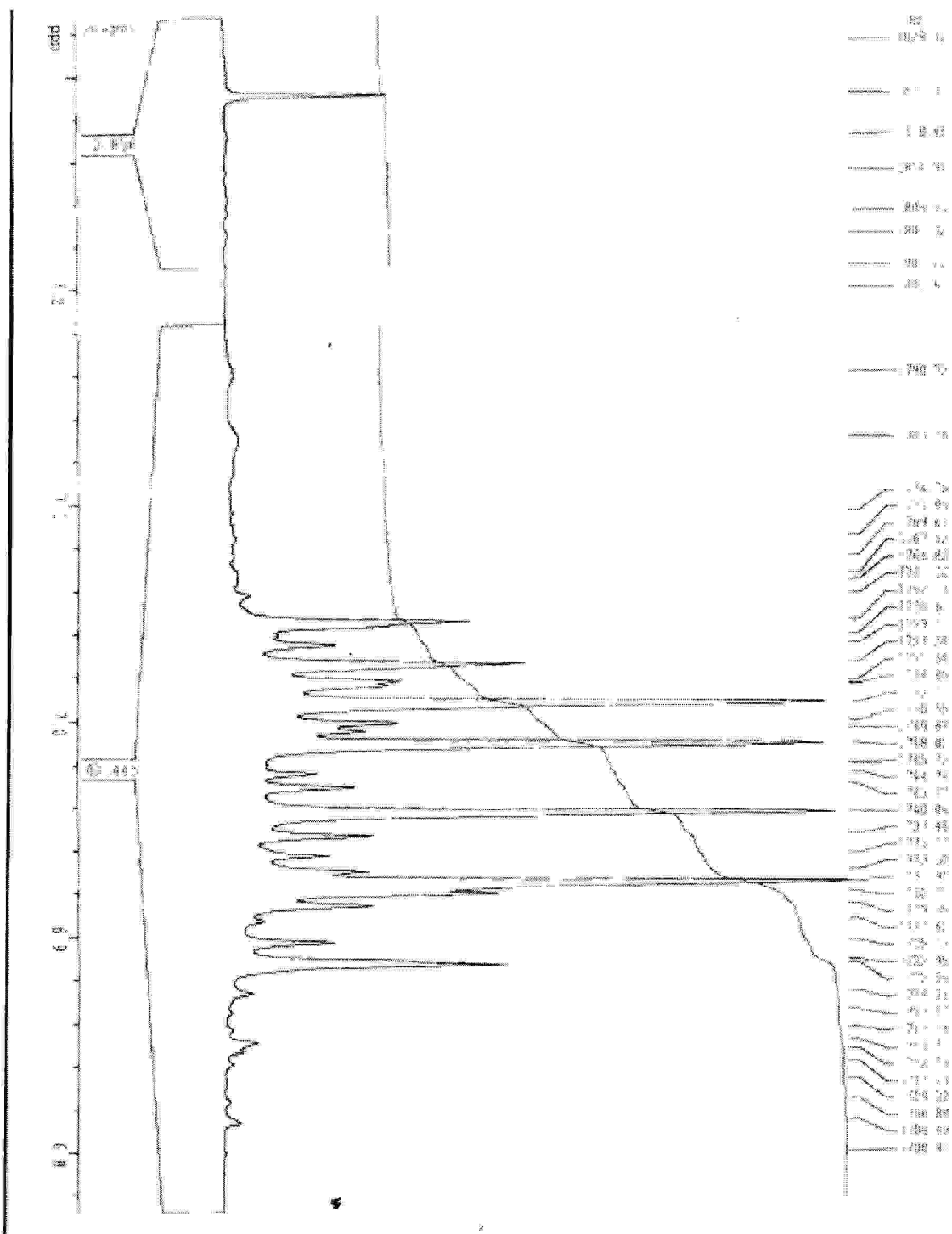


Figure -29: spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé-4 dans la région 6,8-7,1ppm

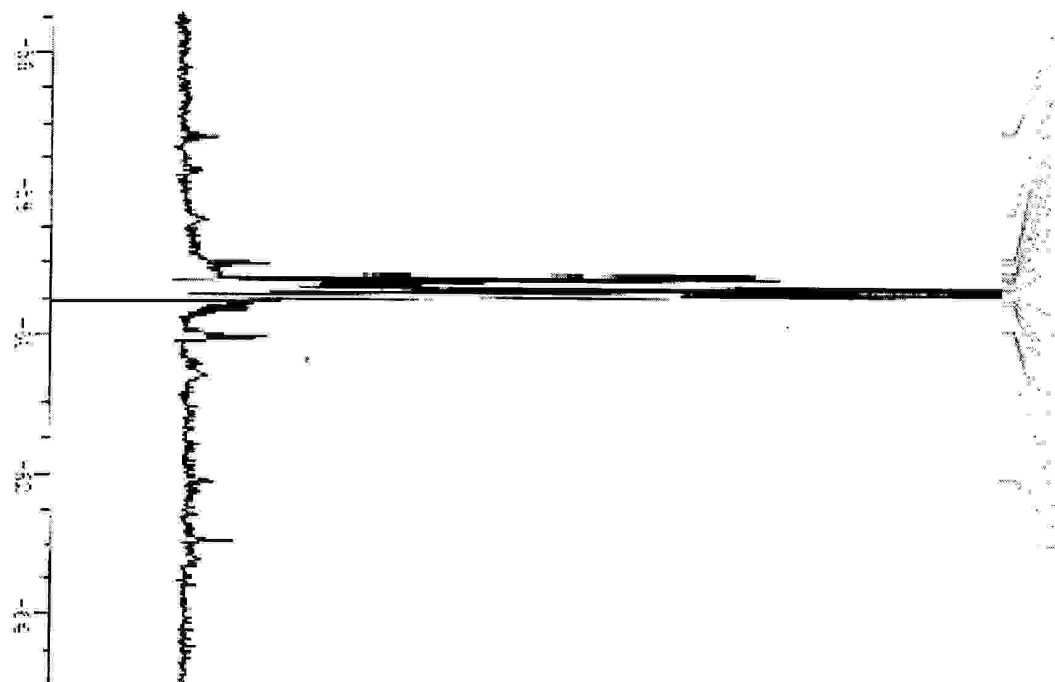


Figure -30: spectre RMN -<sup>19</sup>F du composé- 4



Figure -31: spectre RMN -<sup>19</sup>F du composé- 4

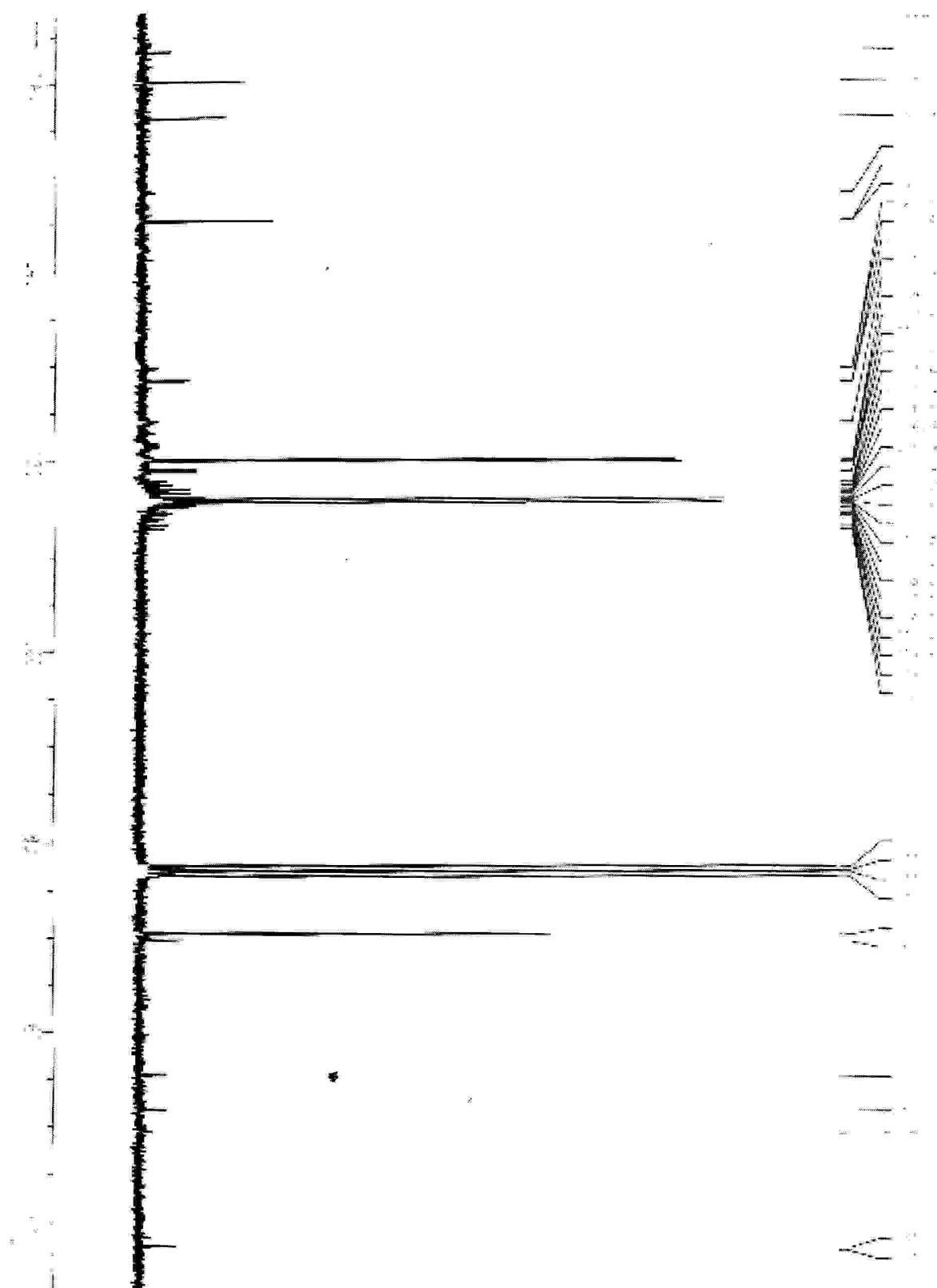
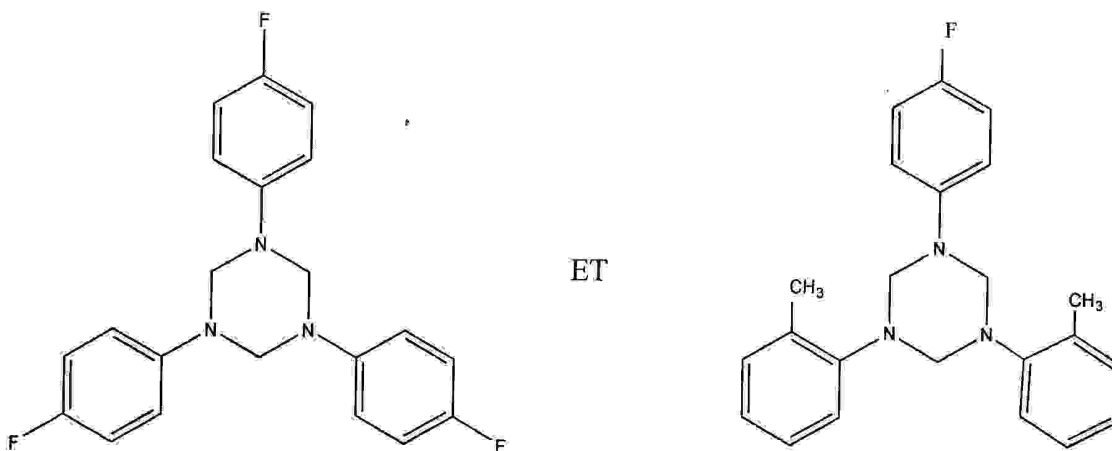


Figure -32: spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé -4

Selon les analyses spectrales des spectres IR et RMN, le produit de la réaction de condensation de la *p*-fluoroaniline et l'*o*-toluidine de la fraction (2 : 1) peut être un mélange de deux composés qui sont :

1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane

1-(*p*-fluorophényl)-3,5-di(*o*méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.



### Opération 2 :

A une température de 0 °C, on a obtenu un précipité de point de fusion 158 °C .

La C.C.M montre l'existence de deux taches de facteurs de rétention 0,38 et 0,58 .

La séparation du produit obtenu par silice 40 dans différents systèmes de solvants de polarité différente a été difficile.

### Caractérisation du composé-5 par IR :

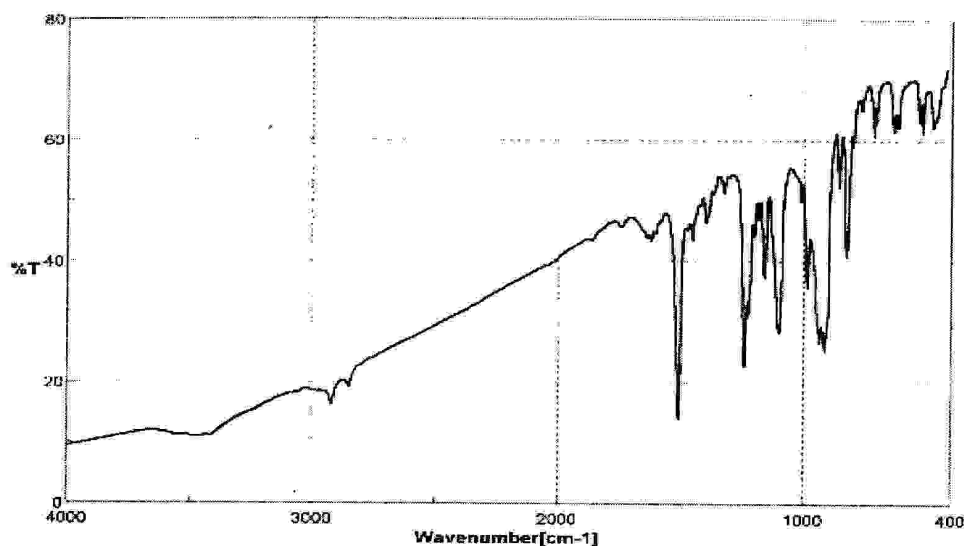
Le spectre IR du composé 5 (figure -33 ) illustre l'existence des bandes d'absorption suivantes :

Les bandes de vibration de valence des liaisons  $\nu(\text{C-H})$  à 3016,12  $\text{cm}^{-1}$ . On observe deux pics à 2923,56 et 2854,13  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence  $\nu(\text{N-C-N})$  du cycle triazacyclohexane. Les vibrations entre 1610-1480  $\text{cm}^{-1}$ : (1600,63 ; 1579,41 ; 1506,13 et 1469,49) sont celles d'un squelette aromatique  $\nu(\text{C=C})$ .

Le composé-5 présente aussi des bandes de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  à 1240  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes de vibration de valence  $\nu(\text{C-F})$  à 1222,65  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que des bandes de vibration de

valence  $\nu(\text{N-C}_{\text{aromatique}})$  vers  $1160,94 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic de vibration du cycle triazacyclohexane apparaît à  $1099,223 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes de déformation  $\delta(\text{C-H})$  à  $827 \text{ cm}^{-1}$  et  $617,109 \text{ cm}^{-1}$  permettent de préciser la présence du noyau aromatique disubstitué en position para.



**Figure -33 : spectre IR du composé -5**

En se basant sur des études bibliographiques, le point de fusion du composé 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane est  $162^{\circ}\text{C}$ , presque la même du composé-5, ainsi que l'analyse du spectre infra rouge permet de préciser que le composé-5 peut être le 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

### 1.2.2- La fraction (1 : 1) de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :

La même réaction précédente en proportion (1 : 1) d'*o*-toluidine et de *p*-fluoroaniline a donné deux composés de facteurs de rétention 0,47 et 0,71.

La séparation de ces composés par chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 dans différents systèmes d'un mélange de solvants de différente polarité a donné les résultats suivants :

- 1- A l'aide d'un éluant, l'éther de pétrole pur, on a pu isoler un précipité blanc qui contient un seul composé de point de fusion  $53-55^{\circ}\text{C}$  (composé-6).

- Les bandes  $\nu$  (C-H) entre  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes  $\nu$  (N-CH<sub>2</sub>- N) entre  $2954- 2925,48\text{ cm}^{-1}$
- Les bandes  $\nu$  (C=C) entre  $1600-1463, 71\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) à  $1380,78\text{ cm}^{-1}$ .
- Une large zone entre  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu$  (N-C aromatique).
- Les bandes  $\delta$ (CH) à  $966,162 ; 800 ; 721,247\text{ cm}^{-1}$ .

La comparaison entre le spectre IR du composé-6 (Figure-29) et ceux des réactifs révèle la disparition des bandes d'absorption à  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  caractérisant le groupe amine NH<sub>2</sub>, prouvant la cyclisation de notre produit.

A cause de la disparition des bandes  $\nu$  (C-F) à  $1160\text{ cm}^{-1}$ , le composé-6 peut être un dimère, produit de condensation de (2 : 1) *o*-toluidine et formaline.

A l'aide d'un mélange de solvants (1 : 3) de (chloroforme et cyclohexane) on a pu isoler un seul composé sous forme des cristaux blancs de point de fusion similaire à celui du composé-4.

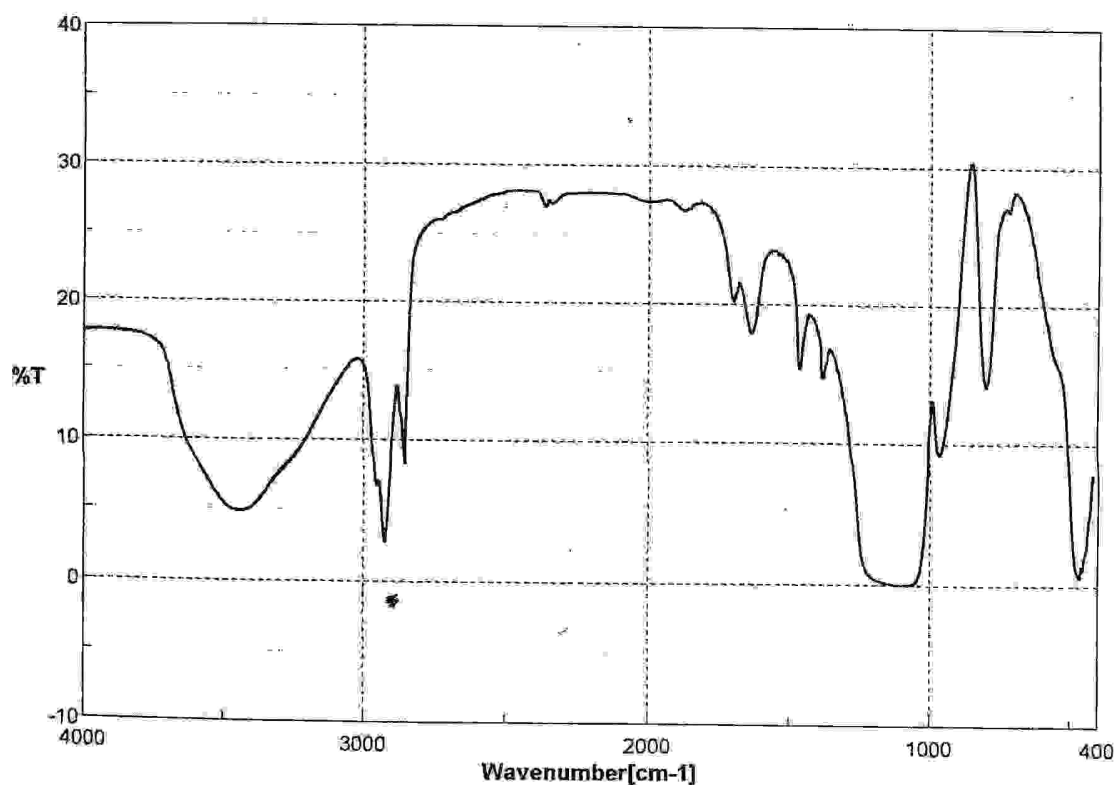
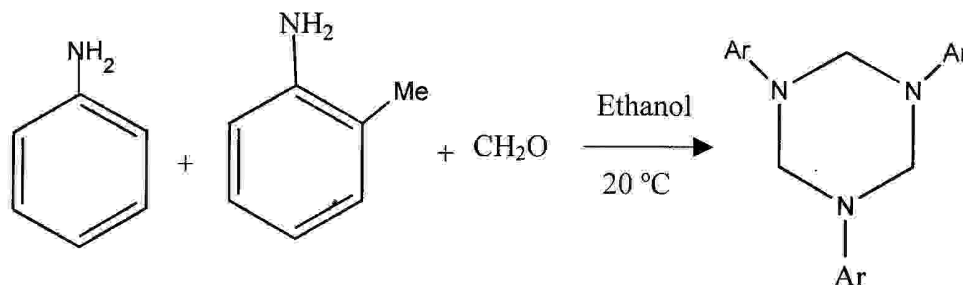


Figure -34 : spectre IR du composé- 6

### II.1.3-Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et d'*o*-toluidine :

La réaction de condensation d'un mélange de réactifs en proportion de (2 : 1), (1 : 1), (1 : 2) d'aniline et d'*o*-toluidine avec la formaldéhyde est la suivante (schéma -4)



Ar = phényle

*o*-méthylphényle

Schéma-4

#### 1.3.1-La fraction (2 : 1) d'aniline et d'*o*-toluidine (composé-8) :

La réaction de condensation d'un mélange de réactifs en proportion (2 : 1) d'aniline et d'*o*-toluidine a été satisfaisante en donnant un seul produit qui se cristallise dans un mélange de solvant (cyclohexane, étherdiéthylique, chloroforme et dichlorométhane).

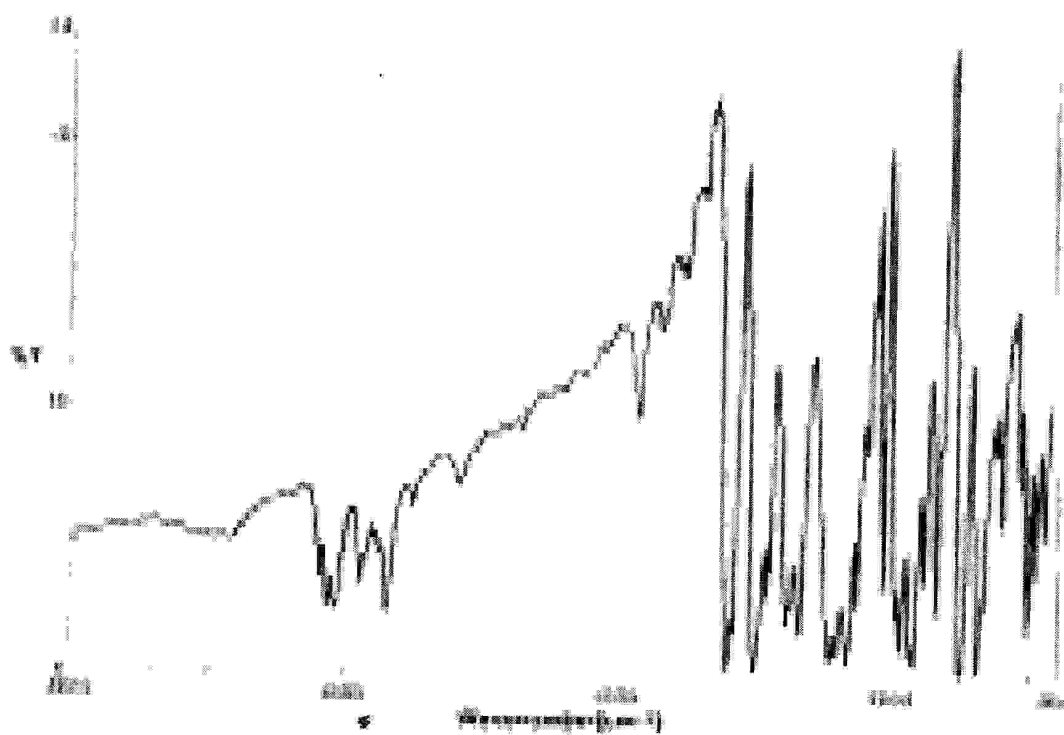
Identifié par C.C.M en signalant une seule tache de facteur de rétention 0,7.

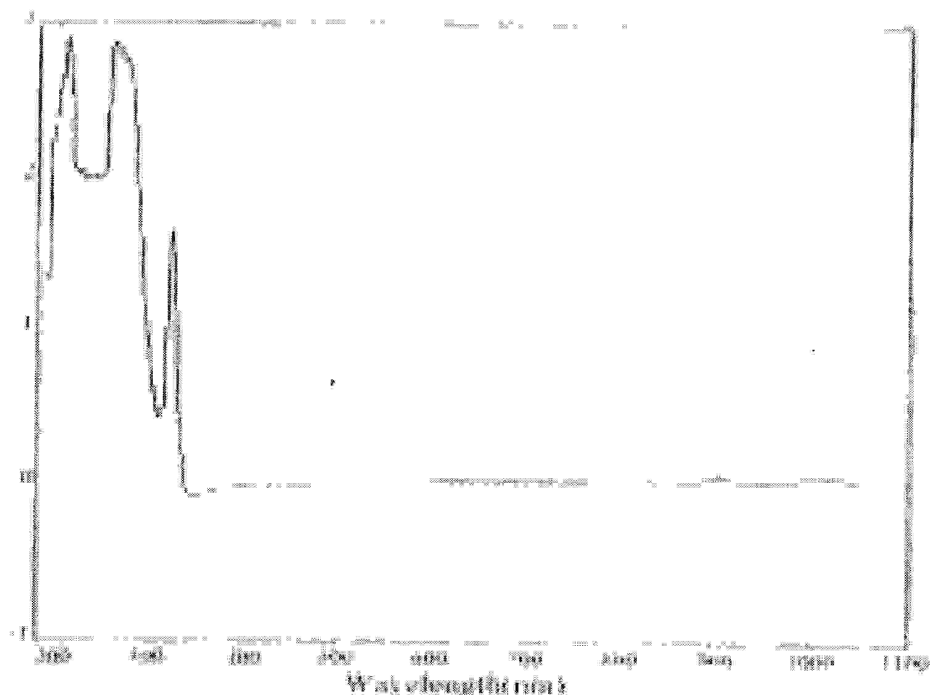
##### 1.3.1.a- Caractérisation du composé-8 par IR :

Le spectre IR du composé-8 dans le KBr (figure-36) illustre l'apparition des bandes d'absorption  $\nu$  (C-H) entre 3091,33 et 3004,55  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes de vibration  $\nu$  (N-C-N) du cycle triazacyclohexane entre 2940,91 et 2846,42  $\text{cm}^{-1}$ . On observe aussi une forte bande caractéristique des vibrations de valence  $\nu$  (=CH) entre 1650-1449,42  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes de déformation  $\delta$ (-CH=) à 836,955 ; 752,102 ; 667,25.

**Tableau-15** : bandes IR( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé -8

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mouvements
3004,55-3091,33	$\nu$ (C-H)
2846,42 – 2940,91	N (N-CH <sub>2</sub> -N)
1449,42 – 1650	$\nu$ (=C-H)
1033,66	$\nu$ (C-H)
836,955 ; 752,102 ; 667,25	$\delta$ (-CH)

**Figure- 36:** spectre IR du composé -8



**Figure – 37: spectre UV du composé- 8**

La même réaction précédente en proportion (1 : 2) d'aniline et d'*o*-toluidine a donné trois composés de facteur de rétention 0,35 ; 0,45 et 0,75 .

La séparation des constituants obtenus a été réalisée par chromatographie sur colonne en utilisant un éluant de 70% chloroforme et 30% éther de pétrole. Cette opération a permis d'isoler les principes constituants de la réaction et d'obtenir les résultats suivants :

La première fraction contient un composé de couleurs jaune et la deuxième fraction qui est majoritaire contient un composé de point de fusion 130-132°, similaire au composé-8

En fin la troisième réaction en proposition de (1 :1) d'aniline et d'*o*-toluidine respectivement en présence du solvant (Ethanol) a donnée une couche huileuse. La C.C.M illustre l'apparition de trois taches de facteurs de rétention 0,30 ; 0,47 et 0,75 similaire à celles de la fraction 1 : 2.

La même réaction et la même fraction c'est à dire (1 :1) d'aniline et d'*o*-toluidine a donné deux composés de facteurs de rétention 0,24 et 0,71.

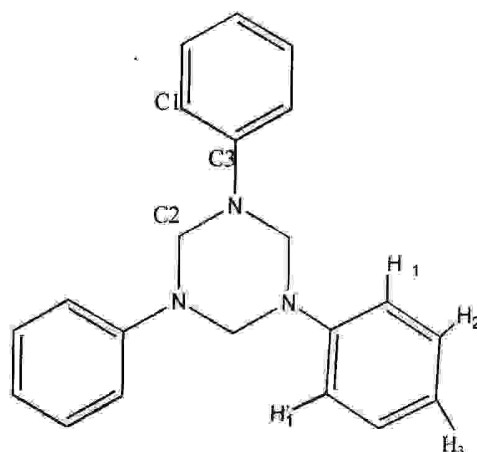
### 1.3.1.b- Caractérisation du composé-8 par RMN :

#### ● Caractérisation par RMN-<sup>1</sup>H :

- Singulet de protons (6 protons) des trois groupement -CH<sub>2</sub> (figure-38) vers 4,8 ppm.
- La région comprise entre 6,8-7,3 ppm (figure-39) est plus particulièrement intéressante à examiner. En effet dans cette région, on observe clairement l'apparition de l'ensemble des pics caractéristiques des protons de cycles phényles (15 protons). Les différents pics sont reportés dans le tableau-16 suivant

**Tableau -16:** déplacement chimique  $\delta$  en ppm dans la région 6,8-7,3 ppm

Groupement	déplacement chimique $\delta$ en ppm
H <sub>2</sub>	7,2-7,3
H <sub>1</sub>	7-7,1
H <sub>3</sub>	6,85- 6 ,95



### Composé-8 : 1,3,5-triphényl-3,1,3,5-triazacyclohexane

#### ● Caractérisation par RMN-<sup>13</sup>C :

le spectre RMN-<sup>13</sup>C du composé-8 (figure-40a ; 40b) comporte les pics de résonance de l'ensemble des atomes de carbone. Les informations obtenues sont présentées dans le tableaux-17

**Tableaux-17 :** déplacement chimique  $\delta$  en ppm dans le spectre RMN-<sup>13</sup>C

Groupement	Déplacement chimique $\delta$ en ppm
C2 de -CH <sub>2</sub>	49,56
C1H= de $\Phi$	115,84-129,612
-C3 de $\Phi$	130,547

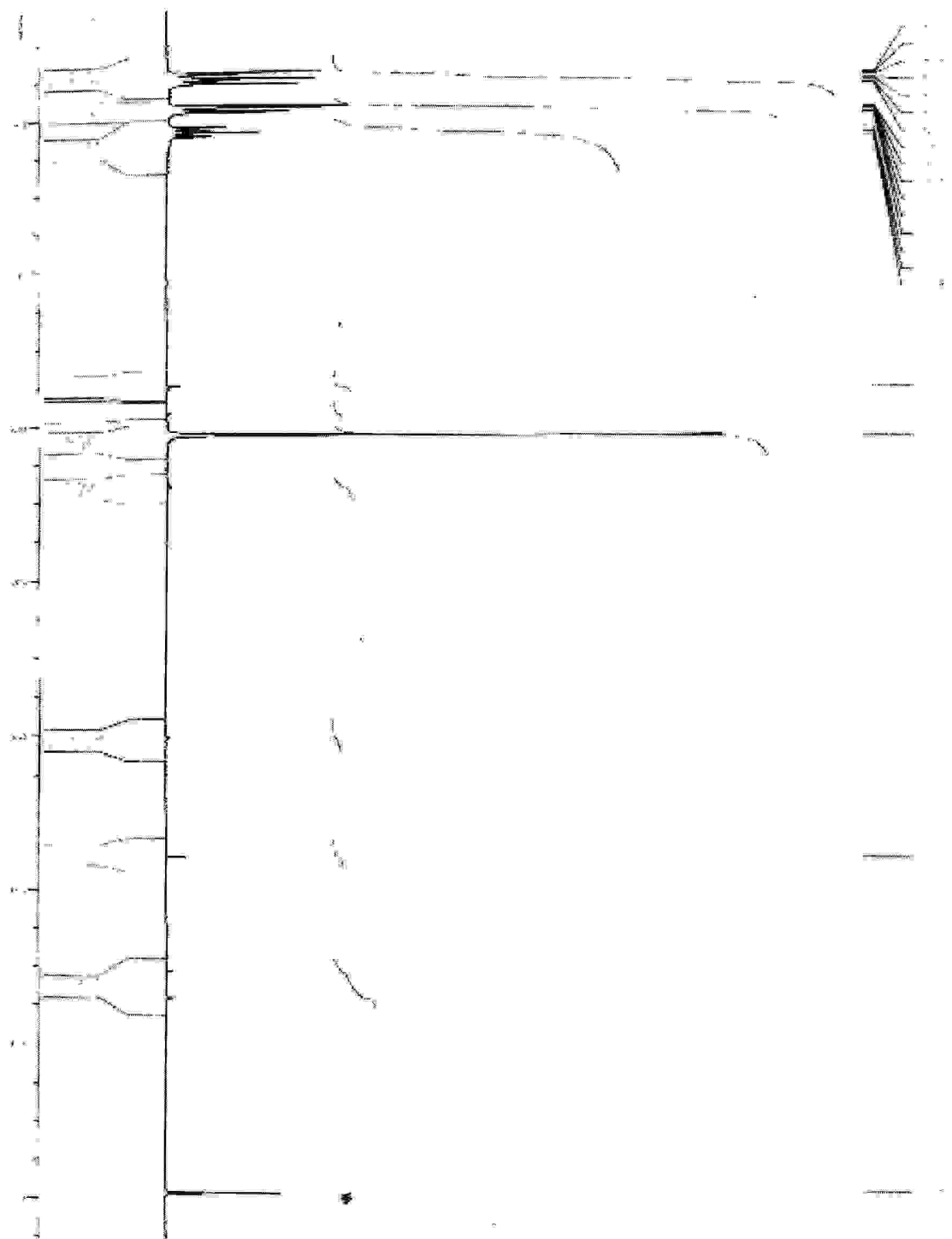


Figure -38: spectre RMN -  $^1\text{H}$  du composé-8

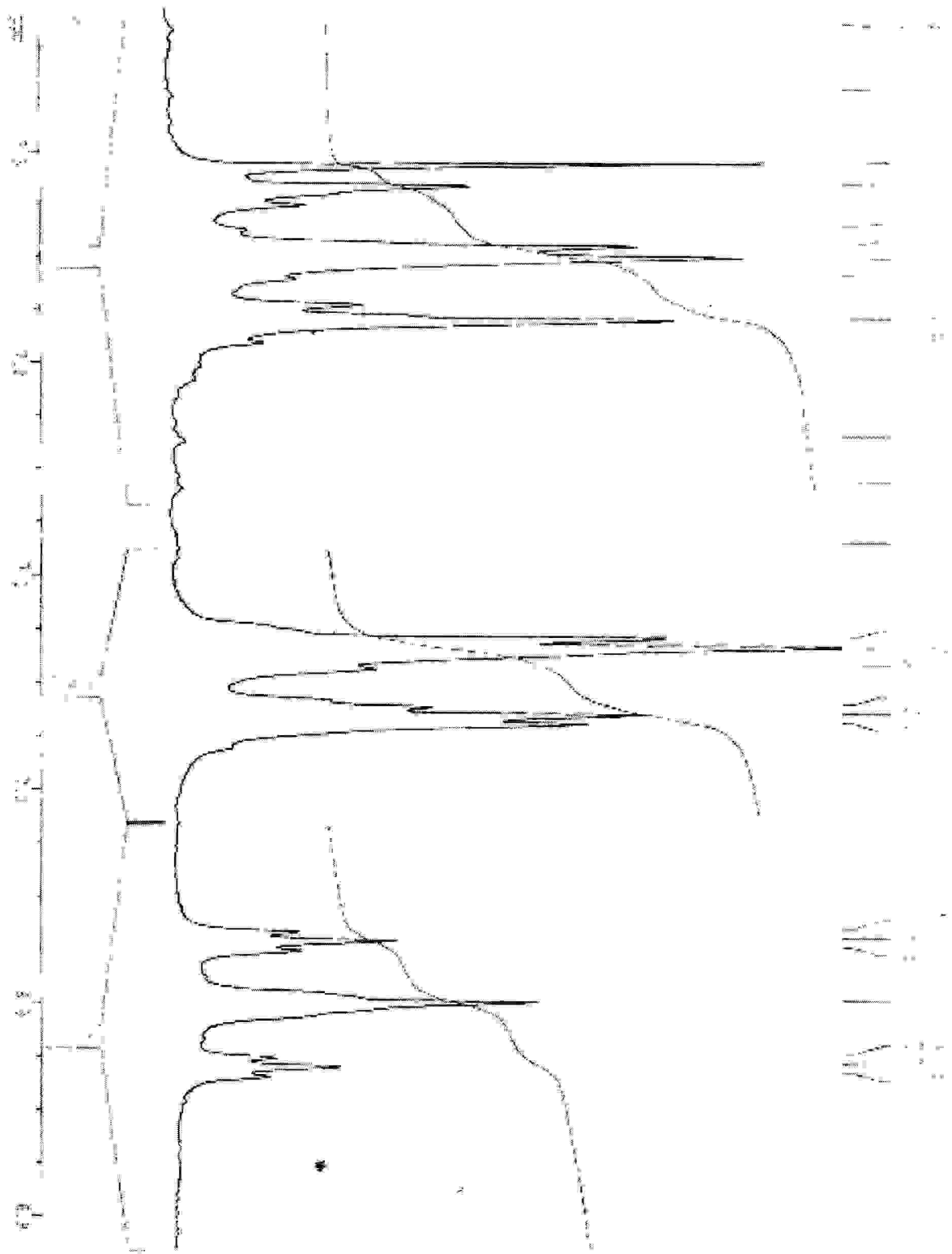


Figure-39 : spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé-8 dans la région 6,8-7,3 ppm

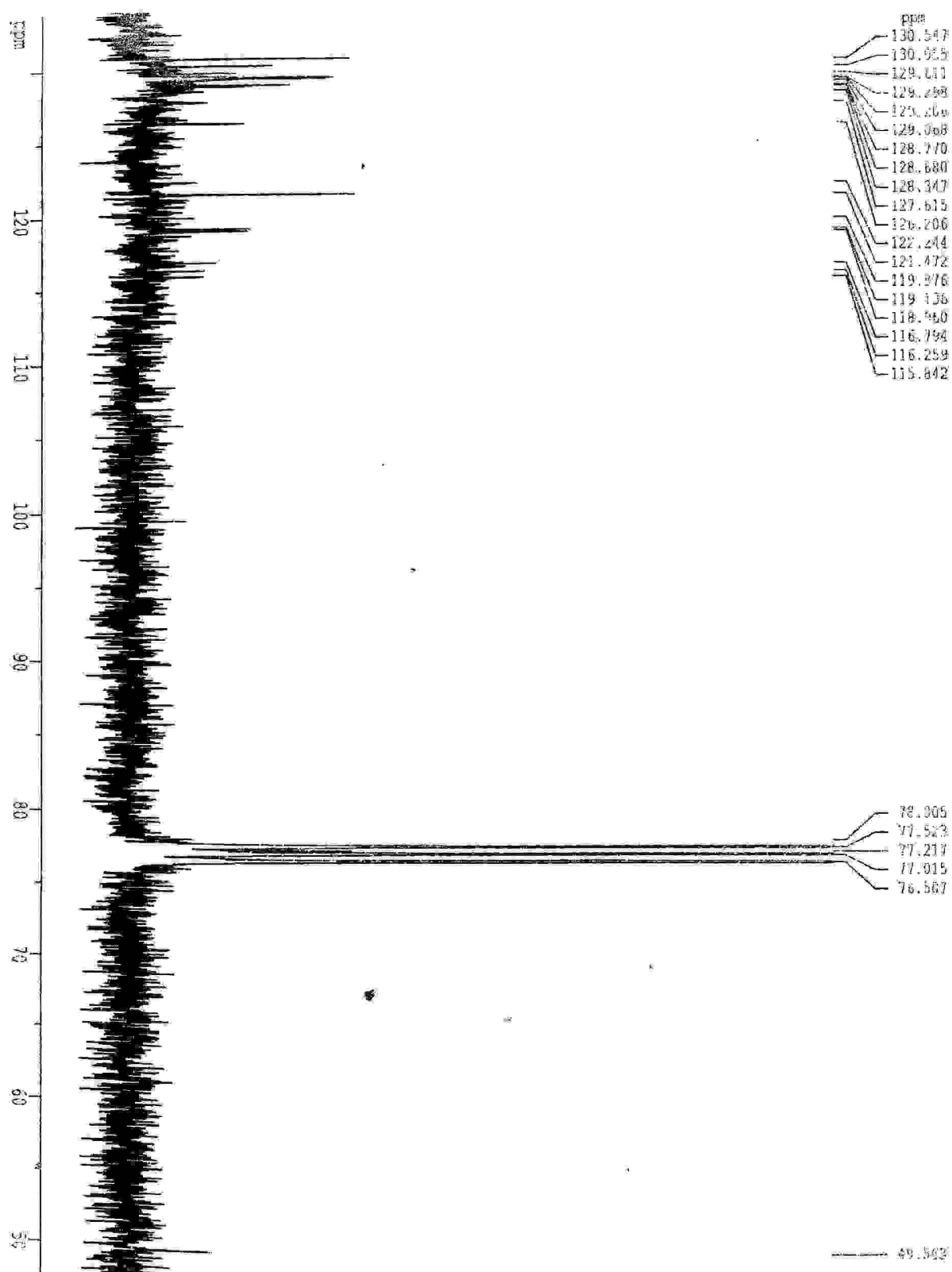


Figure-40a : spectre RMN-<sup>13</sup>C du composé-8

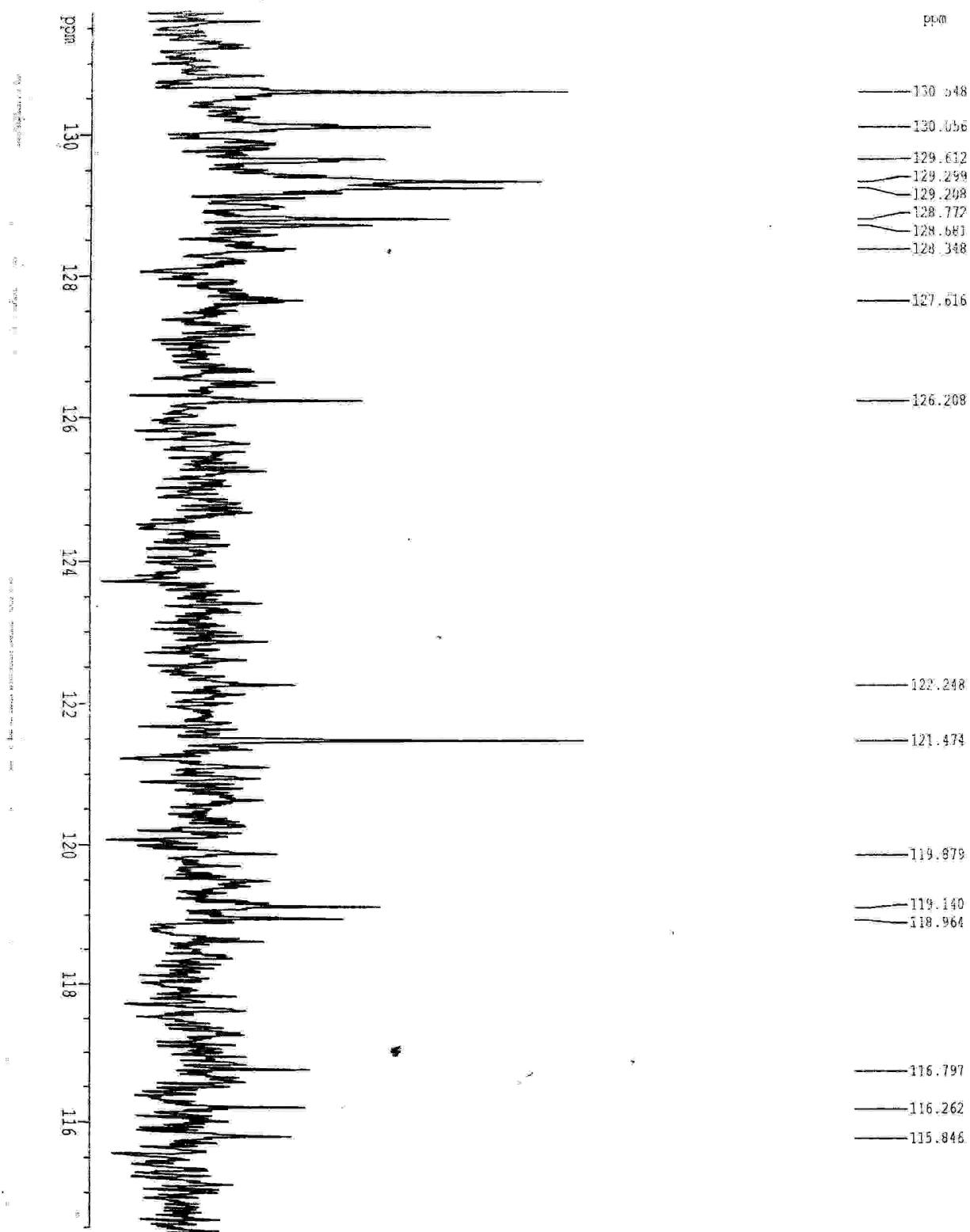


Figure-40 b : spectre RMN-<sup>13</sup>C du composé-8 dans la région 115-135 ppm

On confirme que la réaction de condensation d'aniline et d'*o*-toluidine de la fraction (2 : 1) a donné un seul composé qu'est le 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane. Ce dernier adopte la conformation chaise avec l'orientation diaxiale-équatoriale des groupes phényles.

#### II.1.4- Essai de synthèse de 1,3,5-(tricyclohexyl)-1,3,5-triazacyclohexane :

##### 1.4.1- Identification d'oxime cyclohexanone (composé-9) :

Le composé oxime cyclohexanone a été préparé par la réaction directe de cyclohexanone et hydroxylamine hydrochloride (schéma-5).

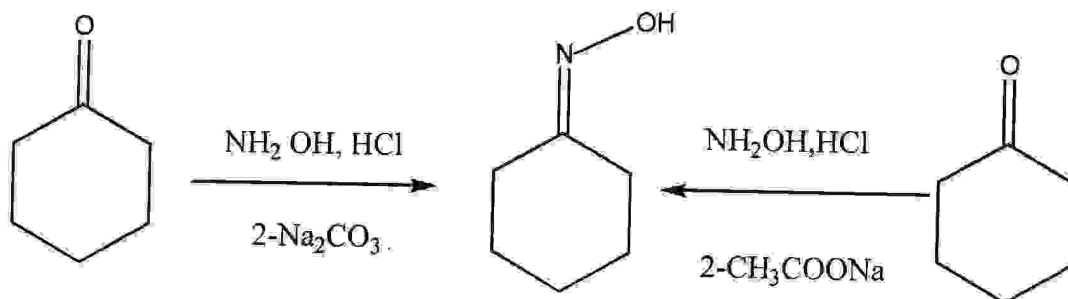


Schéma -5

La recristallisation de ce produit a donné des cristaux blancs de point de fusion 87°-89°c.

Le composé oxime cyclohexanone (figure-41) présente une large zone d'absorption entre 3600-2800cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations de valence suivantes :

- ν(OH) (une forte et une large bande) entre 3500-3112,55 cm<sup>-1</sup>.
- ν(CH<sub>2</sub>) entre 2933,2-2857,99 cm<sup>-1</sup>.

L'oxime est caractérisé aussi par :

Une forte absorption ν(C=N) vers 1664,27 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes de déformation δ(CH<sub>2</sub>) entre 1481,06 et 1272,79 cm<sup>-1</sup>.

La bande ν(N-O) entre 962,305 et 935,306 cm<sup>-1</sup>.

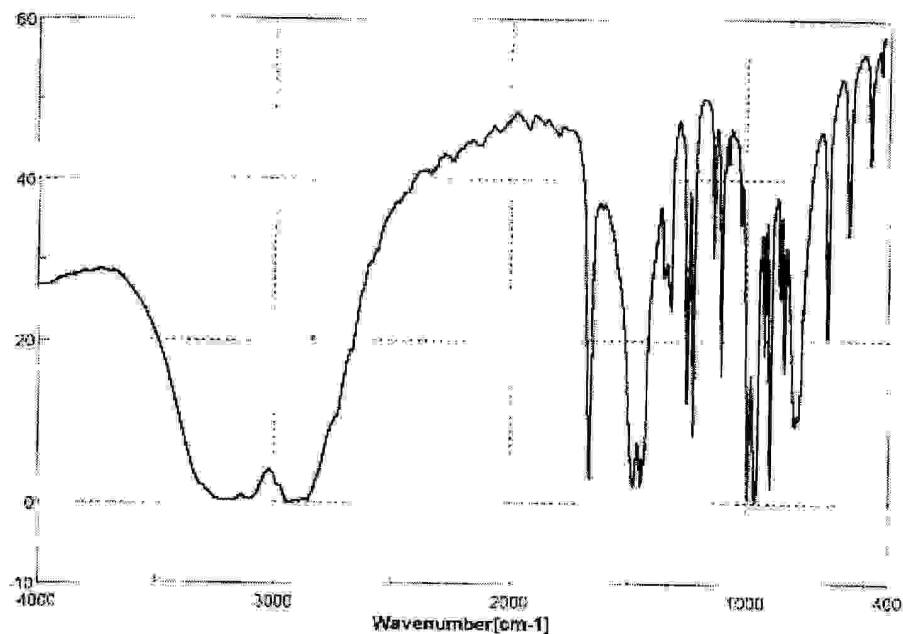
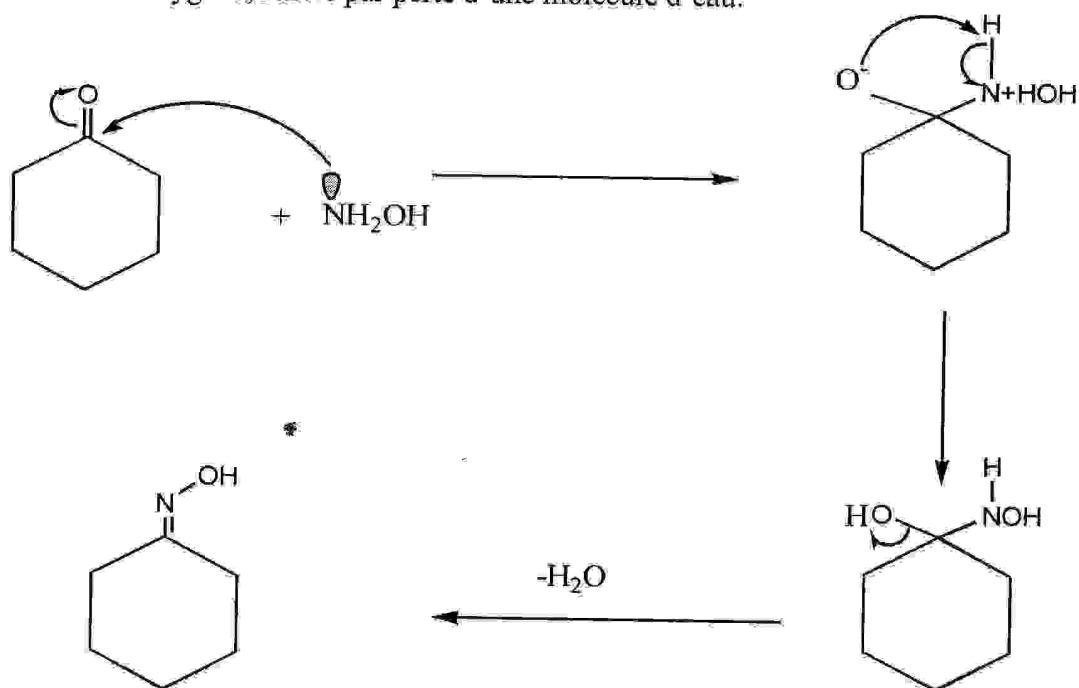


Figure -41 : spectre IR du composé- 9

Le mécanisme réactionnel<sup>51</sup> :

Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque d'espèces nucléophiles sur la double liaison carbone - oxygène, suivie par perte d'une molécule d'eau.



### 1.4.2- Essai de synthèse du cyclohexylamine (composé-10) :

La réaction d'oxime cyclohexanone avec la poudre du zinc dans une solution d'acide acétique glacial, a permis l'obtention d'un seul produit liquide de facteur de rétention 0,79.

Le spectre infrarouge (figure-42) de cyclohexylamine dans le dichlorométhane présente une large zone d'absorption entre  $3500-2600\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de valence suivantes :

- $\nu(\text{NH}_2)$  (une forte et large bande) entre  $3500-2561\text{ cm}^{-1}$ .
- $\nu(\text{CH}_2)$  entre  $2935,13$  et  $2857,99\text{ cm}^{-1}$ .
- $\delta(\text{NH})$  à  $1577,49\text{ cm}^{-1}$
- La disparition du  $\nu(\text{C}=\text{N})$  et l'apparition d'une bande  $\nu(\text{C}-\text{N})$  à  $1222,65$ .

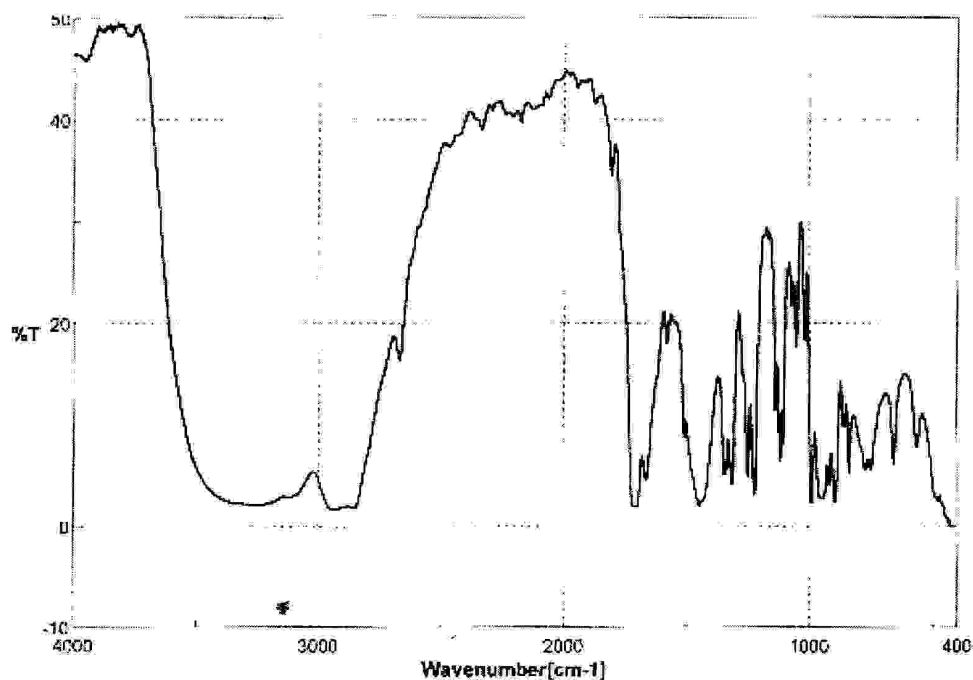


Figure -42 : spectre IR du composé-10

## **II.2-Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz.**

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs cationiques à base d'amines sur les surfaces minérales de quartz a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur les centres actifs d'adsorption. Pour cela, on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouges de chaque minéral avant et après traitement de ce dernier par le collecteur approprié dans des conditions opératoires bien déterminées. Cette étude comparative a permis de déterminer les formes d'adsorption des collecteurs utilisés chimisorption, physisorption, adsorption combinée.

Le spectre du quartz IR :

Le quartz pur présente une forte et large bande dans l'intervalle 1280-900 caractéristique des oscillations valentes de la liaison Si-O. La vibration de valence de la liaison Si-O-Si apparaît sous forme d'une forte bande à  $779 - 694 \text{ cm}^{-1}$  et une autre bande d'absorption de faible intensité à  $488 \text{ cm}^{-1}$ . Une bande de haute intensité à  $460 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O (figure-43).

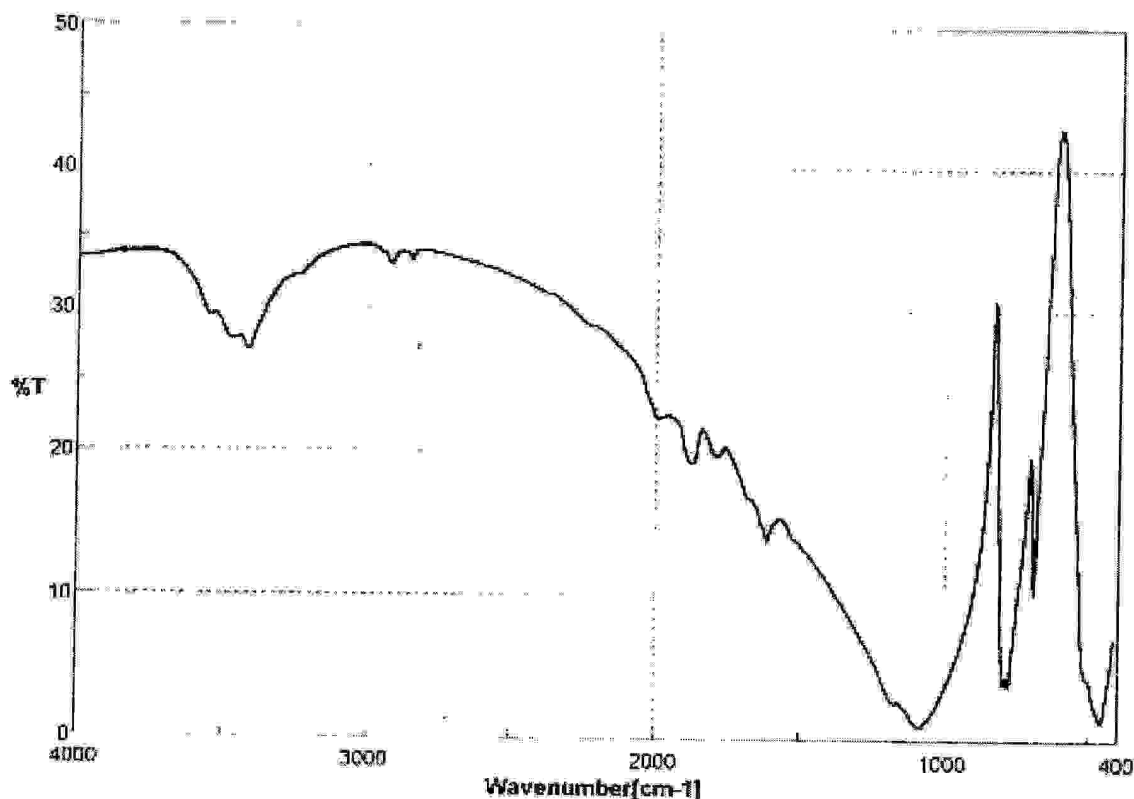


Figure -43 : spectre IR du quartz pur

### II.2.1- Etude qualitative de l'adsorption de composé -4 sur la surface du quartz :

Le spectre infrarouge de quartz1 traité par le collecteur cationique de concentration 100 mg/l (figure-44), présente une bande d'absorption à  $3415,31\text{cm}^{-1}$  caractérisant les oscillations des groupes  $\text{NH}^+$ , ce qui prouve l'existence d'une forme ionique d'adsorption. Les pics de faible intensité dans l'intervalle  $1791,55 - 1614,13\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les oscillations de déformation du groupe  $\text{NH}^+$

L'augmentation de la concentration jusqu'à 300 mg/l. (figure-45) et 500 mg/l (figure-46) a permis l'obtention d'une large bande située entre  $1083 - 1617\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons C-N du composé 1,3,5-triazacyclohexane, et aussi des pics de faible intensité prouvant l'existence de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires des groupes OH et NH.

Les spectres infrarouges de quartz traité par le collecteur cationique des concentrations 100 mg/l, 300 mg/l et 500 mg/l suivi de lavage à l'eau chaude distillée (désorption) a révélé la présence des mêmes pics d'absorptions du quartz pur.

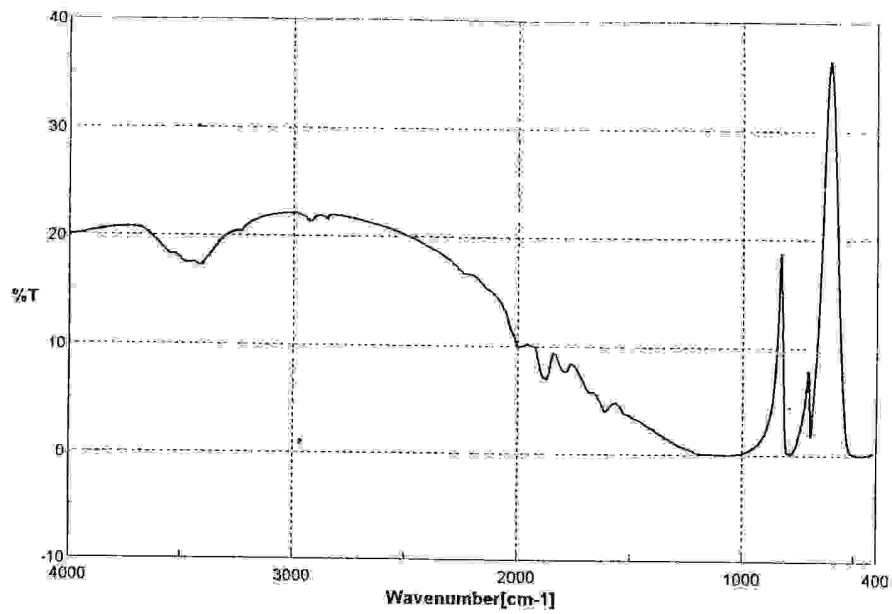


Figure -44 : spectre IR du quartz 1

Concentration 100 mg/l

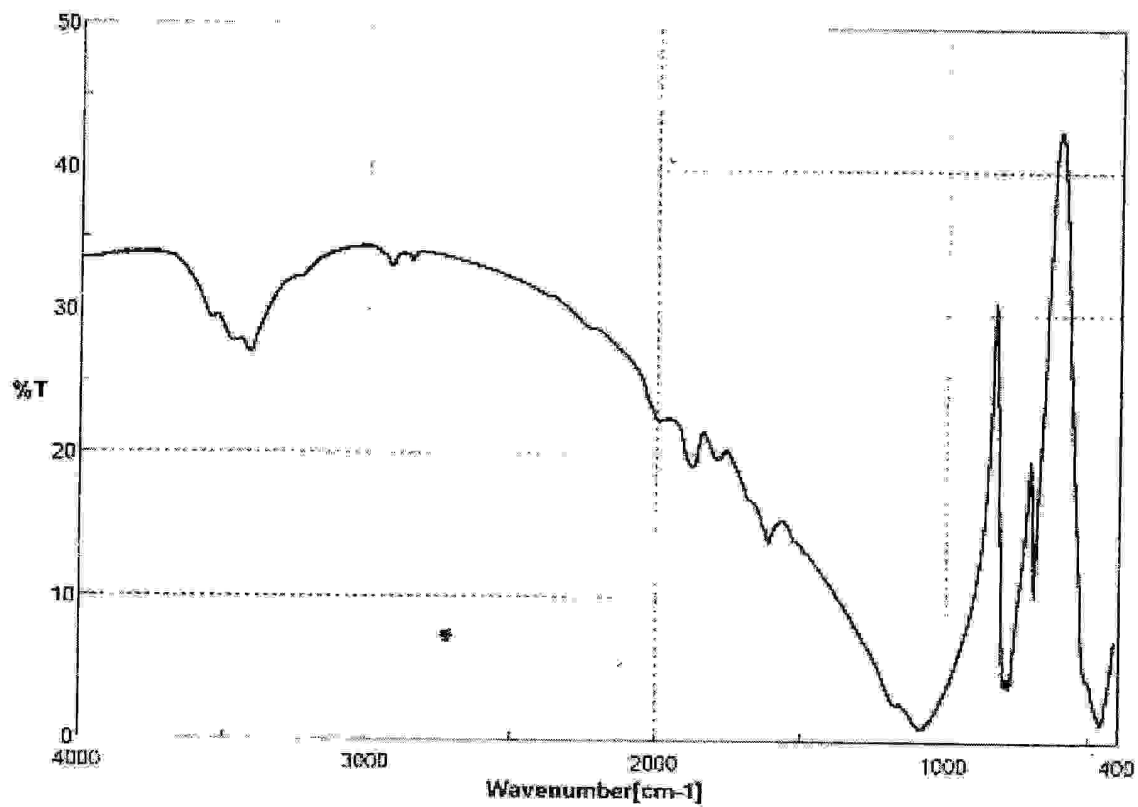
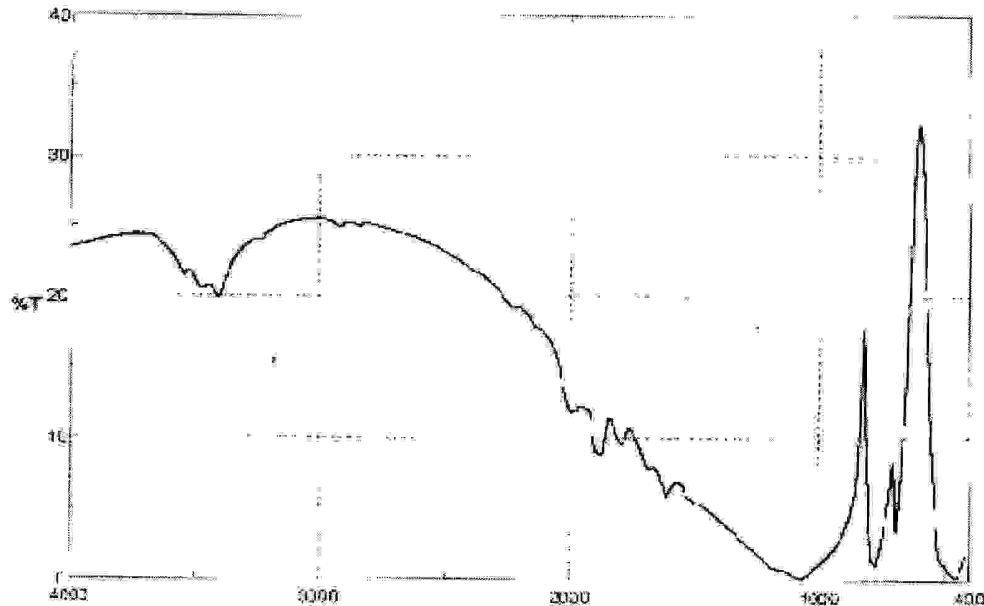


Figure -45 : spectre IR du quartz 1

Concentration 300 mg/l



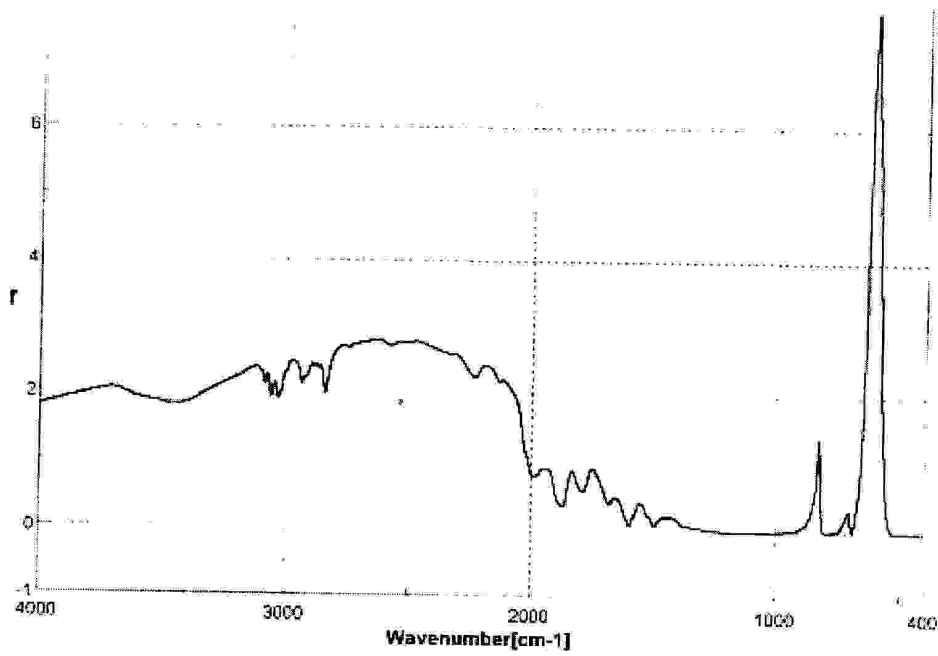
**Figure-46 : spectre IR du quartz 1**  
**Concentration 500 mg/l**

### II.2.2-Etude qualitative de l'adsorption du composé -8 :

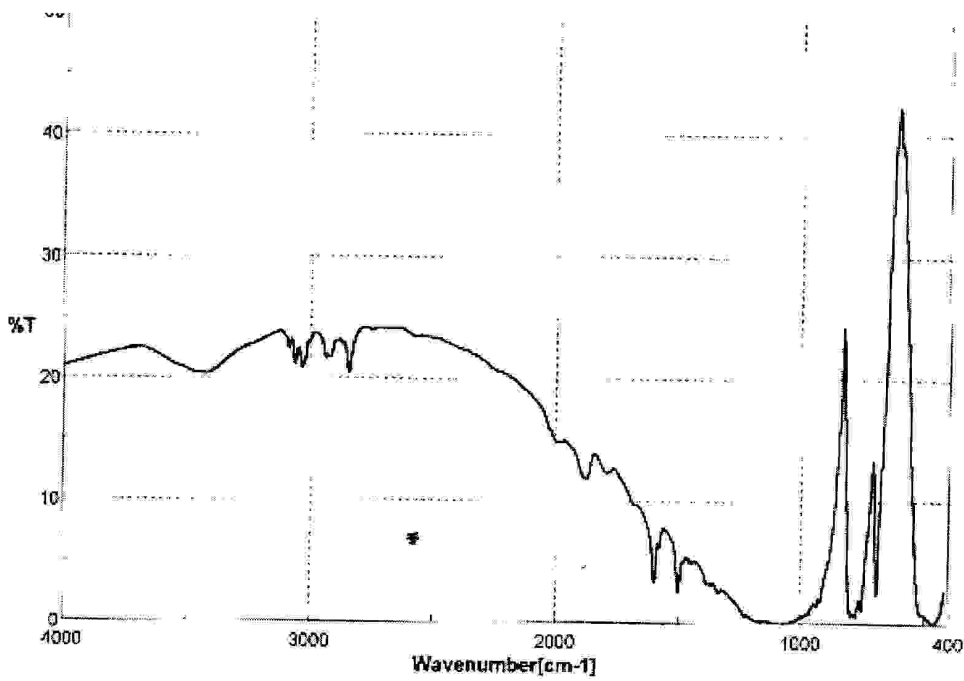
Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique de concentration 100 mg/l (figure-47), a révélé la présence de deux pics à  $2940,91$  ;  $2846,42\text{cm}^{-1}$  caractérisant le collecteur utilisé, ainsi qu'un pic à  $2237\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les oscillations valentes des groupes  $\text{NH}^+$ , ce qui prouve l'existence d'une adsorption.

L'augmentation de la concentration de ce collecteur (300mg/l) jusqu'à (500mg/l) (figure-48,49) a révélé la présence des pics à  $3480,88\text{ cm}^{-1}$ , caractérisant les oscillations valentes des groupes  $\text{NH}^+$ .

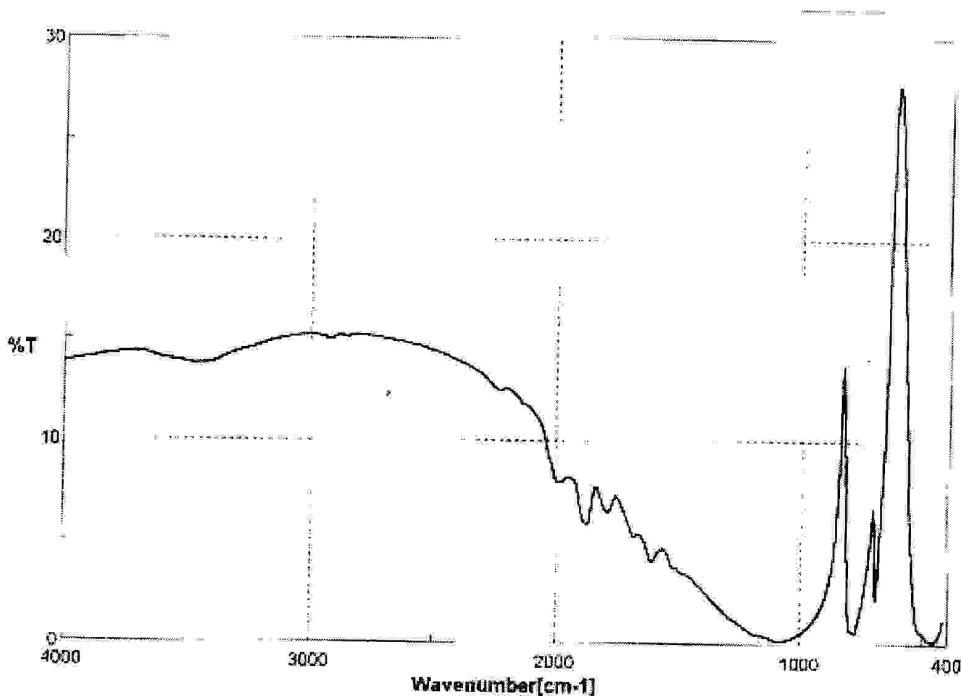
Les raies de faible intensité dans la zone  $1874,47\text{-}1612,2\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux oscillations de déformation des groupes  $\text{NH}^+$



**Figure-47 : spectre IR du quartz 2**  
**Concentration 100 mg/l**



**Figure-48 : spectre IR du quartz 2**  
**Concentration 300 mg/l**

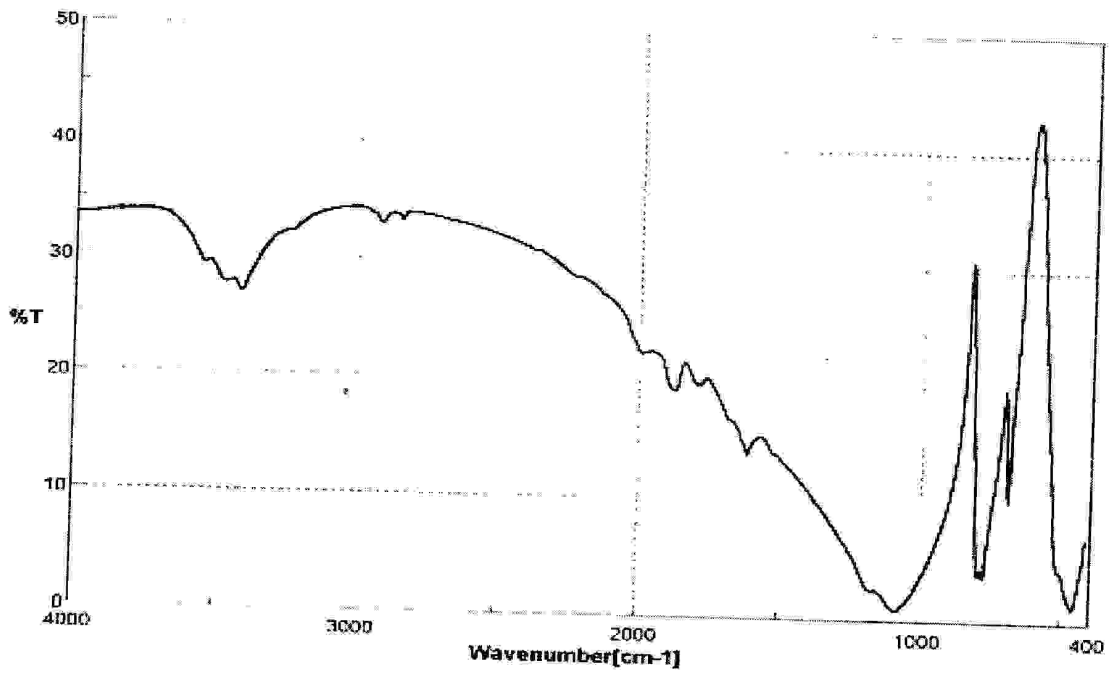


**Figure-49 : spectre IR du quartz 2**  
**Concentration 500 mg/l**

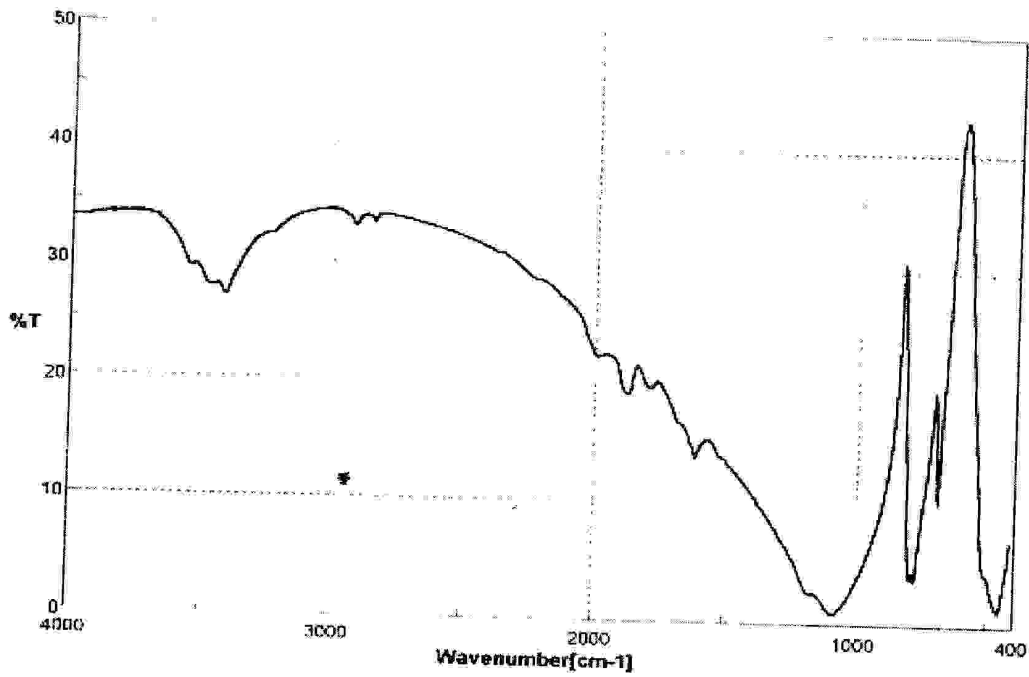
### **II.2.3-Etude qualitative de l'adsorption du composé-1 :**

Les spectres infrarouges de quartz traité par le collecteur cationique des différentes concentration : 1mg/l ; 10mg/l ; 100mg/l ont révélé la présence des mêmes pics du quartz pur.

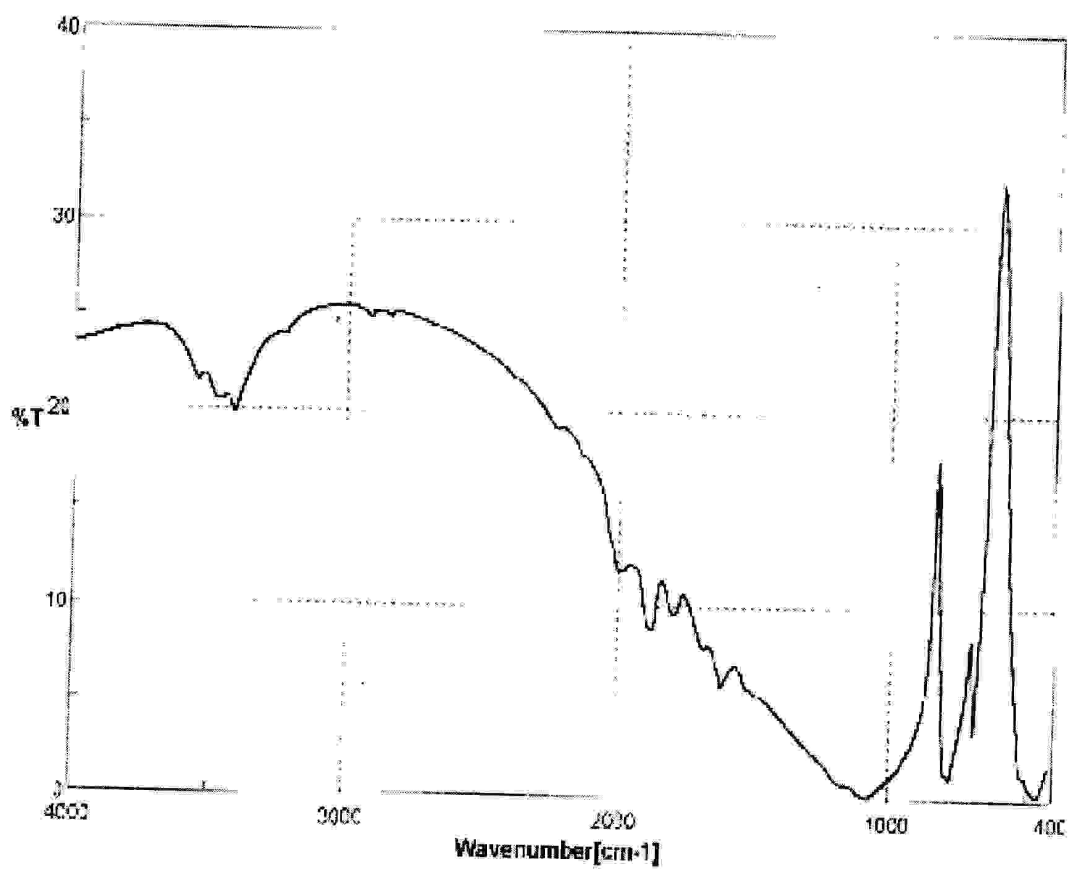
L'augmentation de la concentration de ce collecteur jusqu'à 500mg/l a révélé la présence de trois raies de faible intensité dans la zone  $3550,31-3415,31\text{cm}^{-1}$ , on constate aussi deux pics à  $2921,63$  et  $2850,27$  (mêmes pics de collecteur utilisé) dans la région comprise entre  $1789,62-1616,06\text{cm}^{-1}$ , en conclusion on observe clairement l'apparition de l'ensemble des pics caractéristiques des oscillations des déformations  $\text{NH}^+$ .



**Figure-50: spectre IR du quartz 3**  
**Concentration 10mg/l**



**Figure-51: spectre IR du quartz 3**  
**Concentration 100mg/l**



**Figure-52: spectre IR du quartz 3**  
**Concentration 500mg/l**

**III.1- PREMIERE PARTIE :****III.1-SYNTHESE ORGANIQUE DES 1,3,5-TRI(SUBSTITUES)-1,3,5-  
TRIAZACYCLOHEXANES****Introduction**

Au cours de nos investigations sur sujet de les composés hétérocycles saturés contenant l'azote, nous avons pu synthétiser de nouveaux composés par la réaction de condensation mixte d'un mélange d'aryles amines primaires avec le formaldéhyde. Les produits solides obtenus sont caractérisés par des méthodes d'analyse IR, UV , RMN, GCD suivie d'une étude structurale par diffraction des RX.

**III.1.1- Procédé de synthèse :****III.1.1.a-Mode opératoire général :**

Sous une hotte, on introduit dans un ballon tricol un mélange d'aryles amines primaires agité pendant 2 minutes, en suite on fait couler de la formaline lentement goutte à goutte dans le ballon, sous agitation. A fin de la réaction, et après filtration sous vide et séchage on obtient un précipité qui sera recristallisé par un solvant convenable. Dans certaines expériences on obtient un produit huileux séparé par décantation et purifié par addition du dichlorométhane et un agent de séchage  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enfin on filtre et on évapore<sup>17</sup>.

L'organigramme suivant montre les étapes de la synthèse.

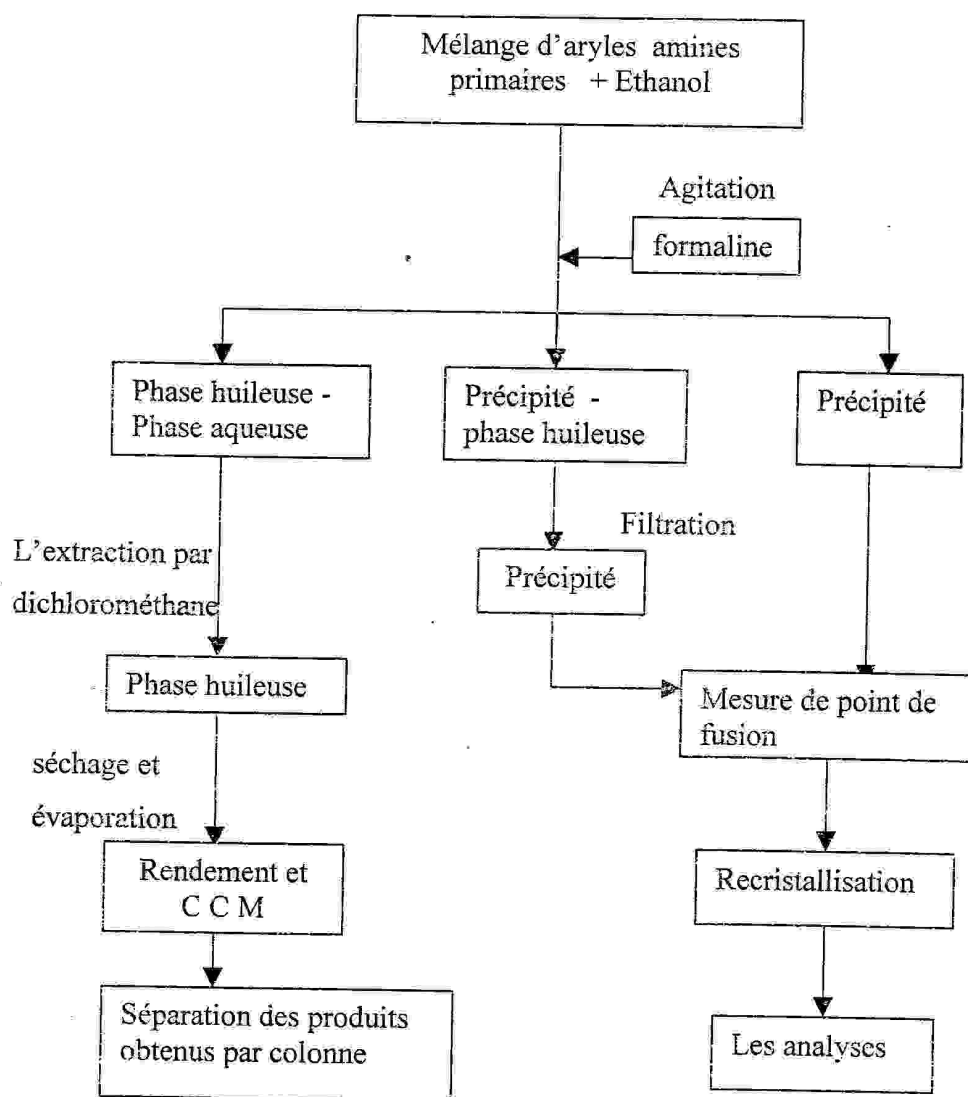


Schéma -1 : L'organigramme des étapes de synthèse.

**Expérience 2 :**

La concentration de la solution est 10 mg/l. le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre les bandes d'absorption du quartz pur (figure -50).

**Expérience 3 :**

La concentration de la solution est 100 mg/l.  
le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre la présence des mêmes pics du quartz pur(figure -51).

**Expérience 4 :**

La concentration de la solution 500 mg/l.  
le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre la présence des bandes d'absorption suivantes.  
 $\nu(\text{cm}^{-1})$  : 2921 ; 2850 ; 2237,31 ; 1790 ; 1616,06 ; 779,1 ; 694,2 ; 457,047. (figure -52)

### III.1.2- Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et de *p*-fluoroaniline :

#### Expérience 1 :

On effectue le même mode opératoire général, en utilisant des différentes fractions d'un mélange de réactifs d'aniline et de *p*-fluoroaniline.

#### ♦ La fraction (2 : 1) d'aniline et de *p*-fluoroaniline (composé-1) :

Le mélange de (2,79 g, 30 mmol) d'aniline et de (1,67 g, 15 mmol) de *p*-fluoroaniline dans 20 ml d'éthanol est agité pendant cinq minutes puis on ajoute goutte à goutte un excès (20 ml) de formaldéhyde. L'agitation a duré trois heures à température ambiante. Après filtration sous vide et séchage on a obtenu 4,1 g d'un précipité blanc de point de fusion 117°C et de rendement 92 %. La C.C.M de ce produit montre l'existence d'une seule tache de facteur de rétention 0,78. La recristallisation de ce précipité dans un mélange de solvants (25 % éther diéthylique, 25 % chloroforme, 20 % dichlorométhane, 15 % éthanol et 15 % cyclohexane) a permis d'obtenir des cristaux sous forme plaquette (voir figure -1).

**IR du Composé 1 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -2) :

3075-3030 ; 2900-2842,9 ; 1600-1450 ; 1280 ; 1226,61 ; 1160 ; 1033,8 ; 821,36 ; 610.

**UV du Composé 1 :  $\lambda = 249,4 \text{ nm}$**  (voir figure -3)

#### ♦ La fraction (1 : 1) d'aniline et de *p*-fluoroaniline (composé-2) :

La fraction 1 : 1 d'aniline et de *p*-fluoroaniline respectivement donne les résultats suivants :

Après trois heures d'agitation à température de 20° C on a obtenu un précipité blanc de masse de 2,1 g avec rendement 68 % et point de fusion 116 - 120°C. La C.C.M dans un

mélange de 50 % d'éther de pétrole et de 50 % de chloroforme montre l'existence d'une seule tache de facteur de rétention 0,61.

La recristallisation de ce précipité dans un mélange de 50 % éther diéthylique et 50 % de chloroforme a permis d'obtenir des cristaux blancs sous forme d'aiguilles.

**I R du Composé 2 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -11)

3075-3030 ; 2900-2842,9 ; 1600-1450 ; 1280 ; 1226,61 ; 1160 ; 1033,8 ; 821,36 ; 610.

**U V du Composé 2 :**  $\lambda = 251 \text{ nm}$  (voir figure -12)

**♦ La fraction (1 : 2) d'aniline et de *p*-fluoroaniline (composé-3):**

(1,4 g, 15 mmol) d'aniline, (3,34 g, 30 mmol) de *p*-fluoroaniline, 10 ml d'éthanol et un excès de formaline (15 ml). Après trois heures d'agitation à une température de 20 °C on a obtenu une couche jaune huileuse cette dernière séchée et filtrée, ensuite évaporée en donnant 3 g de produit huileux avec rendement 63 %. La C.C.M dans un mélange de 70% chloroforme et 30% éther de pétrole montre l'existence de deux taches de facteurs de rétention : 0,53 ; 0,9.

Après 7 jours de décantation de la phase organique on a obtenu un solide blanc de point de fusion 142 °C. La recristallisation de ce précipité dans le cyclohexane a permis d'obtenir des cristaux blancs.

**I R du Composé 3 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -15)

3100-3000 ; 2848,35 ; 2753,85 ; 1637-1448,28 ; 1301,72 ; 1222,65 ; 1010,52 ; 946,022 ; 827,312 ; 615,181.

**III.1.3-Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :**

**Expérience 2 :**

Même mode opératoire général et même montage en utilisant des différentes fractions d'un mélange de réactifs d'*o*-toluidine et de *p*-fluoroaniline.

◆ La fraction (2 : 1) de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :

Opération 1 (composé-4) :

La température de la réaction est 20 °C, le temps d'agitation est trois heures. Le mélange de (3,34 g, 30 mmol) de *p*-fluoroaniline et de (1,61 g, 15 mmol) d'*o*-toluidine dans 10 ml d'éthanol est agité pour quelques minutes, puis on ajoute un excès (20 ml) de formaline. Après filtration par aspiration et séchage, on a obtenu 2,8 g d'un précipité blanc de rendement 56,6 % et de point de fusion 138 – 139 °C. La C.C.M dans un mélange de 50 % d'éther de pétrole et 50 % de chloroforme montre l'existence d'une seule tache de facteur de rétention 0,74. La recristallisation de ce précipité dans un mélange de solvants de 50% méthanol et 50% cyclohexane a permis d'obtenir des cristaux sous forme plaquette (voir figure -25).

**I R Composé 4 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -26)

3077,83-3016,12 ; 2950,55-2846,06 ; 2755,78 ; 2586,07 ; 1610-1448,28 ; 1396 ; 1280,5 ; 1220,72 ; 1160,94 ; 1010,52 ; 1000-900 ; 827,312 ; 617,109.

**U V du Composé- 4 :**  $\lambda = 241,5 \text{ nm}$  (voir figure -27)

Opération 2 (composé-5):

La température de la réaction est 0 °C, le temps d'agitation cinq heures.

Un mélange de (1,67 g, 15 mmol) de *p*-fluoroaniline, (0,81 g, 7,5 mmol) d'*o*-toluidine dans 8 ml d'éthanol et un excès de formaline (15 ml) est agité pendant 5 heures à température 0 °C. A la fin de la réaction, on a obtenu un précipité blanc de point de fusion 158° et de masse 0,9 g avec rendement de 36 %. La C.C.M dans un mélange de 75% chloroforme et de 25% éther de pétrole montre l'existence de deux taches de facteurs de rétention 0,33 et 0,58.

La séparation de ce produit par chromatographie sur colonne par la silice et dans différents systèmes de solvants de polarité différente a été difficile.

I R du Composé 5 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  : (voir figure -33)

3070-3016,12 ; 2923,56 ; 2854,13 ; 1610-1480 ; 1240 ; 1222,65 ; 1160,94 ; 1099,223 ; 1033,66 ; 836,955 ; 752,102 ; 667,25.

♦ La fraction (1 : 1) de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine :

Un mélange de (1,67 g, 15 mmol) de *p*-fluoroaniline et (1,61 g, 15 mmol) d'*o*-toluidine dans 10 ml d'éthanol et un excès de formaline (15 ml).

Après 3 heures d'agitation à température ambiante (20 °C), on a obtenu une phase huileuse de couleur jaune. Cette dernière est séchée par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après filtration et évaporation du solvant on a obtenu 3,1 g d'un produit huileux avec un rendement 94%. La C.C.M de la couche huileuse dans un mélange de solvants 50 % chloroforme et 50 % éther de pétrole montre l'existence de deux taches de facteurs de rétention 0,47 et 0,71.

La séparation du produit huileux obtenu à partir de la fraction 1 : 1 de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine a été réalisé par chromatographie sur colonne. 2 g du produit a été déposé sur une colonne de gel de silice.

L'élution a été faite par l'éther de pétrole avec des pourcentages de chloroforme, nous avons réalisé des fractions de 25 ml. Le suivi de la composition est effectué par chromatographie sur couche mince.

Les fractions sont réunies suivant leur chromatogramme sur couche mince. Le tableau-1 rassemble les résultats de cette colonne.

**Tableau -1** : récapitulatif de séparation chromatographie sur colonne de produit obtenu à partir de la fraction 1 : 1 de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine

Fraction	Eluant
F <sub>1</sub>	Ether de pétrole pur
F <sub>2</sub>	Ether de pétrole : chloroforme 3 : 1
F <sub>3</sub>	Ether de pétrole : chloroforme 1 : 1
F <sub>4</sub>	Ether de pétrole : chloroforme 1 : 3
F <sub>5</sub>	Chloroforme pur
F <sub>6</sub>	Chloroforme : n- hexane 3 : 1
F <sub>7</sub>	n- hexane pur

. La fraction 1 a donné un produit solide blanc de point de fusion 55 °C composé-6.

**IR du composé 6 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -34)

3100-3000 ; 2954-2925,48 ; 2854,13 ; 16000-1463,71 ; 1380,78 ; 1300-1000 ; 966,162 ; 800 ; 721,247.

. La fraction 6 a donné des cristaux blancs de point de fusion 139-140 °C similaire au composé-4.

♦ **La fraction (1 : 2) de *p*-fluoroaniline et d'*o*-toluidine (composé 7):**

(1,67 g, 15 mmol) de *p*-fluoroaniline (3,21 g, 30 mmol) d'*o*-toluidine dans 10 ml d'éthanol et un excès (20 ml) de formaline.

Après 5 heures d'agitation à une température de 20 °C, on a obtenu un précipité blanc de point de fusion 208° - 210 °C et de rendement 21 %.

La recristallisation de ce précipité dans un mélange de 60% éthanol, 20% éther de pétrole et 20% cyclohexane a permis d'obtenir des cristaux blancs.

**IR du composé 7 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -35)

3030 ; 2900-2852,2 ; 1617,98-1448,28 ; 1396,21-1240 ; 1222,65

**III.1.4-Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et d'*o*-toluidine :**

**Expérience 3 :**

On a effectué le même mode opératoire général en utilisant différentes fractions d'un mélange de réactifs d'aniline et d'*o*-toluidine.

♦ **La fraction (1 : 2) d'*o*-toluidine et d'aniline (composé 8):**

Le mélange de (1,86 g, 20 mmol) d'aniline et (1,07 g, 10 mmol) d'*o*-toluidine dans 20 ml d'éthanol est agité pour quelques minutes. Puis on ajoute 15 ml de formaline, l'agitation durant trois heures de temps à température 20 °C. Après filtration par aspiration on a obtenu 2,8 g d'un précipité jaune clair de rendement 95 %. La C.C.M dans un mélange de 50% chloroforme et de 50% éther de pétrole montre l'existence d'une seule tache de facteur de rétention 0,7.

La recristallisation de ce précipité dans un mélange de solvants (cyclohexane, éther diéthylique, chloroforme et dichlorométhane) a permis d'obtenir des cristaux blancs sous forme plaquette de point de fusion 130-131 °C.

**IR du composé 8 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -36)

3091,33 ; 2650-1449,42 ; 1384,64 ; 1228,5 ; 1033,66 ; 836,955 ; 752,102 ; 667,25.

**UV du composé 8 :**  $\lambda = 250,5 \text{ nm}$  (voir figure -37)

♦ **La fraction (2 : 1) d'*o*-toluidine et d'aniline :**

Un mélange de (3,21 g, 30 mmol) d'*o*-toluidine et de (1,4 g, 15 mmol) d'aniline dans 10 ml d'éthanol et 20 ml de formaline, après 5 heures d'agitation à une température 20 °C on a obtenu une phase huileuse, celle-ci est séchée, filtrée puis évaporée. On a obtenu 2,9 g d'un produit huileux de rendement 63 %. La C.C.M dans un éluant mélange de 50 % chloroforme et de 50 % éther de pétrole montre l'existence de trois taches de facteur de rétention : 0,35 ; 0,45 et 0,76.

La séparation de la phase huileuse obtenue à partir de la fraction (2 : 1) d'*o*-toluidine et d'aniline respectivement par chromatographie sur colonne a permis d'aboutir les résultats suivants :

A l'aide d'un éluant de 70% chloroforme et de 30% éther de pétrole on a pu isoler un précipité blanc qui contient un seul composé, de point de fusion 130-132 °C.

♦ **La fraction (1 : 1) d'*o*-toluidine et d'aniline :**

Opération 1 :

(4,28 g, 40 mmol) d'*o*-toluidine, (3,73 g, 40 mmol) d'aniline et 20 ml de formaline.

Après 12 heures d'agitation à température 20 °C on a obtenu une couche huileuse. On a introduit cette dernière dans une ampoule à décanter, l'extraction à l'aide de dichlorométhane a permis d'obtenir une phase organique, séchée par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après filtration et évaporation du solvant on a obtenu 7,6 g d'un produit huileux. La C.C.M dans un mélange

de 50 % chloroforme et de 50 % éther de pétrole montre l'existence de trois taches de facteur de rétention : 0,28 ; 0,47 et 0,75.

Opération 2 :

(2,14 g, 20 mmol) d'*o*-toluidine, (1,86 g, 20 mmol) d'aniline, 10 ml d'éthanol et 20 ml de formaline, après trois heures d'agitation à une température de 20° C, on a obtenu une phase huileuse. Cette dernière est séchée, filtrée puis évaporée, en donnant 2,6 g d'un produit huileux.

La C.C.M dans un mélange de 50 % éther de pétrole et de 50 % chloroforme montre l'existence de deux taches de facteur de rétention : 0,24 et 0,71.

### III.1.5- Essai de synthèse de 1,3,5-tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane :

#### a- Préparation d'oxime (composé 9):

Dans un ballon<sup>53</sup> tricol de 100 ml, on place (25,5g, 0,36 mol) d'hydroxylamine hydrochloride dans 60 ml d'eau distillée sous agitation, puis on ajoute (30 ml, 2,888 mol) de cyclohexanone, le mélange est refroidi dans un bain de glace. Ensuite on a introduit une solution de 6,5 g de carbonate de sodium anhydre dans 20 ml d'eau distillée, on laisse l'agitation pendant une heure à une température ambiante. La couche supérieure du mélange réactionnel est séparée et lavée avec deux portions d'eau puis séchée. A la fin, on a obtenu une masse de 29 g avec un rendement 91% et point de fusion 87°-89 °C.

Le précipité est recristallisé dans le cyclohexane.

**IR du composé 9 dans KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -41)

3500-3112 ; 2933,2-2857,99 ; 1664,27 ; 1481,06 ; 1272,79 ; 962,305 ; 935,306.

#### b- Purification du zinc :

La poudre du zinc commerciale est ordinairement pur à 90% et nécessite un traitement d'acide pour éliminer la surface oxyde qui diminue (réduit) son activité. Le zinc peut être

activé par agitation de 40 g de ce dernier avec (15ml, 10%) d'acide chlorhydrique pendant 2 minutes, filtration et lavage avec 30 ml d'eau distillée suivie par 10 ml d'acétone<sup>54</sup>.

**c- Essai de synthèse de cyclohexylamine (composé 10) :**

Sous la hotte, dans un ballon tricol de capacité 500 ml, ajusté avec une ampoule à décanter et un agitateur, on met un mélange de 8,64 g (0,075 mmol) d'oxime cyclohexanone et 22,5 ml d'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH. On refroidit la solution dans un bain de glace, et à l'aide de la deuxième ouverture, on a introduit très rapidement 10 g (0,153 mmol) de zinc en portions dans le mélange pendant 45 minutes avec agitation. Ensuite, on remplace le bain de glace par un bain d'huile et on porte le mélange réactionnel à reflux pendant une heure. Après, on décante immédiatement ce mélange dans un bêcher de 800 ml contenant 500 ml d'eau distillée, on lave le ballon tricol avec 2,5 ml d'acide acétique, puis on ajoute ce dernier dans ce bêcher, toujours avec agitation, on laisse cette solution pour 12 heures<sup>54</sup>.

Après filtration et lavage avec deux portions d'eau distillée de 25 ml, on a introduit la solution dans un ballon, puis on remplit l'ampoule à décanter avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH et on fait couler lentement goutte à goutte dans le ballon (toujours avec agitation), une fois l'addition est terminée on filtre et on transfère le filtrat dans une ampoule à décanter. Finalement l'extraction à l'aide de dichlorométhane a permis d'obtenir une phase aqueuse et une autre organique. Cette dernière est séchée à l'aide de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour éliminer les traces d'eau. Après filtration et évaporation du solvant on a obtenu 1,2 g d'un produit huileux qui peut être le cyclohexylamine avec rendement 13,8%.

**IR du composé 9,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  :** (voir figure -42)

3500-3251 ; 2935,13-2857,99 ; 1577,49 ; 1222,65.

**d- Essai de synthèse du composé 1,3,5-tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane :**

(1,1 g, 10 mmol) de cyclohexylamine, dans 10 ml d'éther de pétrole et un excès de formaline, après agitation pendant trois heures du temps, on a obtenu une couche jaune huileuse.

**Expérience 2 :**

La concentration de la solution est 10 mg/l. le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre les bandes d'absorption du quartz pur (figure -50).

**Expérience 3 :**

La concentration de la solution est 100 mg/l.

le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre la présence des mêmes pics du quartz pur(figure -51).

**Expérience 4 :**

La concentration de la solution 500 mg/l.

le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre la présence des bandes d'absorption suivantes.

$\nu(\text{cm}^{-1})$  : 2921 ; 2850 ; 2237,31 ; 1790 ; 1616,06 ; 779,1 ; 694,2 ; 457,047. (figure -52)

**Conclusion**

**générale**

## Conclusion générale

Ce travail nous a permis de réaliser la synthèse organique de nouveaux composés hétérocycliques saturés azotés, à partir d'une réaction de condensation mixte de deux arylamines et la formaline dans des conditions bien déterminées. Nous avons utilisé la spectroscopie de vibration IR, la spectroscopie ultraviolette, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN, la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie GCD ainsi que la résolution structurale par RX pour caractériser certains composés synthétisés au cours de ce travail.

La réaction de condensation a permis d'obtenir les résultats suivants :

- 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3-di(*p*-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-di(*o*-méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.
- 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.

La réaction entre l'aniline et *p*-fluoroaniline de la fraction (2 : 1) a permis l'obtention d'un mélange de deux composés 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane à 20% dans la maille et 1,3-di(*p*-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexane à 80%. Les structures ont été résolues par un programme SHLELLX 97 à partir des données collectées sur un monocristal dans un système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a(\text{Å}) = 5.850(5), b(\text{Å}) = 14.206(5), c(\text{Å}) = 20.199(5)$$

$$\alpha, \beta, \delta = 90.000(5) \text{deg}, v(\text{Å}^3) = 1678.6(16), Z = 8$$

Dans l'état solide les deux composés adoptent la conformation chaise avec l'orientation diaxiale – équatoriale des groupes aryles.

La réaction entre l'aniline et *p*-fluoroaniline de la fraction (1 : 2) a permis l'obtention d'un mélange de deux composés 1-(*p*-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane à 40% dans la maille et 1,3,5-tri(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane à 60%. Les structures ont été résolues par un programme SHLELLX 97 à partir des données collectées sur un monocristal dans un système orthorhombique. Les paramètres de maille sont les suivants :

$$a(\text{Å}) = 14.430(2) ; b(\text{Å}) = 20.376(4) ; c(\text{Å}) = 12.1789(16) ;$$

$$\alpha, \beta, \delta = 90.000(5) \text{deg}, Z = 8$$

Dans l'état solide les deux composés adoptent la conformation chaise avec l'orientation diaxiale-équatoriale des groupes aryles.

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface minérale du quartz par IR a permis de donner une information directe sur la forme d'adsorption.

Références

bibliographiques

## Références bibliographiques :

- [1] P. Arnaud, *Cour de Chimie Organique*, Paris, (1985), 335.
- [2] P. Nivière, *Cour de Chimie Organique*, Paris, (1994), 35, 36, 4.
- [3] Gram et Hammond, *Chimie Organique*, (1968), 805.
- [4] T.L.Gilclvist, *Heterocyclic Chemistry*, Britain, (1985), 5, 43, 239.
- [5] L. Stelle, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* (1983), 22, 337.
- [6] D. B. Laraié, *Chimie Organique Avancée*, (1996), Tome 2, 752-767
- [7] Barton and R. C. Cooken, *Rev. Chem. Soc.* (1956), 10, 44.
- [8] J. E. Perkin, P. J. Buckley and C. Costin, *J. Mol. Spectrosc.* (1981), 89, 465.
- [9] G. Gundersen and D. W. H. Renkin, *Acta. Chem. Scand.* (1983), A37, 865.
- [10] J. B. Lambert and S. I. Featherman, *Chem. Rev.* (1975), 5, 611.
- [11] F. A. L. Anet and I. Yavari, *Tetrahedron Lett.* (1977), 3207.
- [13] N. L. Alligner, J. G. D. Carpenter and F. M. Karkowski, *Tetrahedron Lett.* (1964), 3345.
- [14] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, A. C. Richards and R. J. Waytt, *J. Chem. Soc.* (1970), (B), 122.
- [15] M. J. Cook, A. R. Katritzky and M. Moreno-Manas, *J. Chem. Soc.* (1971), (B), 1330.
- [16] C. W. Fong and H. G. Grant, *Aust. J. Chem.* (1981), 34, 237.
- [17] A. Bouchemma, Ph. D. thesis, (1990), University of Glasgow, UK.
- [18] F.G. Riddell, *Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds*, (1980), Academic Press.
- [19] A. R. Katritzky, R. C. Patel and F. G. Riddell, *Angew. Chem. Int. Edn. Eng.* (1981), 20, 521.
- [20] S. F. Nelsen and N. P. Yumibe, *J. Org. Chem.* (1985), 50, 4749.
- [21] L. Carballeira, *J. Mol. Struct.* (1988), 176, 89.
- [22] R. M. Aminova, *Chem. Abs.* (1985), 391C, 104, 206.
- [23] Y. Oyumi, T. B. Brill, A. L. Rheingold and T.M.Haller, *J. Phys. Chem.* (1985), 89, 4317.
- [24] L. Carballeira, R. A. Mosquera, M. A. Rios and C. A. Tovar, *J. Mol. Struct.* (1989), 193, 263
- [25] Olch Franchak, Ph.D. thesis, (2000), Reyerson University.

- [26] J. G. Jewett, J. J. Breeyear, J. H. Brown, C. H. Bushweller, *J. Amer. Chem. Soc.* (2000), 122:2380- 323.
- [27] A.G. Giumanini, C. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani. Pahor and P. Traldi, *J. Prakt. Chem.* (1985), 327, 739.
- [28] D.Zahed, M.Grodzicki, J. M. Seminario, P. Politzer, *J. Phys. Chem.* (1991), 95, 207699- 7702,
- [29] S. Rocheleau, R. Gimpoia, L. Paquet, I. V. Koppen, S. R. Guiot, J. Hawari, G. Amplemon, S.Thiboulot and G. I. Sunahara, *Bioremediation Journal*, (1999), 3, 3233.
- [30] A. Bouchemma, Peter H. McCabe and George A. Sim, *Acta. Gryst.* (1990), C46, 410- 414.
- [31] D. Adam, Peter H. McCabe, George A. Sim, and A. Bouchemma, *Cryst. Struct. Commun.* (1995), 51, 2 246- 249.
- [32] A. Bouchemma, Peter H. McCabe and George A. Sim, *Acta. Gryst.* (1990), C46, 671- 674.
- [33] L. Bremness, *Les Plantes Aromatiques et Médicinales*, (1996), Edition Française, 86.
- [34] A. Bouchemma, Peter H. McCabe and George A. Sim, *Acta. Gryst.* (1988), C44, 1469-1472.
- [35] D. Adam, Peter H. McCabe, George A. Sim, and A. Bouchemma, *Acta. Gryst.* (1993), C49, 837-841.
- [36] A. Bouchemma, Peter H. McCabe and George A. Sim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1989).
- [37] R. D. Koehn, G. Seifert, G. K. Kociok, *Chem. Ber.* (1996), 129, 111327 – 1334.
- [38] M. V. Baker, M. R. North, *J. Organomet. Chem.* (1998), 565, 1-2225-230,
- [39] N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc.* (1998), Dalton Trans., 1145-1149.
- [40] J. P. Wilson, A. J. Blake, P. Mount ford, M. Schroeder, *J. Organomet. Chem.* (2000), 600, 1-6, 271-83.
- [41] M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000), 763-768.
- [42] H. Multhias, R. D. Koehn, R. Weiman, G. Seifert, D. Zeigam, *J. Organomet. Chem.* (1996), 520-1, 2121-130.
- [43] Seifert Guido, Ph. D. thesis, (1999), University of Berlin.
- [44] G. H. Willey, A. R. Dmian, W. Aemaeg and W. Errington, *Inorganica. Chim. Acta*, (2001), 317-1, 2304-313.

- [45] S. Touti, *Thèse de Magister*, (1999), Université de Constantine.
- [46] D. Véronique, Ph. D. thesis, l'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [47] M. Hachette, *Encyclopédiques*, (2001).
- [48] P. Blazy et E. A. J. Did, *Thématiques de l'ingénieur Flottation ; Mécanismes et réactif*, J3350, P1-17; *Aspect pratiques*, J 3360, P2, (France).
- [49] S. S. Duklin, *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, (1995), 228.
- [50] R. Lemlich, *Adsorptive Bubble Colume Industrial and Engineering Chimistry*, Vo 160, 17-29.
- [51] M. Gordon, *Use of Adsorbents for the Removal of Polutants from Wastewaters*, (1996), 4, America.
- [52] A. Parker, *Adsorption processes*, Hand book, (1978), 184.
- [53] M. Rahay, *Mémoire de Magistère*, (2002), Oum El Bouaghi.
- [54] Vogel's, *Test Book of Practical Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, Longman Group Limited, (1978), 880-881.
- [55] Z. Bensalah, *Mémoire de Magistère*, (2002), Oum El Bouaghi.