



Université Abbes Laghror Khenchela  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département des sciences de la matière  
Spécialité : Chimie analytique



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master (L.M.D)

THEME

# SYNTHESE ET IDENTIFICATION DES COMPOSES 1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANE

Présenté par : HASSAD Nadjib

Sous l'encadrement de : Dr AMRAOUI Hanane

**Le jury :**

ALLOUCHE Fatima M.A.A..... (Presidente)

BAAZIZ Sonia M.A.A .....(Examinatrice)

LAMRAOUI Hanane M.C.B..... (Examinatrice)

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019





# DEDICACES

A l'ange qui a tellement rêvé de poursuivre ses études mais les conditions n'ont jamais été favorable....à **ma mère**

A mon ami, mon frère, mon compagnon qui m'a quitté dans un jours amer comme la mort.....à **Abdallah**

A l'homme qui offert sa vie pour l'Algérie, à **M. BOUTEFLIKA**  
**Abed el Aziz**

# TABLE DES MATIERE

<b>INTRODUCTION GENERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE THEORIQUE .....</b>	<b>3</b>
<b>PREMIER CHAPITRE .....</b>	<b>4</b>
I.1.INTRODUCTION :.....	5
I.2. LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES : NATURE DE LA LUMIERE, LE PHOTON....	5
I.2.1 Interaction photon-molécule.....	5
I.3. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	6
I.3.1. L'INFRAROUGE : SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE D'ABSORPTION .....	7
I.3.2. La spectroscopie infrarouge révèle l'existence de groupements fonctionnels .....	7
I.3.3. Les bandes de vibration du moyen infrarouge.....	8
I.3.4. L'allure du spectre IR.....	8
I.3.5. Origines des bandes d'absorption dans le moyen infrarouge.....	9
I.3.6. Les vibrations dans l'infrarouge.....	10
I.3.7. Interprétation d'un spectre infrarouge .....	11
I.4. LA SPECTROSCOPIE RMN .....	13
I.4.1. Historique : des premières expériences en 1945 à aujourd'hui... ..	13
I.4.2. Principes généraux de la RMN 1. Qu'est-ce que la résonance magnétique nucléaire ?....	13
I.4.3. Quels sont les noyaux capables de produire une telle résonance ? .....	13
I.4.4. Quantification des niveaux d'énergie .....	14
I.5.LA METHODE DRX.....	17
I.5.1. Principes de la DRX .....	17
Références bibliographiques : .....	20
<b>DEUXIEME CHAPITRE LES COMPOSES TRIAZACYCLO-HEXANES .....</b>	<b>21</b>
II.1. Les hétérocycles.....	22
II.1.1. Définition .....	22
II.1.2. Applications des composés hétérocyclique :.....	23
II.2. LES TRIAZACYCLOHEXANES .....	24
II.2.1 Les triazacyclohexanes symétrique :.....	24
II.2.2. Les triazacyclohexanes asymétrique :.....	24
II.2.3. Préparation des composés triazacyclohexanes :.....	25
II.3. LES INTÉREÊTS DES TRIAZACYCLOHEXANES :.....	26
Références bibliographiques : .....	28

<b>TROISIEME CHAPITRE :PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>29</b>
III.1.INTRODUCTION :.....	30
III.2.SYNTHESE DU 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane : .....	30
III.3. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :.....	31
III.3.1. Modes de vibration du cycle phényle et du butyle : .....	31
III.3.2.Modes de vibration du cycle triazacyclohexane : .....	32
III.4. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RMNH :.....	32
III.5. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE : .....	33
III.5.1.Enregistrement des intensités :.....	33
III.5.2.Résolution et Affinement :.....	34
III.6. Description de la structure : .....	35
.....	<b>37</b>
III.7. CONFORMATION MOLECULAIRE EXPERIMENTALE DU 1,3-DI (4- CHLOROPHENYL)-5-BUTYL-1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANE : .....	38
III.8. EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE : .....	40
III.8.1. Test d'évaluation antibactérienne [18-19] : .....	40
III.8.1.1 Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement .....	40
III.8.1.2 Méthode des cylindres d'agar : .....	40
III.8.1.3. Lecture :.....	41
III.8.2. Test d'évaluation antifongique : .....	41
CONCLUSION: .....	45
Références bibliographiques : .....	46
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>48</b>
<b>GENERALE .....</b>	<b>48</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>50</b>

## Liste des figures

Figure 1: le spectre électromagnétique.....	6
Figure 2: le principe d'absorption de la lumière.....	7
Figure 3: Les bandes de vibration du moyen infrarouge.....	8
Figure 4: Allure du spectre infrarouge.....	8
Figure 5: Allure du spectre infrarouge(détaillé).....	9
Figure 6: représentation graphique de deux molécules et leur liaison.....	9
Figure 7: élongation et contraction.....	10
Figure 8: la fréquence de vibration lors de l'élongation.....	10
Figure 9: cisaillement, torsion, rotation, balancement.....	11
Figure 10: le noyau se comporte comme un petit aimant dans un champs magnétique vertical.....	14
Figure 11: les lignes de champ magnétique d'un noyau sont semblables à celle d'un petit aimant. ..	14
Figure 12: éclatement et écart entre les deux niveaux d'énergie dans un champs magnétique.....	15
Figure 13: spectre RMN du bromométhane CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br.....	16
Figure 14: Interférences des ondes diffusées-phénomène de diffraction.....	17
Figure 15: Loi de Bragg donnant les directions ou les interférences sont constructrices.....	18
Figure 16: Synthèse de 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes (R <sub>3</sub> TAC).....	24
Figure 17: La forme de triazacyclohexane symétriques.....	24
Figure 18: Les formes de triazacyclohexanes asymétriques.....	25
Figure 19: Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-triazacyclohexanes.....	26
Figure 20: Réaction de 1,3,5-TAC avec les enynones.....	27
Figure 21: Synthèse de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane.....	30
Figure 22: Spectre IR du composé ((p-ClPh) <sub>2</sub> BuTAC.....	31
Figure 23: Spectre RMN H <sup>1</sup> du composé (p-ClPh) <sub>2</sub> butyl TAC.....	32
Figure 24: Vue ORTEP de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane.....	35
Figure 25: Projection de la structure selon le plan (a, b).....	36
Figure 26: Vue en perspective de la structure.....	36
Figure 27: Enchaînement de l'interaction C-H... $\pi$ suivant l'axe b.....	37

## Liste des tableaux

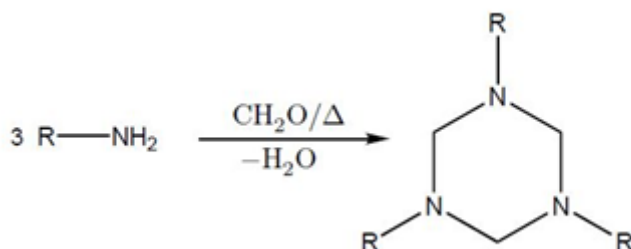
Tableau 1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.....	33
Tableau 2: Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (C3). .....	35
Tableau 3: Les paramètres de la conformation du composé 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane . .....	39
Tableau 4: Diamètre (mm) des zones d'inhibition du produit 1,3-di(4-chlorophélyi)-5-butyl-1,3,5 triazinane sur les souches bactériennes testées. ....	42
Tableau 5: Les résultats de l'effet du produit C3 sur les souches fongique testées.....	42
Tableau 6: Diamètre (mm) des zones d'inhibition des produits analogues sur les mêmes souches bactériennes testées. ....	43
Tableau 7: Les résultats de l'effet des produits analogues sur les souches fongiques testées. ...	43

# INTRODUCTION

## GENERAL

## INTRODUCTION GENERAL

Ce présent travail traite les composés organique heterocycliques azotés, plus précisément la synthèse organique des composés de type 1,3,5-tri (substitués)-1,3,5-Triazacyclohexanes à base d'amines. Ce type de composés a été préparé à partir de la réaction de condensation simple ou mixte d'alkylamines ou / et d'arylamines et de la formaline (CH<sub>2</sub>O).



Le composé que nous avons synthétisé au niveau des laboratoires de chimie de l'université Abbes laghour -Khenchela- a une importance majeure dans plusieurs domaines, on cite : la pharmacologie, l'agrochimie....

Ce mémoire contient deux parties, la première comporte une étude théorique, la seconde traite l'aspect expérimental du travail, ces deux parties sont réparties en trois chapitres ;

Le premier chapitre est une forme de résumé de toutes les méthodes d'analyses utilisés durant de travail (spectroscopie IR, spectroscopie RMN, DRX)

On enchaine avec un deuxième chapitre qui sera une description des hétérocycles notamment la triazacyclohexane et sera couronné par les intérêts de cette dernière.

On termine avec un troisième chapitre qui comporte la partie expérimentale de notre étude.

# PARTIE THEORIQUE

# PREMIER CHAPITRE

## **I.1.INTRODUCTION :**

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent-être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises : les sauts d'énergie sont quantifiés.

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie  $E_1$ , et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie  $\Delta E$  dans un niveau excité  $E_2$ , avec  $\Delta E = E_2 - E_1$

## **I.2. LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES : NATURE DE LA LUMIERE, LE PHOTON**

### **I.2.1 Interaction photon-molécule**

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition énergétique entre un niveau fondamental et un niveau excité.

Energie du photon

Selon l'énergie du photon, l'impact sur la molécule cible sera différent. L'énergie transférable d'un photon à une molécule de fréquence  $\nu$  (Hz, hertz) est :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$\Delta E$  : énergie absorbée (ou aussi émise) en J (joule)

$h$  : constante de Planck.

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (joule seconde)}$$

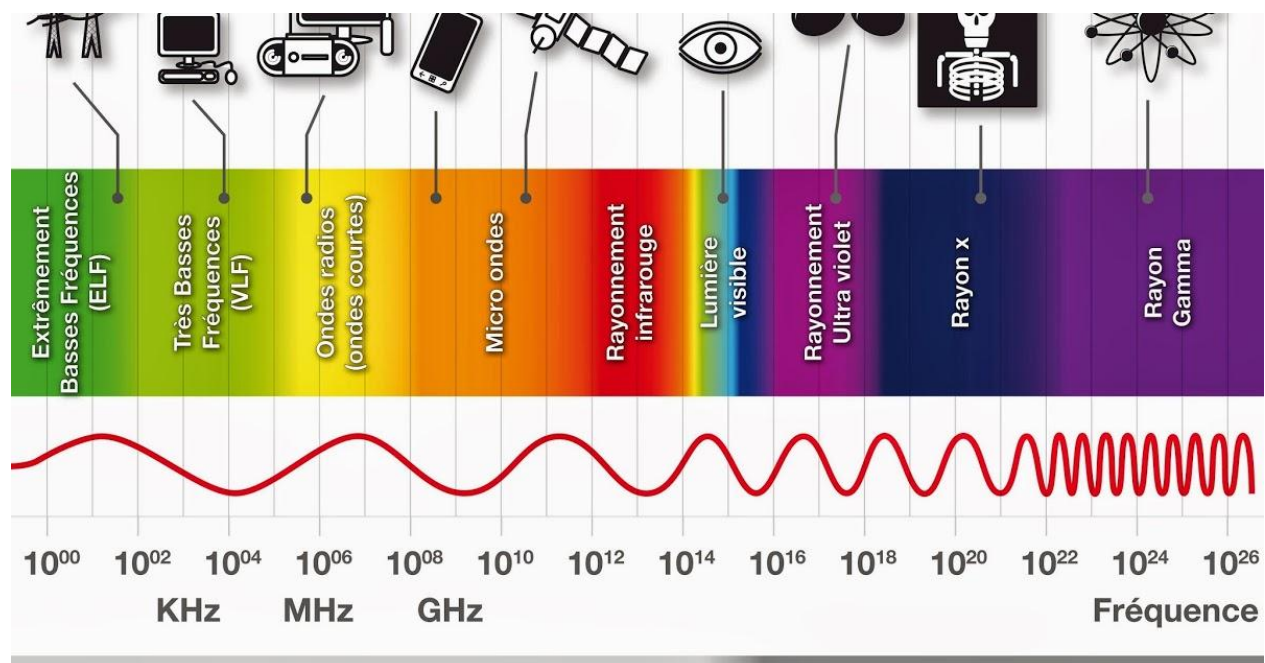
La fréquence du photon n'est pas la seule grandeur susceptible de nous intéresser. On parle aussi de longueur d'onde ( $\lambda$ , m) et de nombre d'onde ( $\nu$ ,  $\text{m}^{-1}$ ).

La longueur d'onde est déterminée par :

$$\lambda = c / \nu$$

Le nombre d'onde par :

$$\nu = 1 / \lambda$$



**Figure 1: le spectre électromagnétique**

### I.3. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE [1..2]

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5  $\mu\text{m}$  en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000  $\mu\text{m}$ ). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

### I.3.1. L'INFRAROUGE : SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE D'ABSORPTION

On peut illustrer simplement le principe de la technique en considérant un dipôle (les extrémités de la liaison) soumis à l'influence d'un champ électrique oscillant (l'onde électromagnétique). Le champ imposé va provoquer alternativement l'éloignement puis le rapprochement des extrémités du dipôle c'est-à-dire **une vibration**.

Rappelons les définitions de la transmittance et de l'absorbance :

On rappelle que la transmittance est égale au rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

$$T = I/I_0$$

$I_0$  et  $I$  désignent l'intensité de la radiation respectivement avant et après traversée de la substance étudiée.

D'après la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon.l.c$  et  $A = \text{Log}(I/I_0) = -\text{LOG} T$

Le schéma de principe est le suivant :

$A$  est l'absorbance de l'échantillon

$\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire

$l$  est la largeur de la cuve

$c$  est la concentration de la substance

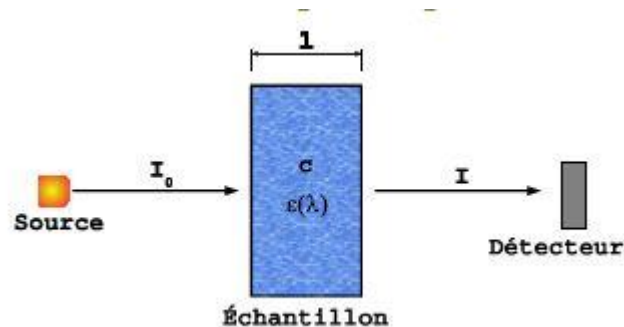


Figure 2: le principe d'absorption de la lumière

$T = 100$  : il n'y a pas d'absorption

$T = 100$  il y a absorption plus ou moins intense du rayonnement

$T = 0$  il y a absorption importante du rayonnement.

Une transmittance égale à 100 correspond à une radiation qui n'est pas absorbée. À l'inverse, une bande se traduisant par  $T=0$  correspond à une radiation absorbée par la molécule

### I.3.2. La spectroscopie infrarouge révèle l'existence de groupements fonctionnels

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de détecter **les groupements fonctionnels présents dans une molécule** parce qu'elle détecte les élongations et les déformations des liaisons.

Elle est particulièrement adaptée pour la détection de liaisons asymétriques qu'on trouve dans les groupes fonctionnels tels O-H, C=O, NH<sub>2</sub> par exemple.

### III.3.3. Les bandes de vibration du moyen infrarouge

En principe, l'énergie absorbée correspondant à une différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques de la molécule, un spectre d'absorption de la molécule devrait se présenter comme une série de raies. En fait, il existe dans la molécule une succession d'états qui sont énergétiquement très proches, et l'on obtient des **bandes d'absorption**, plus ou moins larges.

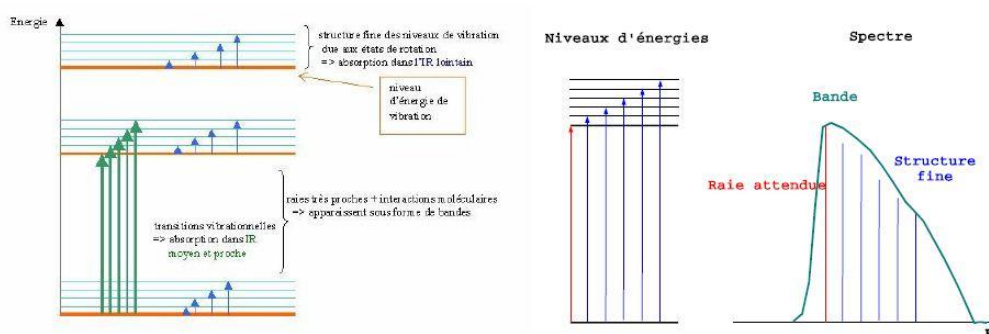


Figure 3: Les bandes de vibration du moyen infrarouge

### I.3.4. L'allure du spectre IR

Un spectrophotomètre IR conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Ainsi, au laboratoire, le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier que l'on possède (modèle Spectrum BX / Perkin-Elmer) fournit les spectres suivants :

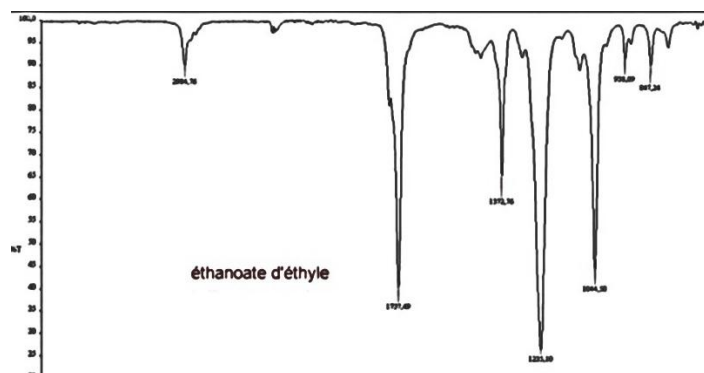
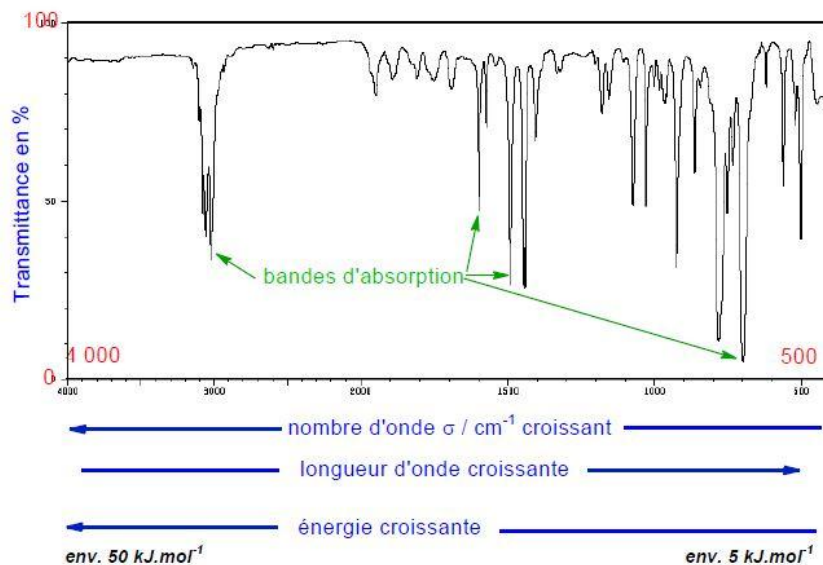


Figure 4: Allure du spectre infrarouge

Habituellement, on enregistre les spectres IR en portant en abscisse l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  exprimée en cm, ou **nombre d'onde**  $\sigma$  ; en ordonnée, est reportée, pour chaque radiation, la **transmittance T**, ou son pourcentage :



**Figure 5: Allure du spectre infrarouge(détailé)**

### I.3.5. Origines des bandes d'absorption dans le moyen infrarouge

L'absorption correspond à des transitions entre les **niveaux d'énergie vibrationnelle** de la molécule.

Le mouvement de vibration d'une molécule diatomique peut être modélisé par un oscillateur harmonique, étudié en mécanique : la molécule diatomique AB apparaît comme deux masses reliées par un ressort, de raideur  $k$  :



**Figure 6: représentation graphique de deux molécules et leur liaison**

On peut dire qu'ici,  $k$ , raideur du ressort, nous renseigne sur la force de la liaison :  **$k$  est d'autant plus grande que la liaison entre A et B est forte.**

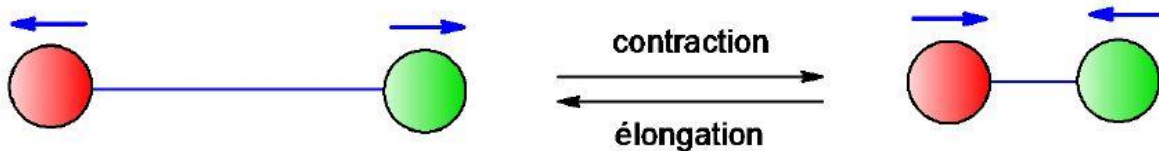


Figure 7: élongation et contraction

### I.3.6. Les vibrations dans l'infrarouge

Les liaisons des molécules vibrent de plusieurs manières : elles possèdent divers modes de **vibration**.

Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction.

Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une variété d'élongation et de déformations.

Par exemple, dans le cas de l'environnement tétraédrique de l'atome de carbone, on distingue deux types de vibration :

**des vibrations d'élongation** (ou *stretching*) : on les appelle aussi **vibrations de valence**. Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. On distinguera le mode symétrique et le mode antisymétrique.

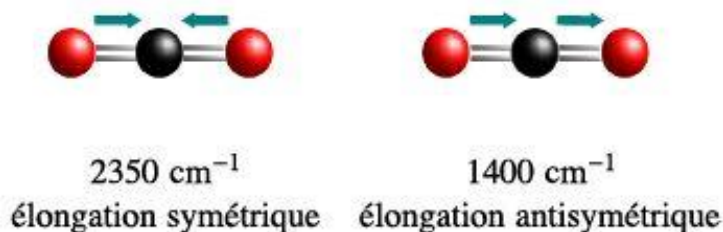


Figure 8: la fréquence de vibration lors de l'élongation

**des vibrations de déformation angulaire** (ou *bending*) : elles correspondent à une modification des angles de liaison. Il y a quatre modes de vibration possibles, ils sont représentés ci-dessous.

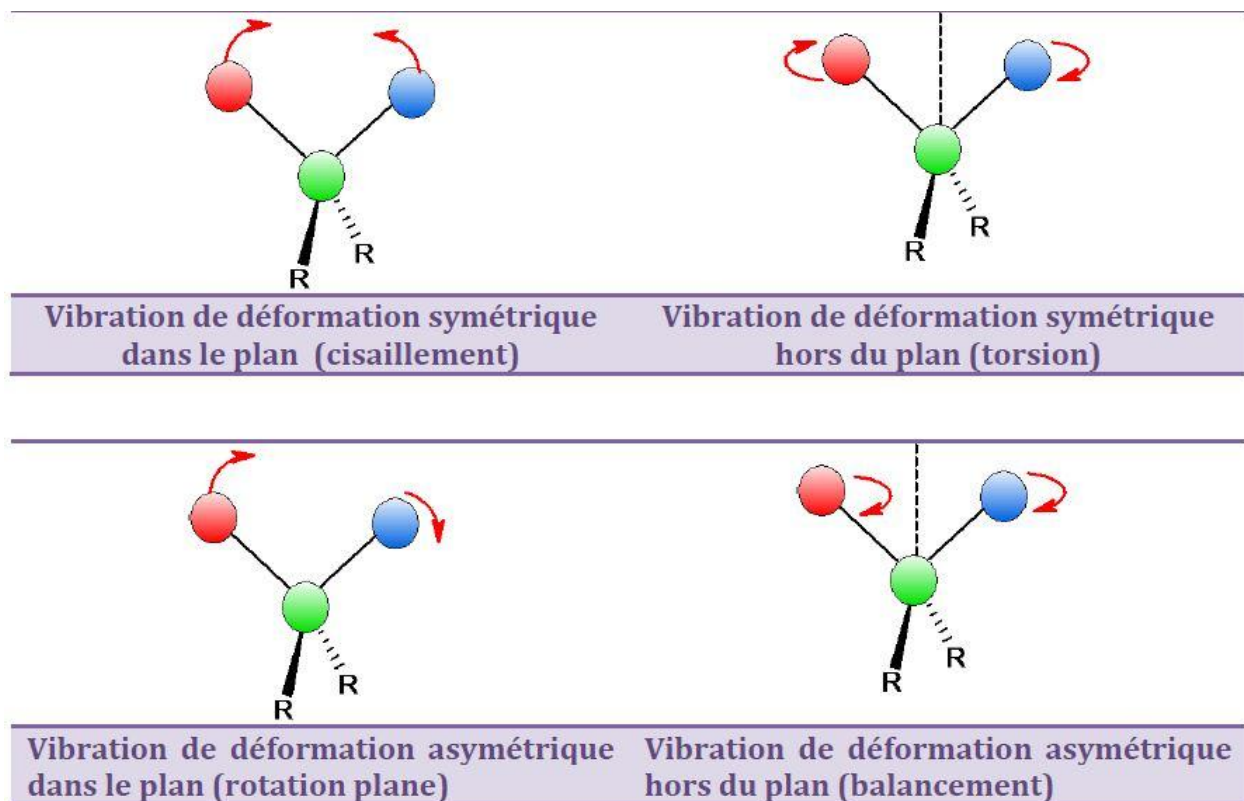


Figure 9: cisaillement, torsion, rotation, balancement

### I.3.7. Interprétation d'un spectre infrarouge

Dans un spectre infrarouge, il y a beaucoup de **bandes d'absorption**, surtout dans la partie droite.

Un spectre IR comprend 4 régions importantes :

- Environ **4 000** – environ **2 500**  $\text{cm}^{-1}$  : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H
- Environ **2 500** – **2 000**  $\text{cm}^{-1}$  : régions d'étirement des liaisons triples C $\equiv$ C ou C $\equiv$ N
- Environ **2 000** – **1 500**  $\text{cm}^{-1}$  : régions d'étirement des liaisons doubles C=C ou C=O
- En delà de **1 500**  $\text{cm}^{-1}$  : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl...

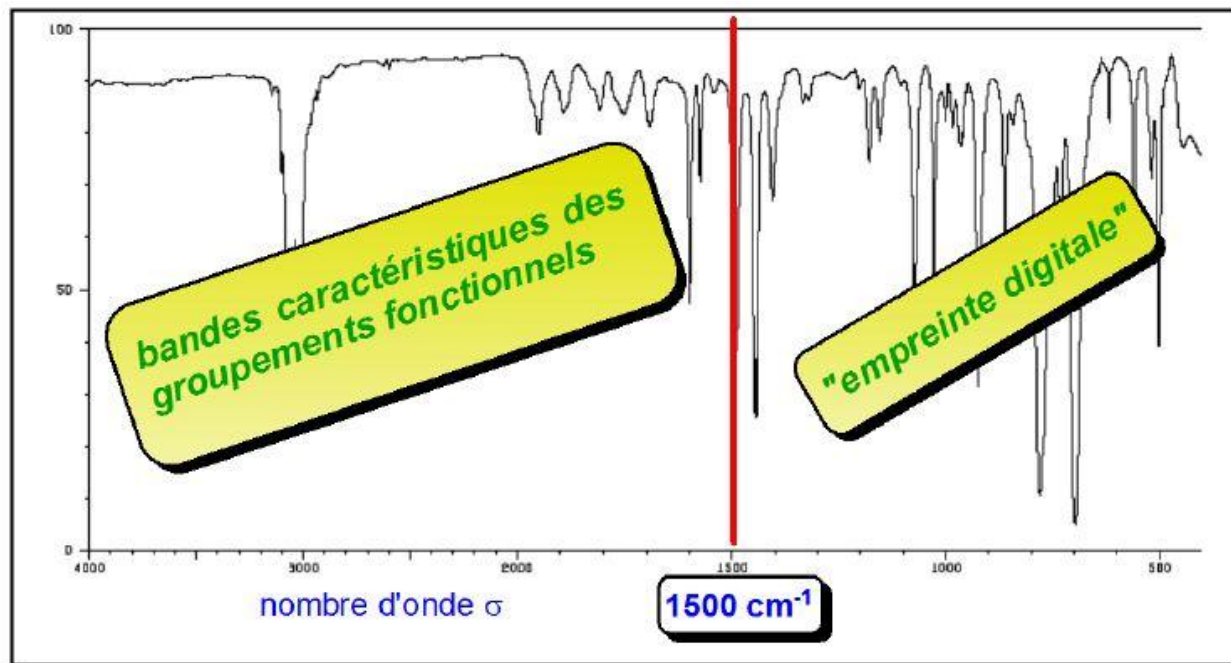
#### Localisation des bandes d'absorption des types de liaisons

En général, les 3 premières régions servent à détecter la présence de **groupements fonctionnels** présents dans la molécule.

### Région des empreintes digitales

La dernière région n'est en général pas interprétée en détail : elle est complexe, et elle est caractéristique du composé, comme l'est une empreinte digitale pour un être humain particulier. C'est la **région des empreintes digitales**.

En résumé:



## **I.4. LA SPECTROSCOPIE RMN [3.4.5]**

### **I.4.1. Historique : des premières expériences en 1945 à aujourd'hui...**

Les premières expériences de RMN ont été conduites à la fin de l'année 1945 par deux équipes américaines. Les premiers résultats furent publiés dans les premiers mois de 1946 par Edward M. Purcell et Félix Bloch. Leurs travaux leur valurent conjointement le Prix Nobel de Physique en 1952.

C'est seulement au début des années 1970 que la méthode RMN prit son essor grâce aux travaux du suisse Richard R. Ernst (Prix Nobel de Chimie en 1991).

Aujourd'hui, la technique RMN est devenue un outil très précieux du diagnostic médical des tissus. Les examens pratiqués sont des examens par IRM, ou Imagerie par Résonance Magnétique, sigle permettant de « masquer » le mot Nucléaire auprès du grand public... Cette présentation de la RMN est rapide et nécessairement incomplète. Nous dirons simplement que la RMN est bien l'expérience de physique qui a révolutionné l'analyse chimique.

### **I.4.2. Principes généraux de la RMN 1. Qu'est-ce que la résonance magnétique nucléaire ?**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous dit dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une molécule.

Certains noyaux atomiques se comportent en effet comme de minuscules aimants et ils possèdent des niveaux d'énergie différents quand on les place dans un champ magnétique.

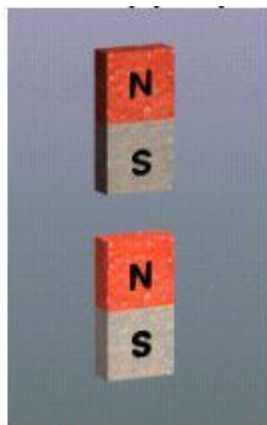
Notre noyau atomique est plus limité qu'un aimant : ses niveaux d'énergie sont quantifiés, exactement comme les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome. Quand il passe d'un niveau d'énergie favorable à un niveau d'énergie défavorable, on dit qu'il y a résonance.

### **I.4.3. Quels sont les noyaux capables de produire une telle résonance ?**

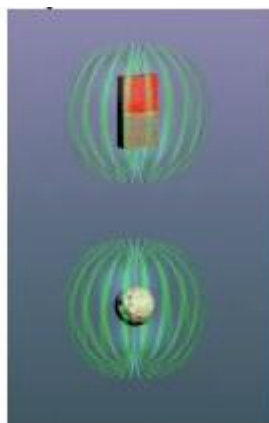
Le noyau auquel nous nous intéresserons est celui de l'atome  $^1\text{H}$  : notre étude est limitée à la R.M.N du proton, RMN $^1\text{H}$ , mais il faut savoir qu'il existe d'autres R.M.N, telles celles du carbone-13  $^{13}\text{C}$ , du fluor-19  $^{19}\text{F}$ , ou aussi de l'hydrogène-3  $^3\text{H}$  tritium.

Tous les noyaux qui interagissent avec les champs magnétiques possèdent un moment de spin nucléaire. Ce moment de spin nucléaire est noté  $I$  et est plus simplement appelé « spin nucléaire ».

Les noyaux dont le spin est nul n'ont aucune propriété magnétique et ne sont pas détectables. Tous les noyaux dont le spin n'est pas nul se comportent alors comme de petits aimants lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Ce magnétisme nucléaire est beaucoup plus petit que le magnétisme électronique : environ 2000 fois.



**Figure 10: le noyau se comporte comme un petit aimant dans un champs magnétique vertical**



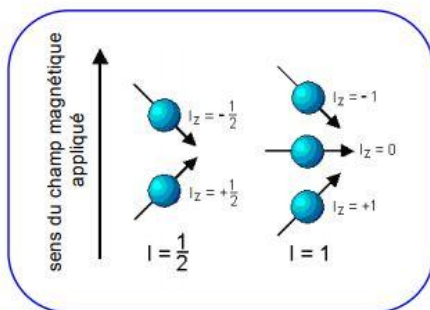
**Figure 11: les lignes de champ magnétique d'un noyau sont semblables à celle d'un petit aimant.**

#### **I.4.4. Quantification des niveaux d'énergie**

D'après la théorie quantique, le moment cinétique  $I$  et le moment magnétique  $\mu$  sont quantifiés : la projection de  $I$  selon la direction du champ  $B_0$ , notée  $I_z$  ne peut prendre que  $2I+1$  valeurs discrètes.

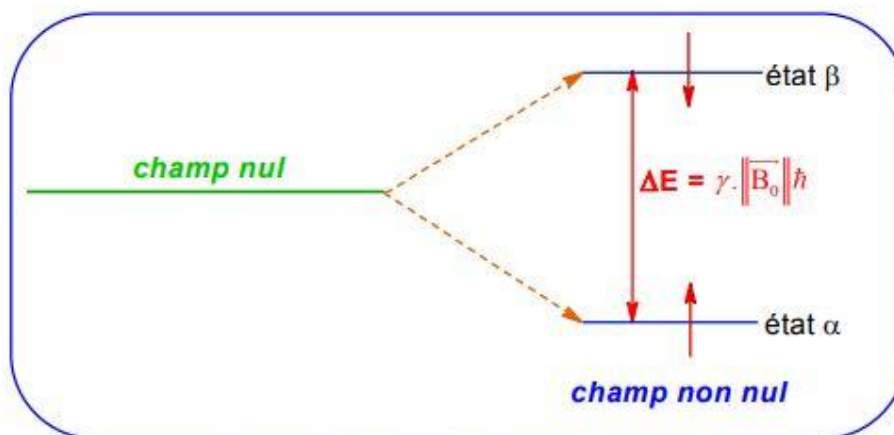
Ces valeurs sont les suivantes :  $I_z = mI$  avec  $mI = I, I-1, I-2, \dots, -I$  est le nombre quantique de spin nucléaire. (on retrouve la même quantification que pour le spin  $S$  de l'électron étudié première période).

**Illustration :**



$I = 1/2$  : il y a 2 orientations possibles : cas du proton  $I = 1$  : il y a 3 orientations possibles

**Le proton n'a que deux niveaux d'énergie : placé dans un champ magnétique, il peut soit s'aligner sur le champ, ce qui correspond au niveau d'énergie le plus bas, soit s'aligner dans la direction opposée, ce qui correspond au niveau d'énergie le plus élevé.**



**Figure 12: éclatement et écart entre les deux niveaux d'énergie dans un champs magnétique**

Conventionnellement, la flèche indique le sens de la projection de  $\mu$  par rapport au champ  $B_0$  . On remarque que plus on applique un champ magnétique fort au noyau, plus la différence d'énergie entre les niveaux est grande. Comme toute spectroscopie, la RMN repose sur des transitions entre les différents niveaux d'énergie. Pour provoquer ces transitions, on utilise un champ magnétique

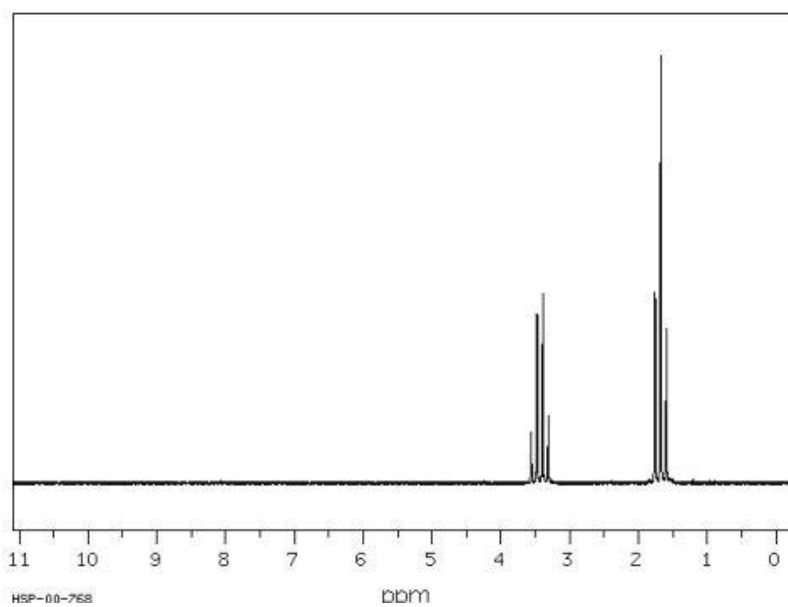
## PREMIER CHAPITRE

oscillant  $B$  perpendiculaire à  $B_0$ , associée à une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ . La résonance va correspondre à la transition du spin nucléaire du proton de l'état  $\alpha$  vers l'état  $\beta$ .

Et en RMN, il faudra vraiment un champ magnétique très fort : l'intensité du champ magnétique est comprise entre 2 et 10 tesla (100 000 fois plus que de champ magnétique terrestre). Il n'en demeure pas moins que l'écart entre les niveaux d'énergie demeurera petit, si bien que l'énergie nécessaire pour retourner le spin du noyau pourra être fournie par une radiation électromagnétique du domaine des radiofréquences, c'est à dire celui des ondes radio. Les longueurs d'onde des ondes radio s'étendent de 0,1 à 100 m.

On peut résumer le principe de la spectroscopie R.M.N :

- L'échantillon de composé est dissous dans un solvant approprié et placé dans un très fort champ magnétique. Le proton a deux niveaux d'énergie différents.
- L'échantillon est irradié par une brève impulsion de radiofréquence. Cela perturbe l'équilibre entre les deux niveaux d'énergie : certains noyaux absorbent de l'énergie et sont promus au niveau supérieur.
- On détecte l'énergie libérée par le retour des noyaux au niveau d'énergie inférieur.
- Les calculs, traités, sont présentés sous la forme d'un spectre dont l'allure est la suivante :



**Figure 13: spectre RMN du bromométhane  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$**

## I.5.LA METHODE DRX [6]

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins : elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme).

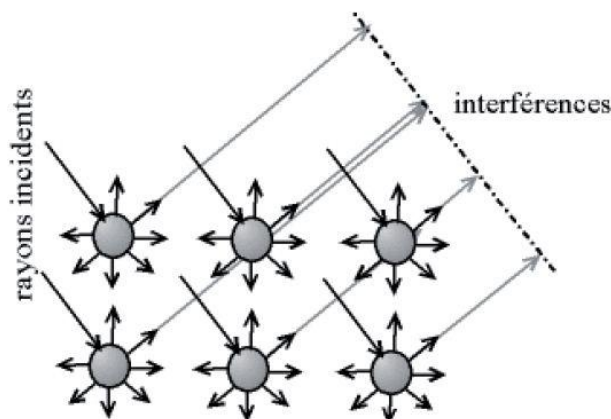
### I.5.1. Principes de la DRX

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines.

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

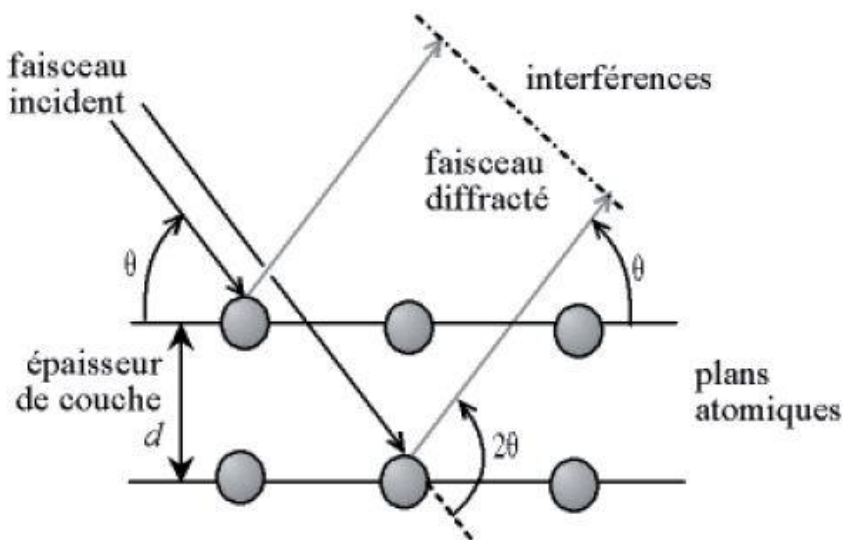


**Figure 14: Interférences des ondes diffusées-phénomène de diffraction**

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance inter réticulaire,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  est un entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.



**Figure 15: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives**

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels  $n$  est entier dans l'équation de Bragg.

L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux.

L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome.

## PREMIER CHAPITRE

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes.

La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer.

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure  $F_{hkl}$ . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à  $2\theta$  et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ) et il est alors possible d'établir la liste des différents  $d_{hkl}$  présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

**Références bibliographiques :**

- [1] Cours de chimie de première période de PCSI lycée Jzan Dautet
- [2] Cours Spectroscopie IR/RMN Damien Jeannerat
- [3] Understanding NMR Spectroscopy, *James Keeler*, Wiley, 2005
- [4] Spin dynamics, 2nd edition, *Malcom H. Levitt*, Wiley, 2008
- [5] *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, *Thimoty D. W. Claridge*, Pergamon Press, 1999
- [6] La diffraction des rayons X :une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Frédéric SERNA , Jean LAGNEAU , Jean-Marc CARPENTIER

DEUXIEME  
CHAPITRE  
LES COMPOSES  
TRIAZACYCLO-  
HEXANES

## II.1. Les hétérocycles [1]

### II.1.1. Définition

Les hétérocycles est une classe de composés organiques comportant un cycle constitué d'atomes d'au moins deux éléments différents. Généralement chaîne fermée d'un composé organiques formée d'atomes autres que le carbone: un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre, le phosphore...

Un hétéroatome est différent du carbone, les plus fréquents sont :

- N azote
- O oxygène
- S soufre

Mais il existe aussi : P ( Phosphore ) , As ( arsenic ) et Si ( silicium )

Les hétérocycles saturés ne comportent que des liaisons simples.

Les hétérocycles insaturés possèdent une insaturation (en plus du cycle), c'est-à-dire au moins une liaison double dans leur cycle.

Les hétérocycles sont des composés chimiques dont la chaîne carbonée, cyclique, comporte un ou plusieurs atomes autres que le carbone (hétéroatomes). Ils occupent une place chaque jour plus importante dans la chimie organique. Ces molécules réunissent en effet dans une même structure les caractères remarquables des composés cycliques saturés, partiellement saturés ou aromatiques, et ceux non moins intéressants des groupements fonctionnels construits autour des hétéroatomes.

Bien que dans certains cas (hétérocycles saturés en particulier) le comportement de ces molécules ne diffère pas sensiblement de celui de leurs analogues à chaîne ouverte, dans de très nombreux autres la cyclisation entraîne l'apparition de propriétés nouvelles, qui font de la plupart des molécules hétérocycliques les pièces uniques d'un ensemble original aux multiples applications.

Ces cycles peuplent abondamment les séries des composés naturels les plus divers, animaux ou végétaux, et la chimie des médicaments naturels ou de synthèse leur est redevable de ses plus belles réussites. Les mystérieuses propriétés des acides nucléiques en particulier sont directement liées à de subtiles différences de structure caractéristiques de quelques hétérocycles seulement. Peu d'industries fines peuvent se passer des hétérocycles, celle des colorants leur doit beaucoup, et la

photographie en couleur n'existerait pas sans eux. L'industrie chimique plus lourde met à profit la très grande réactivité de certains d'entre eux, comme les époxydes, pour produire des matières intermédiaires, fondamentales pour l'économie moderne.

On conçoit que l'extrême diversité de ces composés rende difficile leur présentation dans un cadre logique, leur étude a cependant fait depuis le début du siècle suffisamment de progrès pour qu'une analyse systématique puisse être proposée sur la base de critères relativement simples.

Les hétérocycles azotés forment un groupe de très haute importance en chimie organique du fait de leur réactivité d'une part et de leur présence dans un grand nombre de molécules d'origine naturelle et synthétique d'autre part. En effet, ils jouent un rôle important dans divers domaines (pharmacie, médecine, biologie, agronomie).

### **II.1.2. Applications des composés hétérocyclique [2] :**

Les composés hétérocycliques trouvent une large application pratique dans la médecine animale et humaine (médicaments divers), dans l'amélioration des récoltes en Agriculture (herbicides, fongicides et insecticides) ou bien sont utilisés comme détergents, colorants et explosifs. Ils sont également présents dans les polymères, semi-conducteurs et cellules photovoltaïques.

Plus de 50 % de composés organiques connus sont des hétérocycles.

Les composés hétérocycliques sont utilisés comme intermédiaires de synthèse et solvants dans les industries pharmaceutique, chimique et textile, ainsi que dans celles des colorants, du pétrole et de la photographie. Plusieurs composés sont également employés comme accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc.

## II.2. LES TRIAZACYCLOHEXANES

Les synthèses des 1,3,5-triazacyclohexanes ont été connues depuis longtemps à partir des amines primaires et le formaldéhyde. La première description fiable de la synthèse de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane (Me<sub>3</sub>TAC) a été communiquée au milieu des années 1890 [2]

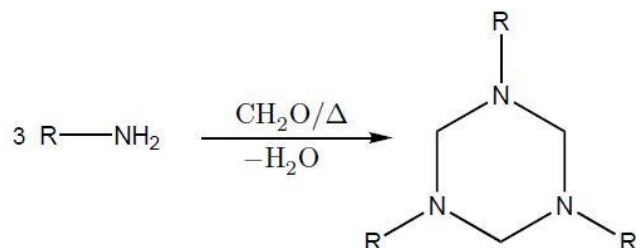


Figure 16: Synthèse de 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes (R<sub>3</sub>TAC).

Les triazacyclohexanes sont des molécules qui peuvent être classées sous deux catégories :

### II.2.1 Les triazacyclohexanes symétriques :

Dans ce genre de triazacyclohexane, les substituants portés par les atomes sont identiques.

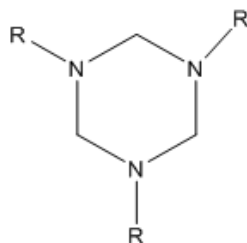
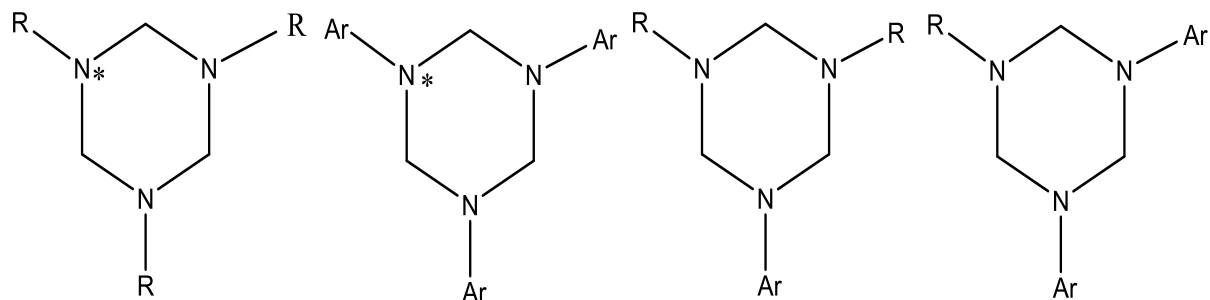


Figure 17: La forme de triazacyclohexane symétriques.

### II.2.2. Les triazacyclohexanes asymétriques :

Pour cette deuxième catégorie, les substituants ne sont pas les mêmes.



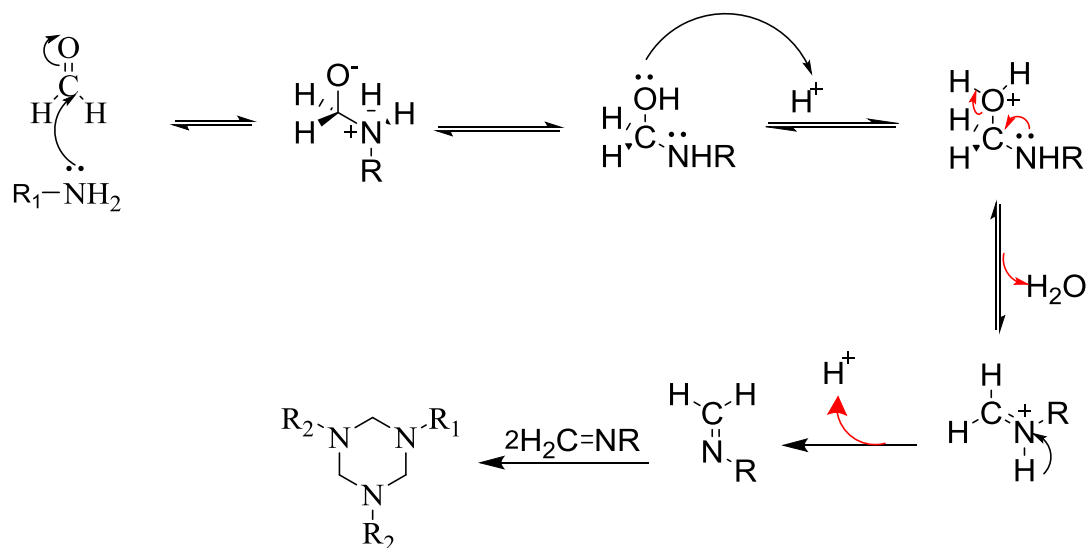
**Figure 18: Les formes de triazacyclohexanes asymétriques.**

### II.2.3. Préparation des composés triazacyclohexanes :

la réaction de condensation entre le formaldéhyde et l'ammoniac ou les amines primaires dans les conditions de base à été établie par Wellington, Tollens et Henry. Les composés obtenus à partir de cette réaction de condensation ont été également étudiés et caractérisés par Brocher et Cambier. Les structures des 1,3,5-trialkylhexahydrosym-triazines ou 1, 3,5-trialkyl-1, 3,5- triazacyclohexanes ont été déterminées par Graymone. Ce dernier a montré que la molécule adapte une structure cyclique sans équilibre avec l'alkyl éthylamine.

Une variété de triazacyclohexanes peut être facilement synthétisée à partir d'une vaste sélection d'amines primaires commerciales et selon les trois procédures suivantes :

1. Combinaison directe d'un formaldéhyde avec une amine primaire.
2. Addition d'un formaldéhyde à une solution d'amine primaire dans l'alcool.
3. Ajout du paraformaldéhyde à l'amine primaire dans un solvant aromatique (toluène, xylène, ...) avec ou sans base.



**Figure 19: Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-triazacyclohexanes**

Les composés triazacyclohexanes sont stables dans les milieux neutres ou basique mais ils se décomposent assez facilement en milieu acide. En milieu acide, la structure cyclique de triazacyclohexane (R3TAC) est en équilibre avec son alkylméthylèneimine lequel réagit avec l'eau pour libérer l'amine primaire et le formaldéhyde.

### II.3. LES INTÉRÊTS DES TRIAZACYCLOHEXANES :

A cause de la diversité de leurs structures les 1, 3, 5 - triazacyclohexanes ont été utilisés dans des domaines aussi disparates que l'industrie chimique, l'écologie, biologie, la combustion....

L'intérêt de synthétiser ce type de composés réside dans l'utilisation en chimie de coordination des hétéroatomes comme sites chélatants vis-à-vis de certains métaux comme cuivre, nickel, titane,...[3-6].

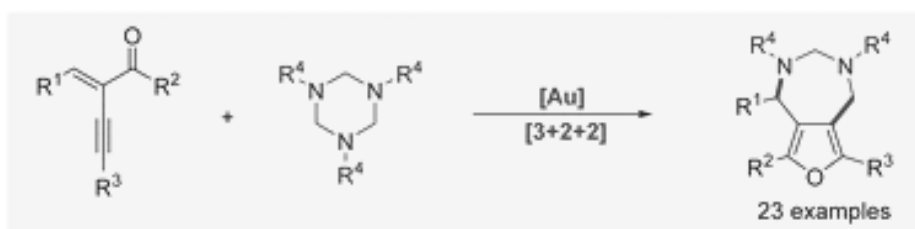
Au cours des dernières années, la complexation des triazacyclohexanes à des divers métaux de transition a permis le développement de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation des oléfines [7-8]. Ceci permet de nous donner différents polymères qui peuvent être utilisés dans la fabrication de produits industriels et domestiques. En raison de son faible coût et de sa facilité de fabrication, le polyéthylène est le plus grand polymère consommé dans le monde.

Intérêt écologique de 1, 3, 5 triazacyclohexane est très important. Parmi les composés d'intérêt ici le 1, 3, 5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (hexogène, RDX, l'un des composants les plus utilisés dans les explosifs et les munitions) . Ses études cinétique de la combustion et la pyrolyse a été fait en utilisant les méthodes chromatographie et Spectrométrie de masse [9-10]. La détermination des traces de cette substance et l'estimation de ses propriétés écotoxicologiques demeurent un problème d'intérêt actuel [11-14].

Plus récemment, une autre activité marquante des triazacyclohexanes, est l'activité antimicrobienne. En effet, *Chebah et al* [15] ont démontré que les triazacyclohexanes tels que 1, 3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophenyl-1, 3, 5-triazacyclohexane, possède une activité à la fois antibactérienne et antifongique.

Les dérivés symétriques de N-trialkyle du 1, 3, 5-triazacyclohexane sont considérés et étudiés comme composants de clusters avec la participation au certain nombre de métaux de transition (Ti, In, W, Cr et Os) [16-19].

Les 1,3,5- triazacyclohexanes ont été utilisé comme produit de départ adéquat dans certains nombre de transformation exemple le séquence réactionnelle catalysée par l'or pour préparer des composés furaniques 3, 4 bicycliques fusionnés. Celui-ci a été réalisée en utilisant des 2- (1-alkynyl) -2-alken-1-ones et des 1,3,5-triazinanes comme des matériaux de départ sous les conditions douces. Ce protocole présente une formation de liaisons multiples en une seule opération avec l'incorporation de deux atomes d'azote et deux atomes de carbone dans les produits finaux.



**Figure 20: Réaction de 1,3,5-TAC avec les enynones**

**Références bibliographiques :**

- [1] Gilchrist T.L. 1997 - Heterocyclic Chemistry - 3éme éd., Addison-Wesley Pub Co, 414 p.
- [2] synthèse, structure et réactivité des complexes triazacyclohexanes, LATRECHE Saïda, p.4
- [3] These de doctorat Guido Seifert Synthesis and Coordination Chemistry of Triazacyclohexanes and Orthoamides p.11
- [4] -P.J. Wilson , A. J. Blake, P. Mountfoud, and M. Schoder, J. Organomet. Chem., 71 (2000) 600.
- [5] -R. D. Kohn ,and G. Kociok-Kohn, Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 33(1994) 188877
- [6] -R.D. Kohn, G.Seifert, M.Houfe, S. Mihan and D.Lilge, Chem. Commun., (2000) 1927
- [7] - Simler, T., Braunstein, P., & Danopoulos, A. A. (2016). Chromium (II) Pincer Complexes with Dearomatized PNP and PNC Ligands: A Comparative Study of Their Catalytic Ethylene Oligomerization Activity. *Organometallics*, 35(24), 4044-4049.
- [8] -Alexander G. N. Coxon and Randolph D. Köhn\* *ACS Catal.*, 2016, 6 (5), pp 3008–3016
- [9] -Randolf D.Kohn, Guido Seifert, Gabriele Kociok-Kohn, Shahram Mihan, Dieter Lilge, Heiko Maas. *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* pp 147-155
- [10] -Viet Nguyen ; Michael Papantonakis ; Robert Furstenberg ; Christopher Kendziora; R. Andrew McGill *Proc. SPIE 8710, Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XIV*, 87100T (May 29, 2013); doi:10.1117/12.2015097.
- [11] - S. Zeman, P. Kohlicek, and A. Maranda, *Thermochim. Acta* 398(1–2), 185 (2003)
- [12] B. Zhang, P. N. Smith, and T. A. Anderson, *J. Chromatogr., A* 1101(1–2), 38 (2006).
- [13] Gül Fidan Yenel Avci , Beril Anilanmert , Salih Cengiz *Acta Chromatographica* Mar 2017, Vol. 29, Issue 1, pages 45-56
- [14] S. Rocheleau, R. Cimpoia, L. Paquet, et al., *Bioremediation J.* 3(3), 233 (1999)
- [15] Qing Ma, Tao Jiang, Yu Chi, Ya Chen, Jun Wang, Jinglun Huang and Fude Nie *New J. Chem.*, 2017,41, 4165-4172
- [16] M Chebbah , A Messai , D Bilge , A Bouchemma , C Parlak . *Journal of Molecular Structure* 1138 (2017) 64e70 2017
- [17] Y.-C. Liu, W.-Y. Yeh, G.-H. Lee, and S.-M. Peng, *J. Organomet. Chem.* 690(1), 163 (2005)
- [18] R. Köhn, D. Smith, F. Mahon, et al., *J. Organomet. Chem.* 683(1), 200 (2003)

**TROISIEME  
CHAPITRE :  
PARTIE  
EXPERIMENTALE**

### III.1.INTRODUCTION :

Le chloroaniline se trouve sous d'autre nom Chlorobenzénamine ou Chlorophénylamine. Il existe trois isomères de cette structure, l'ortho-Chloroaniline, la méta-Chloroaniline et le para Chloroaniline. Ce composé est un élément de construction important utilisé dans l'industrie chimique pour la production de pesticides, de médicaments et de colorants. C'est un précurseur largement trouvé dans le chlorhexidine antimicrobienne et bactéricide et il est utilisé dans la fabrication de pesticides, tels que la pyraclostrobine, l'anilofos, le monolinuron et le chlorphthalim. [1-2]. Certains médicaments à base de benzodiazépines utilisent la 4-chloroaniline dans leur fabrication.

Dans notre travail nous avons synthétisé, le composé 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane contenant les groupements chlore et le (C=N) qui sont considérés généralement comme des élément actifs dans l'activité biologique.

### III.2.SYNTHESE DU 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane :

Le 4-chlorophényl 2.54 mg est dissoute dans 10 ml d'éthanol auxquels on ajoute 0.9912 ml de butylamine, après sept min d'agitation, 1.00 g de formaldéhyde est versée goutte à goutte. Durant une nuit d'agitation à température ambiante un précipité blanc s'est formé. Celui-ci est filtré et lavé avec l'eau distillée, puis séché sous vide. La recrystallisation de cette masse dans l'hexane a donné des cristaux transparents sous forme des plaquettes du (p-ClPh)<sub>2</sub>BuTAC selon le schéma. V.1 avec un rendement de 60.00%.

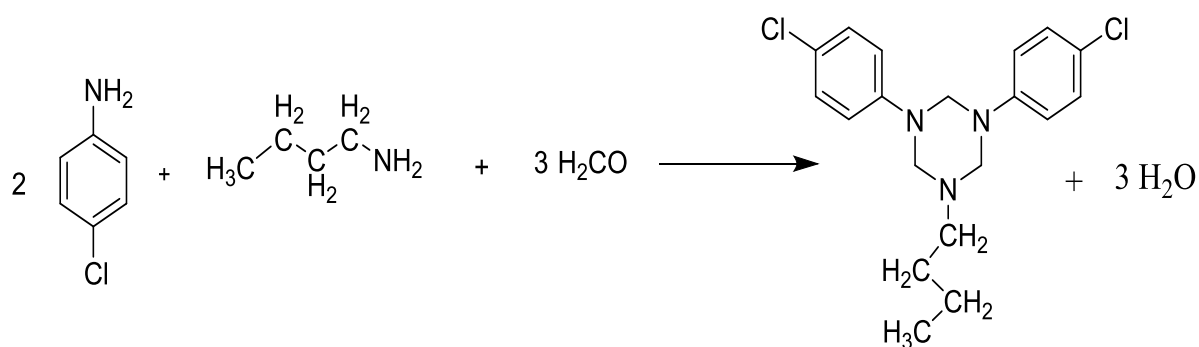


Figure 21: Synthèse de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane.

### III.3. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

#### III.3.1. Modes de vibration du cycle phényle et du butyle :

L'analyse du spectre infrarouge [figure (V.1)] ; présent un pic caractéristique à l'élongation de la liaison (C-H) aromatique  $\nu$  (=C-H) vers  $3090-3030\text{ cm}^{-1}$ , et une autre absorption à  $1592\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations d'élongation des (C=C). En ce qui concerne la présence d'une bande fine et intense vers  $1154-1192\text{ cm}^{-1}$ , elle démontre le mode de déformation dans le plan de ces liaisons C(sp<sub>2</sub>)-H, les déformations hors du plan  $\gamma$ (C-H)<sub>Ar</sub> ont été observées vers  $816\text{ cm}^{-1}$ . De plus, une autre bande d'absorption de la fonction C-CL a été mesurée à  $737\text{ cm}^{-1}$ .

Pour le groupement butyle, le spectre FTIR présente deux pics vers  $2954$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$ , ces absorptions sont attribuables aux élongations des  $\nu$  (CH<sub>3</sub>) et  $\nu$  (CH<sub>2</sub>) respectivement ; et une absorption située à  $1496\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation symétrique dans le plan  $\delta_s$  (CH<sub>2</sub>) alkyl. En plus, le mode de balancement (*rocking*) caractéristique aux (C-H) du méthyle et méthylène apparaît sous forme des bandes d'absorptions intense vers  $1154\text{ cm}^{-1}$

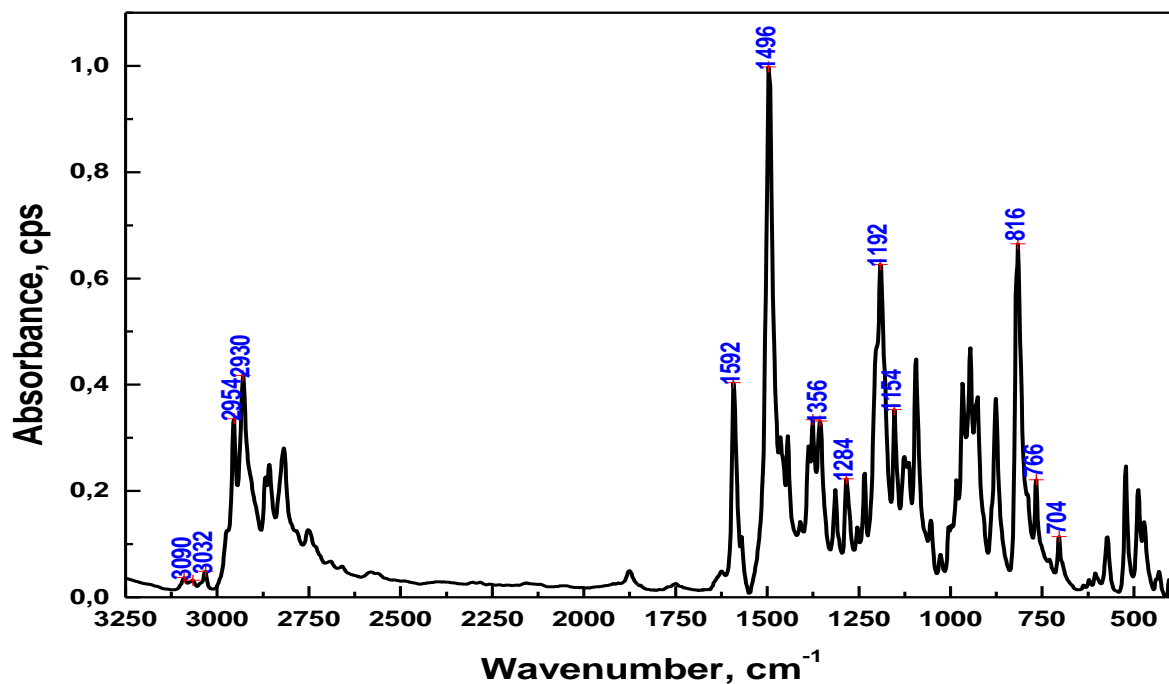


Figure 22: Spectre IR du composé ((p-CIPh)<sub>2</sub>BuTAC

### III.3.2. Modes de vibration du cycle triazacyclohexane :

Le spectre exhibe un pic caractéristique à l'élongation d'une amine tertiaire (CN) vers  $1356\text{ cm}^{-1}$ . Le mode de vibration d'élongation de la fonction (CN ph-NR<sub>2</sub>) a été observé vers  $1284\text{ cm}^{-1}$ .

### III.4. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE RMNH :

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par les mesures RMN H1 effectuées sur ce composé [Figure. V.2], ce qui nous a permis de localiser l'ensemble des protons.

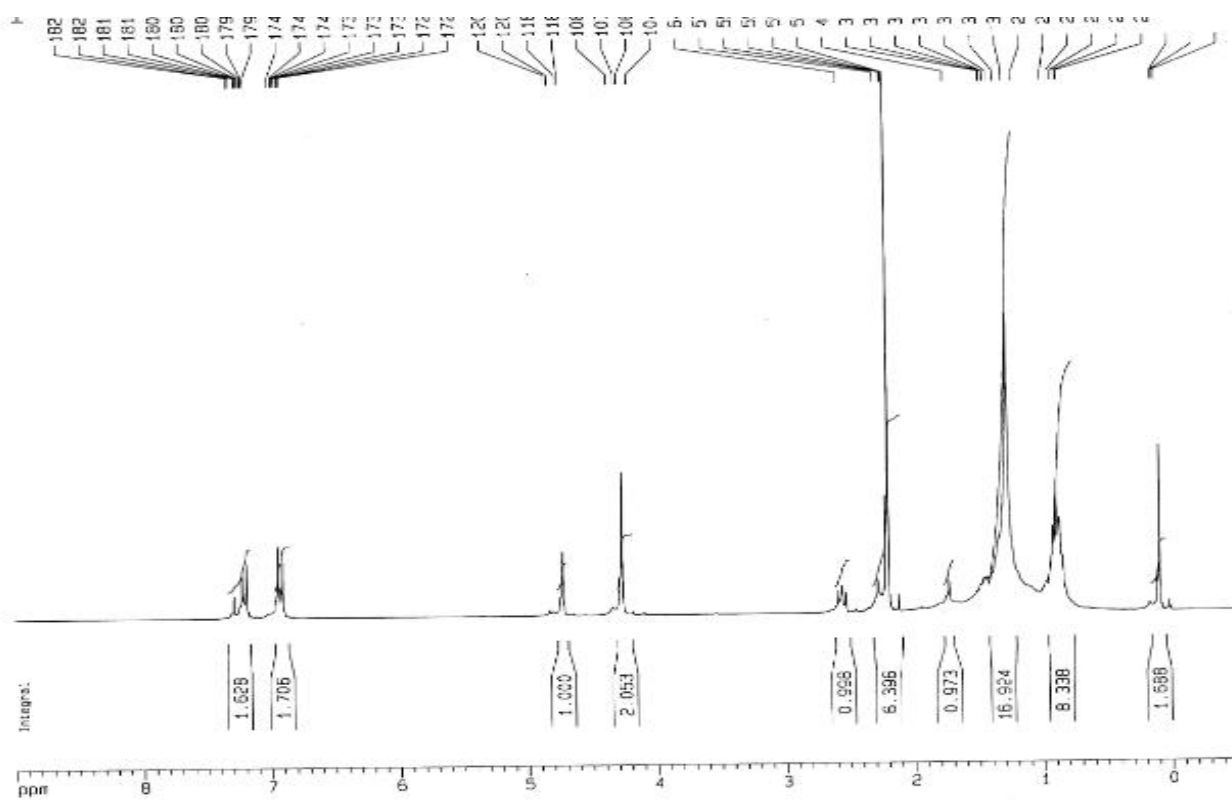


Figure 23: Spectre RMN H1 du composé (p-ClPh)<sub>2</sub> butyl TAC

Le spectre RMN du proton présente plusieurs signaux qui sont

- Des signaux résonants entre 6.8 et 7.3 ppm caractéristique des protons aromatique et indiquant la présence des deux noyaux aromatique.
- Un signal sous forme d'un singulet à 4.3 ppm qui correspond aux quatre protons du cycle triazacyclohexane.
- un autre signal sous forme d'un singulet à 4.75 ppm convenable au deux protons N(Ar)CH<sub>2</sub>N(Ar).

Concernant le groupe butyle on voit plusieurs signaux entre 0.8 et 2.5ppm ; un multiplet de 0.8 à 1.38 ppm qui correspond aux trois protons CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>(butyle) et aux quatre protons -CH<sub>2</sub>-(butyle) ; et un autre multiplet à 2.5 ppm convenable aux deux protons-CH<sub>2</sub>-butyl

### III.5. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal transparent, sous forme de plaquette et de dimensions 0.02 × 0.02 × 0.01 (mm) a révélé que le composé (C1) cristallise dans le groupe d'espace Pnma du système *orthorhombique*, avec les paramètres de la maille :  $a = 22.831 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.8735 (15) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.8766 \text{ \AA} (5) \text{ \AA}$  .

#### III.5.1. Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker Nonius équipé d'un détecteur Kappa CCD, Muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ), dans le domaine angulaire en  $\theta$  allant de 1.8 à 44.4 °, avec un mode de balayage  $\omega$ - $\phi$  scan. La collecte et la réduction des données ont été réalisées en utilisant les logiciels *COLLECT* [3] et *EVAL* [3,4], respectivement. Les paramètres de la maille ont été obtenus avec le programme *DIRAX* [5,6]. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau (Tab. 1.)

**Tableau 1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement**

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	(C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )
Masse Molaire (g/mol)	Mr = 364.30
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
a	22.831 (2) Å
b	13.8735 (15) Å
c	5.8766 (5) Å
V	1861.4 (3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dx	1.300 Mg. cm <sup>-3</sup>
Dimensions du cristal	(0.02x0.02x0.01) mm <sup>3</sup>
Forme	plaquette
Couleur	Transparent

<b>Conditions d'enregistrement</b>	
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.35
Température (K)	293
Diffractomètre	Bruker-Nonuis Kappa CCD
$\Omega$ scans	h = -29 → 36, k = -22 → 21, l = -7 → 9 $\theta$ = 1.8-34.4°
Nombre de :	
réflexions mesurées	17234
réflexions indépendantes	4040
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	1610

### III.5.2.Résolution et Affinement :

La structure cristalline a été résolue à l'aide du programme WINGX [7]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR2004 [8]; et son affinement final effectué avec le programme SHELXL97 [9] a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 6.1\%$  et pondéré  $R_w = 24.2\%$  avec une estimée de la variance  $S$  de 0.99.

Tous les atomes sauf les atomes hydrogène, ont été raffinés anisotropiques. les atomes d'hydrogène attaché aux CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> ont été situés dans des cartes de Fourier différence avec  $C-H=0.96$  et  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C,N)$ . Les positions et les facteurs d'agitation anisotrope des atomes oxygène, azote et carbone ont été affinés (Tab. V.1 et Tab. V.2 de Annexe A3).

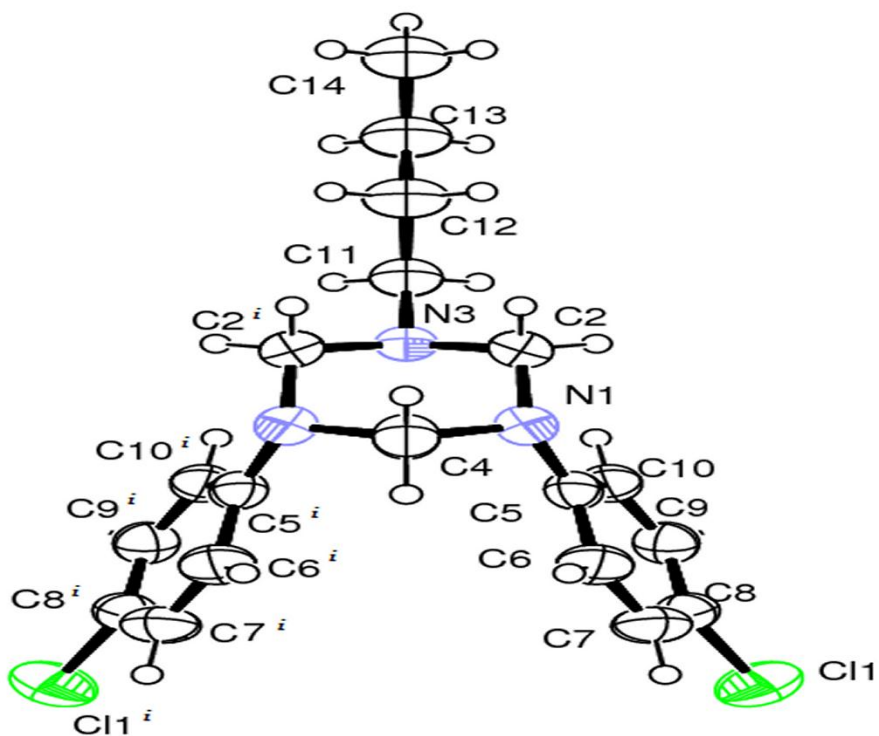
Les atomes d'hydrogène aromatique ont été raffinés par calcul de position avec une distance de  $C-H=0.93$  Å  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . Les principaux résultats de l'affinement sont présentés dans le (Tab.2.).

**Tableau 2: Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (C3).**

Conditions d'affinement	
Affinement en	$F^2$
R	0.061
$R_w$	0.242
S	0.99
Nombre de paramètres affinés	112
Schéma de pondération	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1009P)^2 + 0.3879P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
$\Delta\rho_{\max}$	$0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\min}$	$-0.28 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Coefficient d'extinction	0.013(3)

### III.6. Description de la structure :

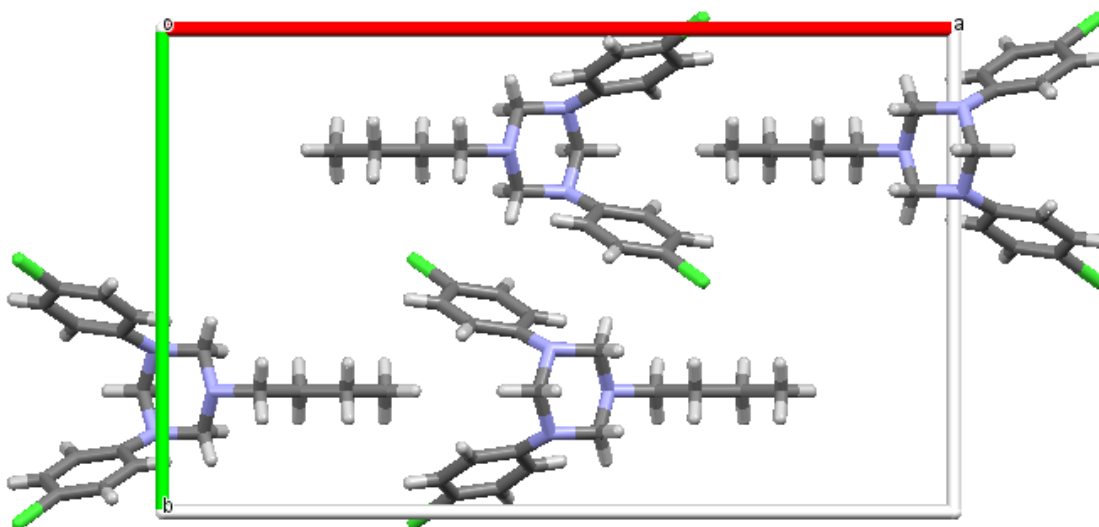
L'unité asymétrique du composé (C1) est construite sur la moitié de la molécule 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane (**Figure.23**) .



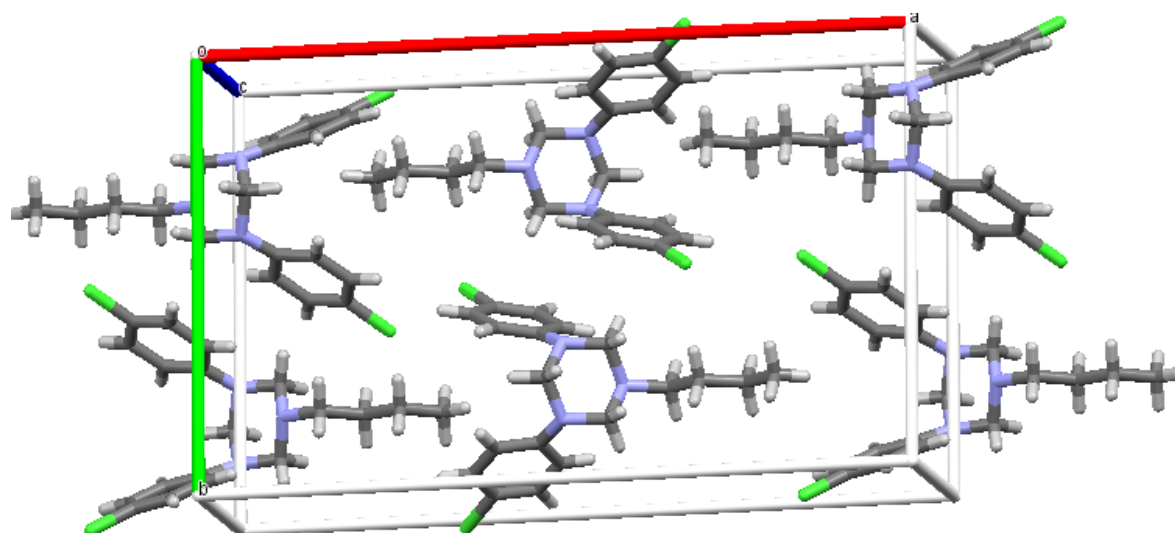
**Figure 24: Vue ORTEP de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane.**

### TROISIEME CHAPITRE

La maille élémentaire contient quatre molécules du 1,3-dis (4-chlorophenyl) -5-butyl -1,3,5-triazacyclohexane dont la structure cristalline peut être décrite à partir d'une alternance des couches le long de l'axe b Figure. 24., l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle Figure. 25.



**Figure 25: Projection de la structure selon le plan (a, b)**



**Figure 26: Vue en perspective de la structure**

La cohésion cristallin est stabilisée par un seul type d'interaction C-H... $\pi$  (C2H2A: 0.970 Å, H2A...Cg: 2.877 Å, C2 ...Cg: 3.577 Å,  $\angle$ C2H2ACg: 129.86°) avec H...Cg une distance de 2.877 Å, ou Cg est le center de gravité du cycle phényle. Ces interactions conduisent à la formation de chaînes infinies parallèles à l'axe b (Figure. 26)

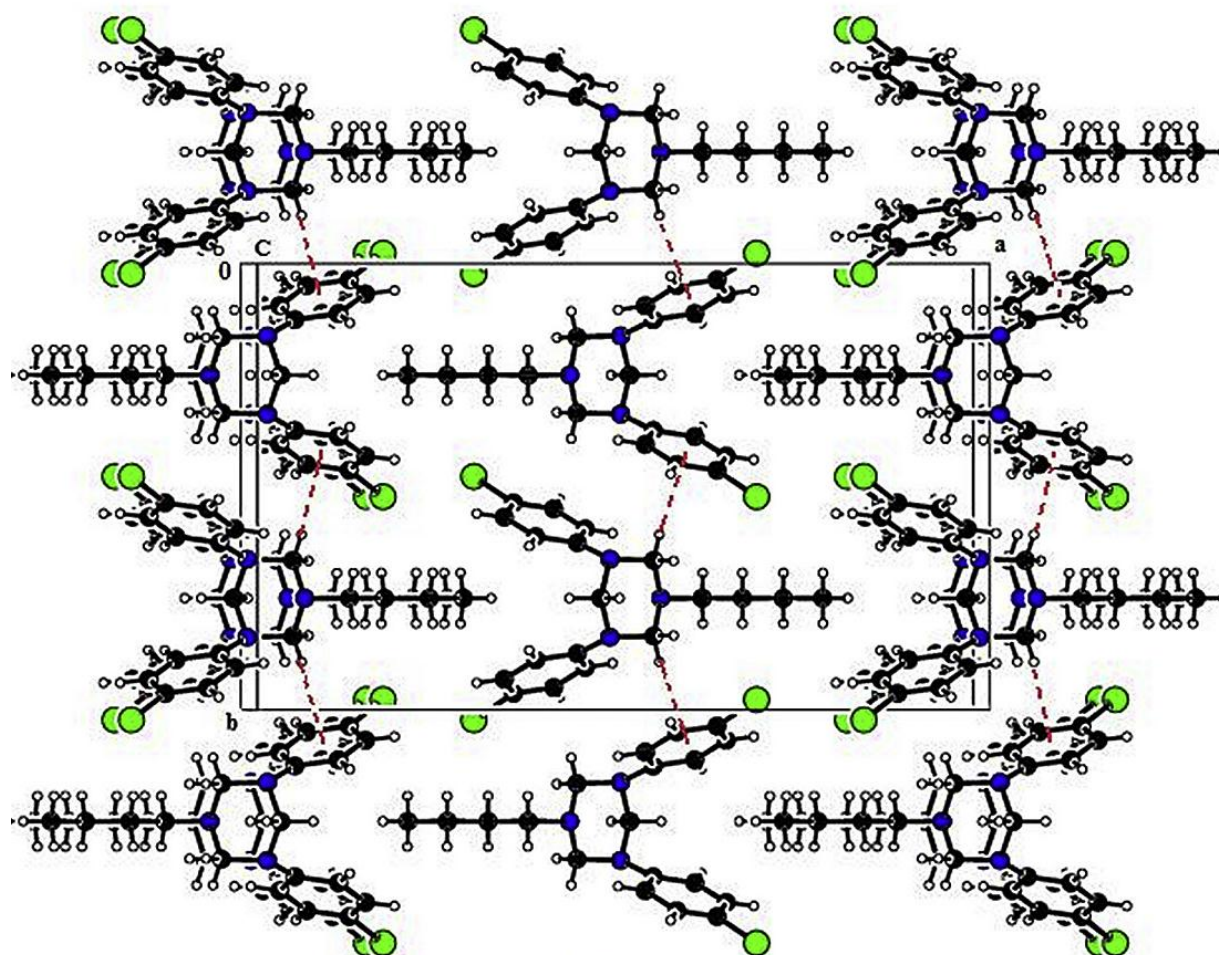


Figure 27: Enchainement de l'interaction C-H... $\pi$  suivant l'axe b.

### III.7. CONFORMATION MOLECULAIRE EXPERIMENTALE DU 1,3-DI (4-CHLOROPHENYL)-5-BUTYL-1,3,5-TRIAZACYCLOHEXANE :

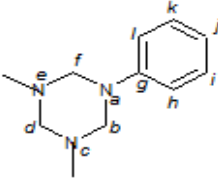
Les coordonnées moléculaires réduites données dans le (tab. .1) de l'Annexe sont relatives à un repère oxyz porté par la maille élémentaire cristalline.

Le composé de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane adopte la conformation diaxial des groupes 4-chlorophényl et equatorial du groupe butyl (aae) Figure..2, avec la répulsion diaxiale entre les groupes p-chlorophényle est préféré à celle entre les doublets d'électrons. Cette conformation est similaire à celle du 1,3,5- triazacyclohexane asymétrique déjà publié comme ; 1,3-bis(p-bromophényl)-5-ethyl-1,3,5-triazinane , 1,3-bis(p-bromophényl)-5-butyl-1,3,5-triazinane,1,3-bis(p-bromophényl)-5-cyclohexyl-1,3,5 triazinane ,... [11].

Les angles de torsion autour de la liaison C-N sont dans l'intervalle de 54.5° et 58.6° avec une valeur moyenne de 56.5° Tableau (Tab Annexe) . Les distances et les angles de liaison CH<sub>2</sub>-N et CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub> sont comprise entre 1.452Å et 1.466Å et 107.1-109.8° avec les valeurs moyennes <C-NH<sub>2</sub>> et <CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>> de 1.459 et 108.5 respectivement. Les longueurs et les distance de liaison sont représentées dans les tableaux (Tab.2 et Tab.3). Ces valeurs sont égales à celles homologues cités dans littérature : 1,3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophényl-1,3,5- triazinane ; 1-(p-bromophényl)-3,5-dicyclohexyl-1,3,5-triazinane [11], 3,5-Bis(4-fluorophényl)-1-propyl-1,3,5 triazacyclohexane[12], 1,3-bis(4-bromophényl)-5-propyl-1,3,5-triazinane,[13].

Tous les atomes d'azote possèdent une géométrie pyramidale qui est en bon accord avec les angles de liaison C-N-C de valeur moyenne 109°. Les liaisons N-C(chlorophényl) et N-C(butyl) sont incliné aux plans CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub> d'un 34.22Å et 45.66Å respectivement. En plus on remarque que l'atome d'azote de l'amine aliphatique forme un angle hors-plan plus grand que ce lié d'amine aromatique (tableau de configuration **Tab. 3.**)

**Tableau 3: Les paramètres de la conformation du composé 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazinane .**

				
<p><math>\theta</math> is the angle between planes <i>dagj</i> and <i>aghijkl</i>  <math>\gamma</math> is angle between band <i>a-g</i> and plane <i>fab</i>  <math>\zeta</math> is angle between band <i>a-g</i> and plane <i>ghijkl</i></p>				
		$\theta(^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$	$\zeta (^{\circ})$
<b>C2</b>	<b>N-3 equatorial</b>	-	<b>45.66</b>	-
	<b>N-1 axial</b>	<b>62.57</b>	<b>34.22</b>	<b>5.94</b>
	<b>N-5 Axial</b>	<b>62.57</b>	<b>34.22</b>	<b>5.94</b>

Ces résultats sont comparable à ceux observés pour les angle analogue des N-C(aryl) des valeurs 37.5-42.2Å, 27.0Å et de 36.9-37.4Å correspondants aux composés aniline [14], N,N dimethylaniline[15] et p-fluoro aniline [16] respectivement. Cet angle est égal à 54.7° dans arrangement tétraédrique.

Les groupes aryles axiaux sont déplacés à l'extérieur d'un tétraèdre idéal par l'angle de 20.48°, alors que le déplacement du groupe butyle est de 9.04°.

L'angle dièdre entre les doublets libre d'azote et les orbitales  $\pi$  est 27.43 alors que dans l'absence de l'effet stérique cet angle sera 0° qui donne un recouvrement maximum entre les doublets libre d'azote et les orbitale  $\pi$ .

Les cycles benzénique de 1,3-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane possèdent un bonne planéité, les liaisons C-C sont comprise entre 1.368Å et 1.403Å avec une valeur moyenne <C-C> égale 1.381°.cette valeur est en accord avec celle de 1.384 admise pour un cycle benzénique. Si la moyenne des angles du cycle est pratiquement de 120°. ces angle sont différent entre eux, et celui relatif au carbones porteur du groupement chlorur sont supérieur à 120° (C7-C8-C9= 122.1(2)°

) et (C13-C14-C15= 122.1°) et les carbones attachés au groupe d'azote sont inférieurs à 120 (C6-C5-C10=116.95°).

Les atomes N et Cl sont écartés du plan moyen du cycle benzénique de 0.031 Å et 0.055 Å qui forment les angles hors-plan de 5.94° et 1.81° des liaisons C-N et C-Cl respectivement.

### **III.8. EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE :**

L'activité biologique de notre composé synthétisé est évaluée d'une part par l'étude de l'effet antibactérien vis-à-vis de quatre souches isolées en milieu clinique et qui appartiennent au genre : *Staphylococcus* (Cocci Gram positif), *Escherchia Coli*, *Salmonella typhi* et *Bacillus subtilis* (Bacilles Gram négatif) et d'autre part par l'étude de l'effet antifongique vis-à-vis de quatre champignons qui appartiennent au genre : *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Pencillium chrysogenum* et *Fuscirium meneliforme*. Les techniques d'études *in vitro* que nous avons utilisées pour la détermination du pouvoir antibactérien/antifongique de ce composé (préparation des suspensions de micro-organismes, ensemencement, ainsi que le protocole utilisé dans la méthode de cylindre à gare sont décrites comme suit ;

#### **III.8.1. Test d'évaluation antibactérienne [18-19] :**

##### **III.8.1.1 Préparation des suspensions de micro-organismes et ensemencement**

Les suspensions microbiennes, préparées à partir de bouillons d'enrichissement des différentes souches d'espèces sélectionnées, sont repiquées par la méthode des stries dans des boîtes de Pétri contenant le milieu Mueller-Hinton-Agar (MHA), puis incubées à 37°C pendant 24 h. Une ou plusieurs colonies de chaque culture pure sont prélevées et transférées dans l'eau physiologique dont la turbidité est ajustée à 0,5 McFarland (densitomètre) qui correspond à une densité microbienne de l'ordre de 10<sup>6</sup> cellules/mL. Un prélèvement à partir de cet inoculum (400 µL) sert à ensemercer de nouvelles boîtes de Pétri (de diamètre 9 cm), contenant 18 mL du milieu de MHA.

##### **III.8.1.2 Méthode des cylindres d'agar :**

Nous avons utilisé dans notre étude des cylindres d'agar d'environ 6 mm de diamètre. Les cylindres une fois stérilisés dans l'autoclave pendant 20 minutes à 120° C, sont chargés de 10µL de composés solubilisés dans le DMSO (déjà dilué de telle manière à obtenir des concentrations finales allant de 200, 300, 400, 500 mg/ml) à l'aide de l'extrémité plate d'une pipette Pasteur stérile, puis ils sont placés à la surface de ces boîtes préalablement ensemencées avec la suspension bactérienne. Les

cylindres de contrôle négatif sont imprégnés de DMSO. Les boîtes de Pétri sont incubées à 35°C, pendant 24h. Le DMSO est utilisé comme standard négatif.

### **III.8.1.3. Lecture :**

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

### **III.8.2. Test d'évaluation antifongique :**

La dilution du produit à étudier a été effectuée de la même manière que précédemment avec les concentrations 100, 200, 300,400mg/ml. Chaque concentration est mélangée avec 20 ml du milieu nutritif Czapeck Dox liquide avant solidification. Ensuite, le mélange est réparti dans des boîtes de pétrie stériles, chaque boîte sera contaminée par un disque de champignon de 6 mm de diamètre. L'incubation des boîtes est faite à l'obscurité de 28 à 30 °C pendant 3 jours.

Notre critère d'activité est la présence ou l'absence du développement du champignon par le calcul de son diamètre.

**La CMI :** concentration minimale inhibitrice étant la plus petite concentration d'antibiotique qui inhibe toute culture visible d'une souche bactérienne après 18 heures d'incubation à 37°. Cette valeur caractérise l'effet bactériostatique d'un antibiotique.

**La CMB :** la plus faible concentration en agent capable d'entraîner la mort d'au moins 99,99% des bactéries d'un inoculum (<0,01% de survivants)

**Tableau 4: Diamètre (mm) des zones d'inhibition du produit 1,3-di(4-chlorophéyli)-5-butyl-1,3,5 triazinane sur les souches bactériennes testées.**

Composé	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Salmonella typhi</i>	<i>Staphylococcus Areus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
C1	14	18	25	17
Penicillin	18	25	40	17
DMSO	-	-	-	-

- : activité négative

D'après les résultats obtenus le composé C1 est un promoteur à l'activité contre *Escherichia coli*. En outre, ce produit montre une bonne activité contre *Salmonella typhi*, *Staphylococcus areus* et *Bacillus subtilis*.

Ce résultat est en accord avec **Chebbah et al. , 2017** qui ont démontré que le composé 1,3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophenyl-1,3,5- triazacyclohexane avaient une bonne activité antibactérienne contre *Salmonella typhi* et *Staphylococcus* et aussi a un promesse d'activité contre *Escherichia coli*.

**Tableau 5: Les résultats de l'effet du produit C1 sur les souches fongique testées**

Composé	<i>Aspergillus Niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Pencillium chrysogenum</i>	<i>Fusirium moneliforme</i>
C2	-	-	+	+
Greseofulvin	-	-	-	-
Control	+	+	+	+

(+) : pas d'inhibition,

(-) : présence d'inhibition.

Nos résultats indiquent que le composé est inactif contre *Fusirium moneliforme* et *Pencillium chrysogenum*, mais il a présenté un effet inhibiteur contre *Aspergillus flavus* et *Aspergillus Niger*. Par comparaison aux données bibliographiques des chercheurs, on attend que ces composés présentent une activité biologique élevée car ils contiennent le groupe C=N et les halogènes qui sont considérés comme pharmacophore.

Les résultats de l'activité antibactérienne et antifongique au sein des composés analogues trouvés dans l'alittérature sont résumés dans les tableaux suivants :

**Tableau 6: Diamètre (mm) des zones d'inhibition des produits analogues sur les mêmes souches bactériennes testées.**

composé	Salmonella Typhi	Bacillus Subtilus	Staphylococcus Aureus	Escherichia Coli
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-ethyl TAC	10	11	18	10
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-butyl TAC	10	11	13	8
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-cyclohexyl TAC	13	12	21	10
1,3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophenyl TAC	20	19	26	16
1-(p-bromophenyl)-3,5-dicyclohexyl TAC	11	16	14	9

**Tableau 7: Les résultats de l'effet des produits analogues sur les souches fongiques testées.**

composé	<i>Aspergillus Niger</i>	<i>Aspergillus Flavus</i>	<i>Pencillium chrysogenum</i>	<i>Fusirium moneliforme</i>
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-ethyl TAC (P1)	-	+	+	+
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-butyl TAC (P2)	+	-	+	+
1,3-bis(p-bromophenyl)-5-cyclohexyl TAC(P3)	+	+	+	-
1,3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophenylTAC (P4)	-	-	+	-
1-(p-bromophenyl)-3,5-dicyclohexyl TAC (P5)	-	+	+	-

### TROISIEME CHAPITRE

On peut conclure que ce composé a montré une activité antimicrobienne semblable à 1,3-bis(p-chlorobenzyl)-5-bromophény TAC . Cette corrélation est attribuée au fait que ces structures contiennent deux groupements p-chlorophényle en position axiale.

**CONCLUSION:**

Au cours de ce chapitre nous avons obtenu le composé 1,3,5-di(4-chlorophényl)-5-butyl-1,3,5 triazacyclohexane. Nous avons déterminé sa structure cristalline avec une résolution de  $R=0.061$ . Nous avons caractérisé les différentes raies de vibration du spectre IR et RMN.

Au vu de l'évaluation biologique nous avons fait ressortir que le (p-ClPh)<sub>2</sub>BuTAC a montré un effet important contre les bactéries sélectionner, en outre il a présenté une activité fongicide vis à vis *Aspergillus flavus* et *Aspergillus Niger*. Ces résultats sont comparables à ceux trouvé dans l'alittérature pour les molécules contenant le groupement CN et les deux chlores.

**Références:**

- [1] Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, 3rd Edition, 2011, page 1998
- [2] US National Library of Medicine (1992) Hazardous Substances Data Bank (HSDB No, 207), Bethesda, MD
- [3] Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [4] Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 220–229.
- [5] Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92–96.
- [6] Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* 33, 893–898.
- [7] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837e838.
- [8] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381e388.
- [9] G.M. Sheldrick, SHELXL97, University of Göttingen, Germany, 1997
- [11] M. Chebbah, A. Messai, D. Bilge, A. Bouchemma, C. Parlak, New unsymmetrically Substituted triazacyclohexanes: synthesis, characterisation, antimicrobial properties and DFT study, *J. Mol. Struct.* 1129 (2017) 152e159.
- [12] S. Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel, A. Mousser, 3,5-Bis(4- fluorophenyl)-1-propyl-1,3,5-triazacyclohexane, *Acta Cryst. E* 62 (2006) o4674eo4675.
- [13] L. Lefrada, A. Bouchemma, M. Bouhenguel, A. Ferhati, M. Chebbah, Synthesis and characterization of 1,3-bis(4-bromophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazinane, *Eur. J. Chem.* 3 (2012) 404e405
- [14] N.W. Larsen, E.L. Hansel, F.M. Nicolaisin, Far infrared investigation of aniline and 4-fluoroaniline in the vapour phase, Inversion and torsion of the amino group, *Chem. Phys. Lett.* 43 (1976) 584e586.
- [15] R. Cervellati, A. Dal Borgo, D.G. Lister, The microwave spectrum of N,Ndimethylaniline, *J. Mol. Struct.* 78 (1982) 161e167.
- [16] A. Hastie, D.G. Lister, R.L. McNeil, J.K. Tyler, Substituent effects in benzene: the microwave spectrum of p-fluoroaniline, *J. Chem. Soc. D.* (1970) 108e109.

## TROISIEME CHAPITRE

[18] Titora A.M., Cabrini E. et Viviani M.A. 1979. Sensibilité in vitro des levures à cinq antibiotiques. Comparaison de deux méthodes C.M.I en gélose et méthode des disques.bull.Soc.Fr.Myc.Méd. 8 : 69 - 74

# CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons effectué nous a permis de synthétiser des composés hétérocyclique azoté qui portent le nom de triazacyclohexanes, à partir des composés aminés qui réagissent avec le formaldéhyde sous des conditions bien définie et qui ont duré vingt quatre heure.

L'identification de notre composé est avérée concluante, notre composé est très prometteur dans plusieurs domaine notamment dans le domaine antimicrobienne, ces résultats nous poussent à envisager d'autre études de ces composés dans les années à venir

# ANNEXES

## ANNEXES

## Numérotation des atomes et tableaux de longueurs de liaison dans le composé p-CIPh)2BuTAC.

Tab.1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

Atome	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cl1	0.68238(3)	-0.02276(5)	0.02777(11)	0.0818(3)
N1	0.51069(6)	0.16249(11)	0.6467(3)	0.0480(5)
N3	0.43649(9)	1/4	0.4426(4)	0.0510(7)
C2	0.44935(8)	0.16526(14)	0.5815(3)	0.0534(6)
C4	0.52577(12)	1/4	0.7729(4)	0.0512(9)
C5	0.55146(7)	0.12583(13)	0.4886(3)	0.0428(5)
C6	0.60981(8)	0.11213(15)	0.5541(3)	0.0528(6)
C7	0.64960(8)	0.06837(16)	0.4133(3)	0.0570(7)
C8	0.63233(8)	0.03655(14)	0.2034(3)	0.0512(6)
C9	0.57572(8)	0.04978(14)	0.1315(3)	0.0526(6)
C10	0.53582(8)	0.09466(13)	0.2725(3)	0.0476(6)
C11	0.37773(12)	1/4	0.3394(6)	0.0661(11)
C12	0.32629(14)	1/4	0.4966(6)	0.0812(15)
C13	0.26800(14)	1/4	0.3764(7)	0.0928(15)
C14	0.21764(17)	1/4	0.5375(8)	0.1060(18)
H2A	0.43976	0.10747	0.49633	0.0641
H2B	0.42517	0.16639	0.71717	0.0641
H4A	0.56953	1/4	0.80969	0.0500
H4B	0.50361	1/4	0.91640	0.0500
H6	0.62189	0.13327	0.69672	0.0634
H7	0.68819	0.06033	0.46030	0.0684
H9	0.56429	0.02856	-0.01193	0.0631
H10	0.49768	0.10422	0.22168	0.0572
*H11A	0.37470	0.30628	0.24213	0.0792
*H11B	0.37469	0.19372	0.24213	0.0792
*H12A	0.32852	0.19355	0.59360	0.0975
*H12B	0.32852	0.30645	0.27962	0.0975
*H13A	0.26549	0.19349	0.27962	0.1115
*H13B	0.26549	0.30651	0.45330	0.1115
H14A	0.18162	1/4	0.63160	0.1588
*H14B	0.21943	0.19350	0.63160	0.1588
*H14C	0.21943	0.30650		0.1588

## ANNEXES

Tab.2. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

<i>Atome</i>	<i>U<sub>11</sub></i>	<i>U<sub>22</sub></i>	<i>U<sub>33</sub></i>	<i>U<sub>23</sub></i>	<i>U<sub>13</sub></i>	<i>U<sub>12</sub></i>
C11	0.0704(4)	0.0921(5)	0.0828(4)	-0.0089(3)	0.0162(3)	0.0229(3)
N1	0.0454(8)	0.0427(9)	0.0559(9)	0.0018(7)	0.0018(7)	-0.0017(7)
N3	0.0348(10)	0.0448(13)	0.0734(14)	0.0000	-0.0001(10)	0
C2	0.0433(10)	0.0470(11)	0.0699(12)	0.0014(9)	0.0099(9)	-0.0038(8)
C4	0.0575(16)	0.0467(15)	0.0493(14)	0	0.0038(11)	0
C5	0.0424(9)	0.0378(9)	0.0481(9)	0.0069(7)	-0.0015(7)	-0.0015(7)
C6	0.0440(10)	0.0637(13)	0.0508(10)	0.0004(9)	-0.0081(8)	-0.0024(9)
C7	0.0368(9)	0.0724(14)	0.0618(12)	0.0054(10)	-0.0041(8)	0.0032(9)
C8	0.0470(10)	0.0512(12)	0.0555(10)	0.0035(8)	0.0056(8)	0.0042(8)
C9	0.0549(11)	0.0525(12)	0.0504(10)	-0.0019(8)	-0.0055(8)	-0.0019(9)
C10	0.0403(9)	0.0478(10)	0.0548(10)	0.0042(8)	-0.0086(8)	0.0000(8)
C11	0.0444(15)	0.065(2)	0.089 (2)	0.0000	-0.0002(14)	0
C12	0.0487(17)	0.089(3)	0.106(3)	0	0.0063(16)	0
C13	0.0463(18)	0.098(3)	0.134(3)	0	0.002(2)	0
C14	0.057(2)	0.093(3)	0.168(4)	0	0.023(2)	0

## ANNEXES

**Tab.3.** Distances des liaisons (Å) au sein du dérivé (C3).

	Valeur
Liaison (Å)	Rays X
C11-C8	1.744
N1-C5	1.410
N1-C2	1.452
C4 -N1i	1.466
N3-C2i	1.461
N3-C11	1.468
N1- C4	1.466
C2- N3	1.461
C5-C6	1.403
C5-C10	1.389
C6-C7	1.372
C11-C12	1.497
C12-C13	1.508
C13-C14	1.490
C8-C7	1.368
C8-C9	1.374
C10-C9	1.385
C11-C12	1.497
C12-C13	1.508
C13-C14	1.490

## ANNEXES

**Tab.4.** Angles des liaisons (°) au sein du dérivé (C3).

	Valeur
Angles (°)	Rayons X
C5-N1-C2	118.22
C5-N1-C4	118.58
C2-N1-C4	109.76
N1-C2-N3	111.32
C2i-N3-C2	107.10
C2i -N3-C11	114.43
C10-C5-C6	116.95
C10-C5-N1	122.93
C6-C5-N1	119.91
N1-C4-N1i	111.80
C7-C8-C9	120.50
C7-C8-C11	119.76
C9-C8-C11	119.77
C9-C10-C5	121.25
C8-C9-C10	119.80
C7-C6-C5	121.78
N3-C11-C12	117.30
C8-C7-C6	119.70
C11-C12-C13	113.40
C14-C13-C12	111.80

**Tab.5.** Angles de torsion (°) au sein du dérivé (C3).

	Valeurs
Angle de torsion	Rayons X
C5-N1-C2-N3	-81.70
C4-N1-C2-N3	58.60
C2i-N3-C2-N1	-61.40
N1-C2-N3-C11	170.70
C5-N1-C4-N1i	85.80
C2-N1-C4-N1i	-54.30

## Résumé

Les composés azotés hétérocycliques représentent une classe importante en chimie organique. En particulier les composés triazacyclohexanes qui ont suscité depuis certaines années un immense intérêt aussi bien en industrie chimique, qu'en pharmacologie, Les composés triazacyclohexanes ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amines primaires et de formaldéhyde.

## Overview

Heterocyclic nitrogen compounds represent an important class in organic chemistry. In particular the triazacyclohexane compounds which have aroused for some years an immense interest both chemical industry and in pharmacology. The triazacyclohexane compounds have been synthesized from a simple condensation reaction of primary amines and formaldehyde.

## ملخص

تمثل مركبات النيتروجين غير المتجانسة فئة هامة من الروابط في الكيمياء العضوية. وعلى وجه الخصوص ، أثارت مركبات تريازاسيكلوهكسان التي أثارت اهتمامًا كبيرًا في بعض السنوات في كل من الكيمياء الصناعية والصيدلة ، وتم تصنيع مركبات تريازاسيكلوهكسان من تفاعل تكثيف بسيط للأمينات الأولية والفورمالدهايد.