



## Mémoire de Master

Présenté par :

- Adouane Massinissa
- Klioua Malik

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

Synthèse du triazacyclohexane base de schiff et  
sa complexation par le cuivre

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

| Nom & Prénom          | Département d'affiliation | Qualité      |
|-----------------------|---------------------------|--------------|
| Benkhodja Graba Zahra | Chimie                    | Présidente   |
| Boukehil Farida       | Chimie                    | Examinatrice |
| Issaadi Hamida        | Chimie                    | Encadrante   |

**2019-2020**

## **REMERCIEMENT**

*Avant tout, nous rendons grâces à DIEU tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.*

*Nous tenons également à exprimer notre vif remerciement à Mme H.ISSAADI et Mme BOUKEHIL pour leurs aides, leurs conseils et leurs innombrables suggestions.*

*Nous remercions Mme F.Boukhila pour nous avoir fait l'honneur d'être membre du jury pour examiner notre travail*

*Nous remercions Mme BENKHODJA pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Un grand merci à nos très chers parents pour leurs soutiens et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.*

## DEDICACE

*A la mémoire de ma défunte **sœur** que dieu l'accueil dans son vaste paradis*

*A la source de mes efforts, ma motivation, celle qui a toujours cru en moi et celle qui me donne la force de me battre chaque jour, m'accompagnant avec ses sacrifices et ses prières, à toi chère **maman**.*

*A celui qui s'est toujours sacrifié pour moi malgré toute circonstance pour me voir réussir, à toi cher **papa**.*

*A mon model, celui qui a toujours me donner exemple et qui ne cesse de me guider et me conseillant, à toi cher **frère ainsi qu'à ma belle sœur***

*A ma moitié qui m'accompagne à chaque moment tant que dans bons moment ainsi que dans les épreuves difficile, à toi **Siham***

*A toute ma famille : une pensée à tous ceux qui nous ont quitté*

*A ma grand-mère, mes tentes , mes oncles , mes cousin(ne)s , particulièrement Zouhir , Wissam .*

*A tous mes amis : Mohamed, Malik, Babi, Sidali .*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, et le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse dieu tout puissant vous accorder santé et longue vie.*

***Adouane Massi.***

## DEDICACE

*Je dédie ce modeste travaille en premier a la lumière de ma vie qui est ma très chère mère qui a su croire en moi dans les bons et surtout les mauvais moments.*

*Je dédie ce modeste travaille à mon très chère père sans lui je ne serais pas la*

*-Je dédie ce modeste travaille à mes deux frères : Anis et Redha qui m'ont encouragé à ne pas baisser les bras*

*-je dédie ce modeste travaille à mes amis très proche : Mohamed, Massi , Nadjim ,Mamou, Yacine, Doudine, Hichem.*

***Klioua Malik.***

## LISTE DES FIGURES

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 1</b> : Structure générale d'une base de schiff.....                                  | 4  |
| <b>Figure 2</b> : Réaction de la formation d'une base de Schiff.....                            | 5  |
| <b>Figure 3</b> : Séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.....             | 5  |
| <b>Figure 4</b> : Type d'aldimine.....  | 6  |
| <b>Figure 5</b> : Types cétime.....   | 6  |
| <b>Figure 6</b> : Base de schiff monodentate.....   | 6  |
| <b>Figure 7</b> : Base de schiff bidentate.....   | 7  |
| <b>Figure 8</b> : Base de schiff tridentaté.....  | 7  |
| <b>Figure 9</b> : Base de schiff tetridentaté.....  | 7  |
| <b>Figure 10</b> : Base de schiff pentadentaté.....   | 8  |
| <b>Figure 11</b> : Base de schiff polydentaté.....  | 8  |
| <b>Figure 12</b> : Synthèse d'un hétérocycle à six chaînons à partir d'une amine primaire ..... | 10 |
| <b>Figure 13</b> : Synthèse de la pipéridine .....  | 11 |
| <b>Figure 14</b> : Synthèse des composés de type 1,2-diazacyclohexanes.....                     | 11 |
| <b>Figure 15</b> : Synthèse des composés de type 1,3-diazacyclohexanes.....                     | 12 |
| <b>Figure 16</b> : Synthèse des composés de type 1,4-diazacyclohexanes.....                     | 12 |
| <b>Figure 17</b> : Les formes des trizacyclohexanes asymétriques.....                           | 13 |
| <b>Figure 18</b> : Formation d'une liaison N-Métal.....   | 16 |
| <b>Figure 19</b> : Hybridation octaédrique.....   | 18 |
| <b>Figure 20</b> : Emplacement des métaux dans le tableau périodique.....                       | 19 |
| <b>Figure 21</b> : Appareil de spectroscopie IR.....  | 23 |
| <b>Figure 22</b> : Appareil de point de fusion.....   | 26 |
| <b>Figure 23</b> : Synthèse de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane .....                        | 26 |
| <b>Figure 24</b> : Structure du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane .....                       | 27 |
| <b>Figure 25</b> : Spectre IR du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane.....                       | 28 |
| <b>Figure 26</b> : Distillation de l'éthanol.....   | 29 |
| <b>Figure 27</b> : Formation du complexe à partir de le CuCl <sub>2</sub> .....                 | 29 |
| <b>Figure 28</b> : Spectre IR du complexe de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane .....          | 31 |

## LISTE DES TABLEAUX

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 1</b> : Quelques exemples d'amines et leurs utilisations..... | 9  |
| <b>Tableau 2</b> : Propriétés physico-chimiques du cuivre.....           | 20 |
| <b>Tableau 3</b> : Domaines du spectre IR. ....                          | 24 |

# Sommaire

---

|                   |   |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

## Chapitre I : Les bases de Schiff et les composés hétérocycliques

|   |    |
|---|----|
| I.1. Les base de schiff.....  | 4  |
| I.1.1. Définition.....  | 4  |
| I.2. Classification des bases de schiff.....                        | 5  |
| I.2.1. L'aldimine.....  | 5  |
| I.2.2. La cétimine.....   | 6  |
| I.2.3. Base de Schiff monodentaté .....                             | 6  |
| I.2.4. Base de schiff bidentaté .....                               | 7  |
| I.2.5. Base de schiff tridentaté .....                              | 7  |
| I.2.6. Base de schiff tetradentaté .....                            | 7  |
| I.2.7. Base de schiff pentadentaté .....                            | 8  |
| I.2.8. Base de schiff polydentaté.....                              | 8  |
| I.3. L'utilisation des amines.....                                  | 8  |
| I.4. Le Ligand.....   | 9  |
| I.5. Les hétérocycles.....  | 9  |
| I.5.1 Définition.....   | 9  |
| I.5.2. Les composés hétérocycliques azotés saturés.....             | 10 |
| I.6. Composés azacyclohexanes .....                                 | 11 |
| I.7. Composés diazacyclohexanes .....                               | 11 |
| I.7.1. Composés 1,2-diazacyclohexanes (hétérohydropyrimidine) ..... | 11 |
| I.7.2. Composés 1,3-diazacyclohexanes (hétérohydropyrimidine) ..... | 11 |
| I.7.3. Composés 1,4-diazacyclohexanes (hétérohydropyrimidine) ..... | 12 |
| I.8. Composés 1,3,5 Triazacyclohexane .....                         | 12 |
| I.8.1. Les compose triazacyclohexanes asymétriques.....             | 13 |
| I.8.2. Méthode de synthèse des triazacyclohexanes.....              | 13 |
| I.8.3. Les composé triazacyclohexanes et leurs états stables.....   | 14 |
| I.8.4. Utilisation des composés 1,3,5-triazacyclohexane.....        | 14 |

## CHAPITRE II : Les complexes et les métaux de transitions

|   |    |
|---|----|
| II.1. Définition d'un complexe.....                     | 16 |
| II.2. La classification des complexes .....             | 17 |
| II.3. Structure des complexes .....                     | 17 |
| II.4. Les complexes métalliques.....                    | 18 |
| II.5. Les métaux de transitions.....                    | 18 |
| II.5.1. Le cuivre (Cu) .....                            | 19 |
| II.5.2. Caractéristiques du cuivre.....                 | 20 |
| II.5.3. Les propriétés physico chimiques du cuivre..... | 20 |
| II.5.4. Complexation du cuivre .....                    | 21 |
| II.6. Complexation du triazacyclohexane.....            | 21 |

## CHAPITRE III : Synthèse, caractérisation et complexations du triazacyclohexane

|  |    |
|--|----|
| III.1. Les techniques d'analyses utilisées.....  | 23 |
| III.1.1. Spectroscopie d'infrarouge IR.....  | 23 |
| III.1.1.1 Les domaines de l'IR.....  | 23 |
| III.1.2. Point de fusion.....  | 25 |
| III.2. Synthèse du triazacyclohexane.....  | 26 |
| III.2.1. Synthèse organique de 1, 3,5-triazacyclohexane à partir de l'isopropylamine et Du formaline ..... | 26 |
| III.3. Synthèse organique de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane .....                                     | 27 |
| III.4.1 Synthèse de l'ethanol.....   | 29 |
| III.4. Synthèse organique du complexe à partir de l'isopropylamine.....                                    | 29 |
| III.5. Synthèse de l'alcool éthylique avec du dichlorure de cuivre .....                                   | 29 |
| III.6. Complexation .....  | 29 |
| III.7. Synthèse organique du complexe à partir du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane .....                | 30 |
| Conclusion.....  | 31 |
| Références bibliographiques .....  | 32 |



## Introduction

La chimie des complexes a été intensivement étudiée ces dernières années et a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi ces études, on note des travaux effectués sur la complexation des ions métalliques par des bases de Schiff.

L'intérêt d'étudier les complexes bases de Schiff est leurs flexibilités synthétiques, leurs sélectivités et sensibilités envers une grande variété de métaux [1-3]. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, la biologie, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anticorrosives. Parmi ces études, on note des travaux effectués sur la complexation des ions métalliques par des molécules organiques chélatantes synthétisées comme le produit de départ utilisé dans cette étude qui est le 1,3,5-triazacyclohexane

Les composés 1,3,5-triazacyclohexanes symbolisés par le R3TACS sont des composés organiques hétérocycliques azotés saturés et leurs synthèses dépendent principalement de la réaction de condensation des amines primaires et de la formaldéhyde. Les composés 1,3,5-triazacyclohexane sont des produits utilisés comme matière première très importante dans la synthèse organique, dans le but d'obtenir des composés de coordination qui sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nombreux espoirs.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres:

Dans le premier chapitre, on présente des généralités sur les bases de Schiff ainsi que sur les composés hétérocycliques.

Dans le deuxième, on donne des rappels et définitions sur les complexes et les métaux de transitions.

Le troisième chapitre regroupe les résultats de la synthèse du composés triazacyclohexane et son complexe et sa caractérisation par spectroscopie infrarouge

Et enfin, on termine par une conclusion.

# **Recherche Bibliographique**

**Chapitre I :**  
**Généralité sur Les Bases de schiff et Les Composés**  
**hétérocycliques**

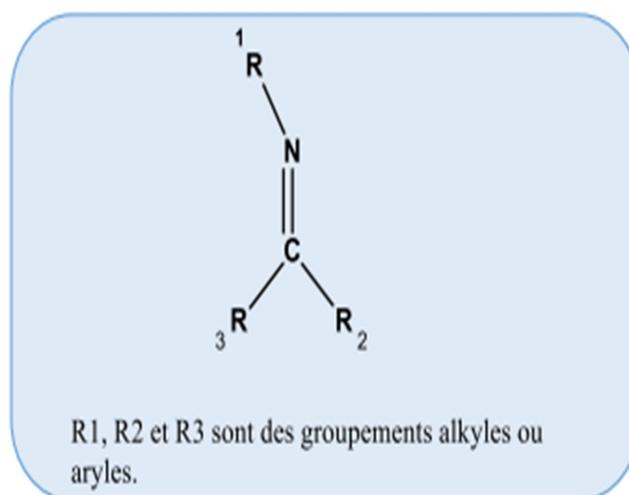
C'est en 1864 que la première synthèse des composés imines fut réalisée par schiff, c'est ainsi que ses composés ont pris ensuite son nom [3,4]. Les composés de schiff sont des composés de formule générale  $RR'C=NR$  sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quand à R', il peut être soit une série aliphatique ou une série aromatique [5].

Dans tout cela les bases de schiff sont synonymes d'azométhine, généralement suivie d'une réaction d'imine avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suite à un chemin réactionnel est tel qu'on peut le voir sur la Figure 1 [6,7].

### I.1. Les bases de schiff

#### I.1.1. Définition

Une base de schiff est toute molécule comprenant une fonction imine ( $C=N$ ). Elle est le produit de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire [1,2]. Dans cette définition la base de schiff est synonyme d'azométhine lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène avec la formule générale suivante  $RCH=NR'$ .



**Figure 1** : Structure générale d'une base de schiff [7].

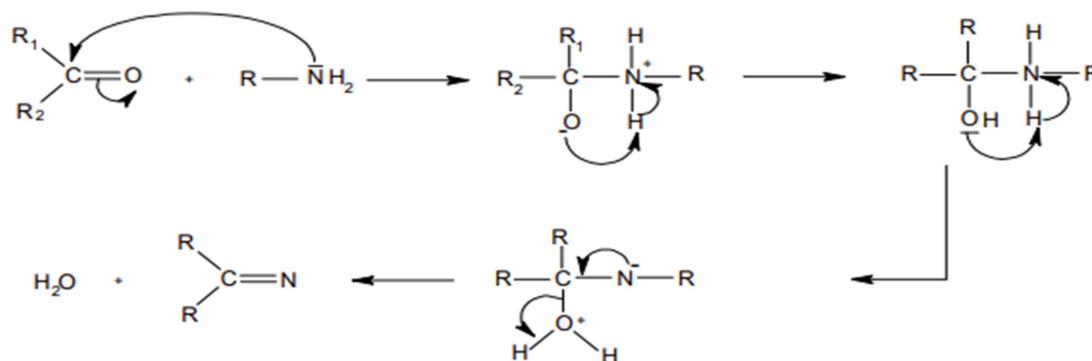


Figure 2 : Réaction de formation d'une base de Schiff [8].

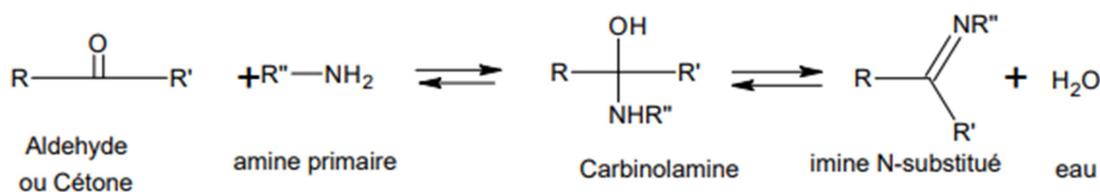


Figure 3 : Séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff [3].

Une réaction d'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre avec une formation d'une fonction iminique (III) qui est la base de schiff. La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet une condensation aldéhydes aliphatique formant ainsi 'des imines stables' [9].

Cette réaction en question est dite addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou les cétones [10].

## I.2. Classification des bases de Schiff

Les imines sont des analogues des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), on peut les classer comme suit :

### I.2.1. L'aldimine

L'aldimine est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote porte un groupe Alkyle et un atome d'hydrogène. Lorsque l'atome d'azote est lié à un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, on l'appelle respectivement (A:aldimine primaire) ou (B:aldimine secondaire) [11].

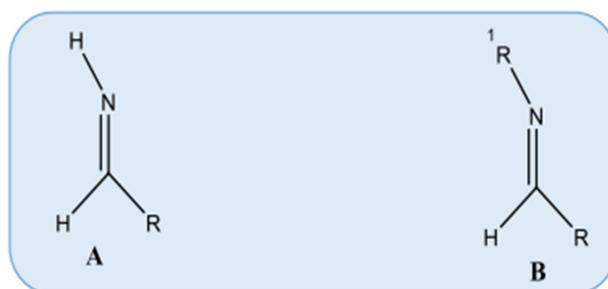


Figure 4 : Types d'aldimine [11].

## 1.2.2. La cétimine

C'est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupes alkyles, elle est appelée « cétimine ». De même, en fonction de la nature du substituant de N, on l'appellera « A:cétimine primaire » ou « B:cétimine secondaire » [11].

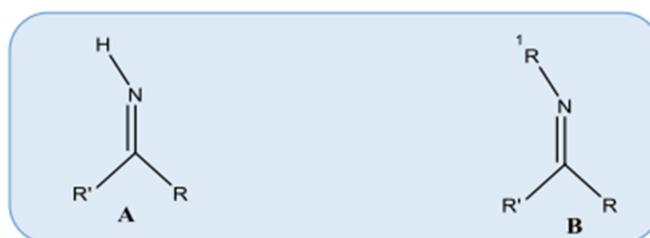


Figure 5: Types de cétimine[11].

## 1.2.3. Base de Schiff monodentaté

C'est un atome qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique. Il donne au métal central un doublet non liant avec la création d'une liaison [12].

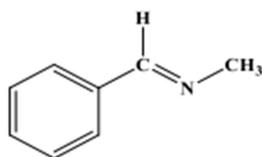
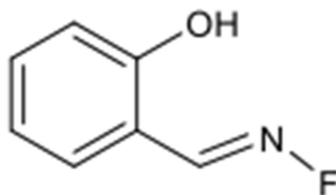


Figure 6: Base de schiff monodentaté [12].

## I.2.4. Base de schiff bidentaté

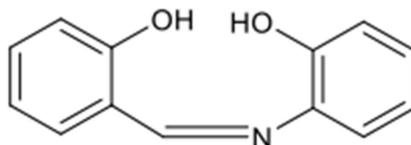
Ce genre de base existe par plusieurs façons, les bidentatés peuvent être en O, O ou en N, N : (3), exemple : voir **Figure 7**.



**Figure7** : Base de schiff bidentaté [13].

## I.2.5. Base de schiff tridentaté

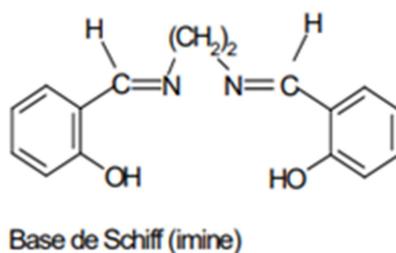
Les ligands tridentatés qui ont un site(ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.



**Figure 8** : Base de schiff tridentaté [14].

## I.2.6. Base de schiff tetridentaté

Elles sont les plus étudiées en vue d'une obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, ces complexes formé sont stabilisés par leurs structures relatives.



**Figure 9** : Base de schiff tetridentaté [15].

## I.2.7. Base de schiff pentadentaté

Type NNOOO DONNEUR ( $N_2O_3$ )

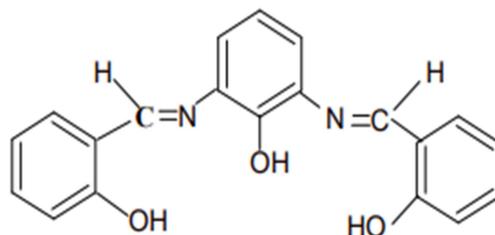


Figure10 : Base de schiff pentadentaté [16].

## I.2.8. Base de schiff polydentaté

Des ligands à plusieurs dents qui possèdent plusieurs sites de fixation

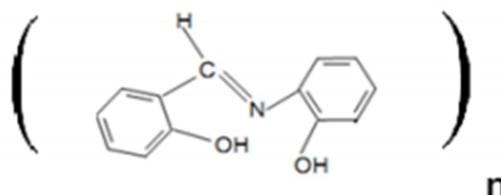


Figure 11 : Base de schiff polydentaté [17].

## I.3. Utilisation des amines

Du point de vue industriel l'amine simple unifonctionnelle la plus importante est l'aniline  $C_6H_5-NH_2$  elle est éventuellement utilisée dans la fabrication des colorants, mousse plastique.

L'hexaméthylène diamine  $C_6H_5-NH_2$  sert à la synthèse du nylon et certains sont la base pour la fabrication du textile. Les sels d'ammonium quaternaires ont diverses utilisations (Exemple produit ménagé 'détergent'). Dans la filiale de la santé énormément de molécules d'amine sont utilisées pour des activités physiologique comme le (barbiturique, amphétamine) [18].

## CHAPITRE I : Les Bases de schiff et Les Composés hétérocycliques

Tableau 1 : Quelques exemples d'amines et leurs utilisations [9].

| Structure | Type de composés | Exemple                               | Nom            | Emploi  |
|-----------|------------------|---------------------------------------|----------------|---|
| _NH       | Amine primaire   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$   | Ethylamine     | Préparation de colorant et produits pharmaceutiques |
| _NHR      | Amine secondaire | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ | di éthylamine  | Produits pharmaceutiques                            |
| _NR       | Amine tertiaire  | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$             | Triméthylamine | Attractifs des insectes                             |

### I.4. Le Ligand

En chimie de coordination, un ligand est une molécule ou un ion portant des groupes donneurs appropriés capables de se lier à un atome central, lequel central est le plus souvent un métal, Exemple de ligands :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et les composés hétérocycliques.

### I.5. Les Hétérocycles

#### I.5.1. Définition

Les hétérocycles sont des composés chimiques dont la chaîne carbonée ou cyclique, comporte un ou plusieurs atomes autres que le carbone (hétéroatomes). Chaque jour, ils occupent une place 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 chaînes ouvertes. Dans de très nombreux autres exemples la cyclisation entraîne l'apparition de propriétés nouvelles, qui font de la plupart des molécules hétérocycliques des pièces uniques d'un ensemble original aux multiples applications [20].

## I.5.2. Les composés hétérocycliques azotés saturés

Les composés hétérocycliques azotés ont une très grande importance dans le domaine de l'industrie chimique [21]. Tout comme les composés carbonés de 5 à 6 atomes, ceux-ci sont très stables. Les structures hétérocycliques azotées subsistent dans de nombreux composés naturels d'origines végétales appelés alcaloïdes tel que la nicotine [22].

Enfin de nombreux composés biologiquement actifs (antibiotiques) possèdent également des éléments structuraux hétérocycliques (tel que la pénicilline) [23].

Les hétérocycles à six chaînons contenant un azote ressemblent tous à la conformation en chaise du cyclohexane, mais se déforment pour s'adapter aux longueurs de liaisons (0.147 nm) et aux angles de liaisons caractéristiques de l'hétéroatome.

Les liaisons les plus courtes impliquent une interaction répulsive plus forte avec les hydrogènes axiaux du C<sub>4</sub> et du C<sub>6</sub> (pipéridine) [24].

De nombreuses méthodes de synthèse classiques d'hétérocycles tournent autour de la réaction de condensation sous ses différents aspects [25].

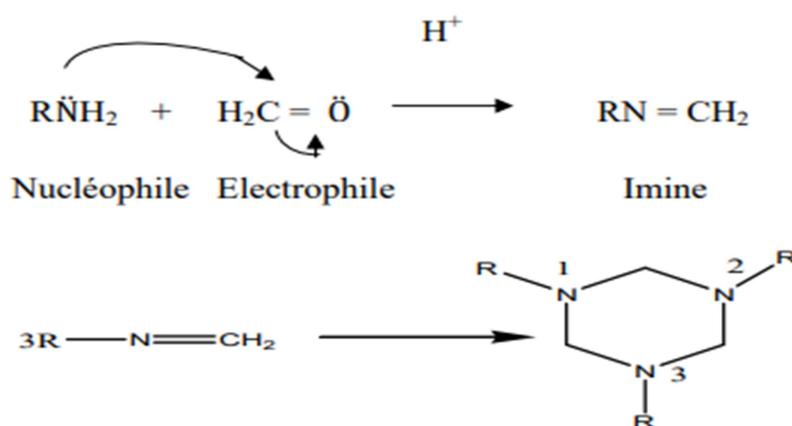


Figure 12 : synthèse d'un hétérocycle à six chaînons à partir d'une amine primaire.

## I.6. Les composés azacyclohexanes

Le pipéridine est un composé azacyclohexane, préparé soit par la cyclisation radicalaire du 1,6-aminoalcènes [26] ou par l'hydrogénation de la pyridine [7].

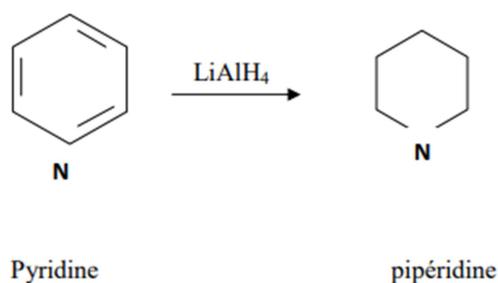


Figure 13: Synthèse de pipéridine.

## I.7. Les composés diazacyclohexanes

### I.7.1. Les composés 1,2-diazacyclohexanes (hétérohexahydro-1,2-pyridazine)

Les composés 1,2-diazacyclohexanes peuvent être synthétisés par la réaction de Diels Alder de diéthylazidodicarboxilate par diènes conjugués ou substitués, suivie par une hydrogénation [28].

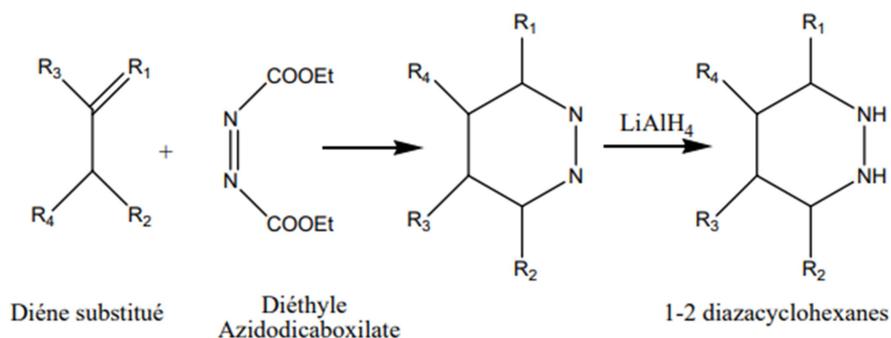


Figure 14 : Synthèse des composés de type 1,2-diazacyclohexanes.

### I.7.2. Les composés 1,3-diazacyclohexanes (hétérohexahydro-1,3-pyridazine)

Les composés 1,3-diazacyclohexanes peuvent être synthétisés par la réaction de substitution du triméthylène diamine avec la formaline ou avec le dibromométhane [29,30].

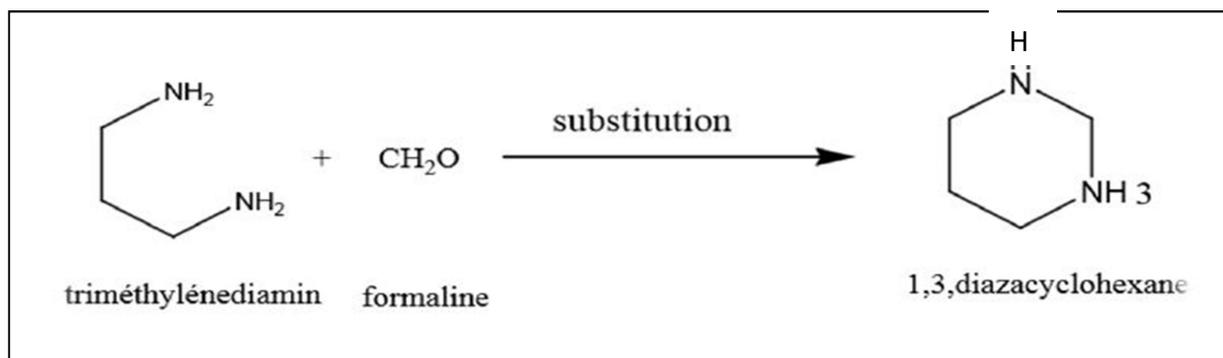


Figure 15 : Synthèse des composés de type 1,3,-diazacyclohexanes.

### I.7.3. Les composés 1,4-diazacyclohexanes

Le pipérazine a été préparé par la cyclodéshydratation catalytique selon le Nickel de N-(2-hydroxyéthyl) éthane diamine [45].

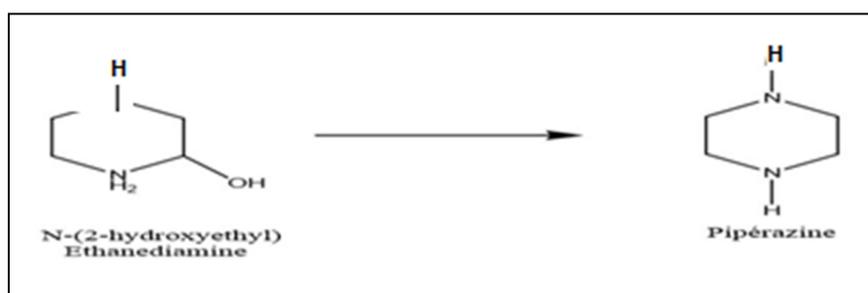


Figure 16 : Synthèse des composés de type 1,4 - diazacyclohexanes.

### I.8. Composés 1, 3,5 -Triazacyclohexane

Les amines primaires, secondaires H et tertiaires peuvent s'additionner aux aldéhydes pour former différents produits, les amines primaires donnent des imines assez stables pour les isoler.

Cependant, dans certains cas, et plus particulièrement avec les groupes simples (R), ils se décomposent rapidement ou subissent une polymérisation à moins qu'il y ait un groupe aryle lié à l'atome d'azote ou de carbone.

La présence d'un groupe aryle permet de stabiliser entièrement les composés imines qui sont alors appelés bases de Schiff, et cette réaction est la meilleure méthode pour les préparer, elle est directe et peut s'effectuer dans un milieu moins acide pour éviter la protonation d'amine utilisée en donnant des imines avec des rendements élevés [31].

L'hémiaminal formé perd une molécule d'eau pour donner alors la base de Schiff.

## I.8.1. Les composés triazacyclohexanes asymétriques

Ce Sont des composés avec des substituants portés par des atomes d'azote différents  $R^*RTAC$ ,  $ArR_2TAC$ ,  $Raz_2TAC$ ,  $AR^*AR_2TAC$  (figure17). Ils ont été synthétisés à partir de la réaction d'accumulation (condensation) mixte d'amines primaires différentes (alkylamine ou arylamine) avec la formaline [32].

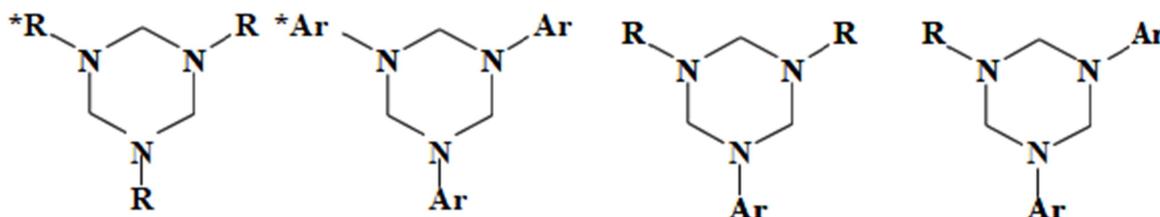


Figure 17: Les formes des triazacyclohexanes asymétrique [32].

## I.8.2 Méthode de préparation des triazacyclohexanes :

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 à 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.

Les composés triazacyclohexanes sont stables dans les milieux neutre ou basique mais ils se décomposent assez facilement en milieu acide ; la structure cyclique de triazacyclohexane ( $R_3TAC$ ) et en équilibre avec son alkylméthylèneimine lequel réagit avec l'eau pour libérer l'amine primaire et le formaldéhyde.

Les composés triazacyclohexanes et cyclohexanes peuvent subir des inversion d'un cycle chaise à un autre cycle, les groupe qui ont été mis dans une position équatoriale peuvent être dans une position axiale. ce processus est plus facile à se produire, il permet l'échange d'une seul substituant de position équatoriale vers une position axiale vice versa ces deux changements donnent un équilibre entre les différentes conformations mais cet équilibre est poussé vers la plus stable géométrie [18].

### **I.8.3. Les composés triazacyclohexanes et leur stabilisation**

Les composés triazacyclohexanes sont solides dans les milieux neutre ou à tendance basique mais ils se défont plus facilement en milieu acide concentré, la composition cyclique du triazacyclohexanes R3TAC est en égalité avec son alkyl méthylèneimine ce dernier réagit rapidement avec l'eau pour libérer l'amine primaire et le formaldéhyde [33].

### **I.8.4. Utilisation des composés 1, 3,5- triazacyclohexane**

Les composés 1, 3,5-triazacyclohexane sont largement utilisés comme anticorrosifs, biocides (antiviral, bactéricides, fongicides, herbicides), colorants, conducteurs organiques. Complexant avec plusieurs métaux de transitions (le cuivre, le chrome, le molybdène), les constituants de teinture.

Chapitre II :  
Les complexes et les métaux de transitions

## CHAPITRE II : Les complexes et les métaux de transitions

La chimie de coordination est l'étude des composés de coordination ou comme ils sont souvent dits complexes de coordination. Ces entités se distinguent par la participation dans de simples concepts de liaisons d'une ou plusieurs liaisons covalentes coordonnées (ou datives), celles-ci diffèrent du lien covalent traditionnel principalement par la façon dont nous les envisageons se former. L'un des exemples les plus simples de formation d'un composé de coordination vient d'une observation désormais vénérable lorsque le gaz  $\text{BF}_3$  passe dans un trialkylamine liquide, les deux réagissent de manière exothermique pour générer un solide qui contient des quantités équimolaires de chaque molécule précurseur. Il a été démontré que le solide formé était de molécules  $\text{BF}_3\text{-NR}_3$ , où ce qui semble être une liaison covalente de routine relie désormais les centres de bore et d'azote. Ce qui est particulier à cet assemblage, cependant la comptabilité suggère que le bore commence avec une orbite de valence vide alors que l'azote commence avec une seule paire d'électrons dans une orbite non impliquée précédemment en liaison. Formellement alors, la nouvelle liaison doit se former par les deux électrons de valence à paire isolée sur l'azote inséré ou donné dans l'orbite vide du Bore. (Figure18) [19].

### II.1. Définition d'un complexe :

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands.

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement, ou chargé négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

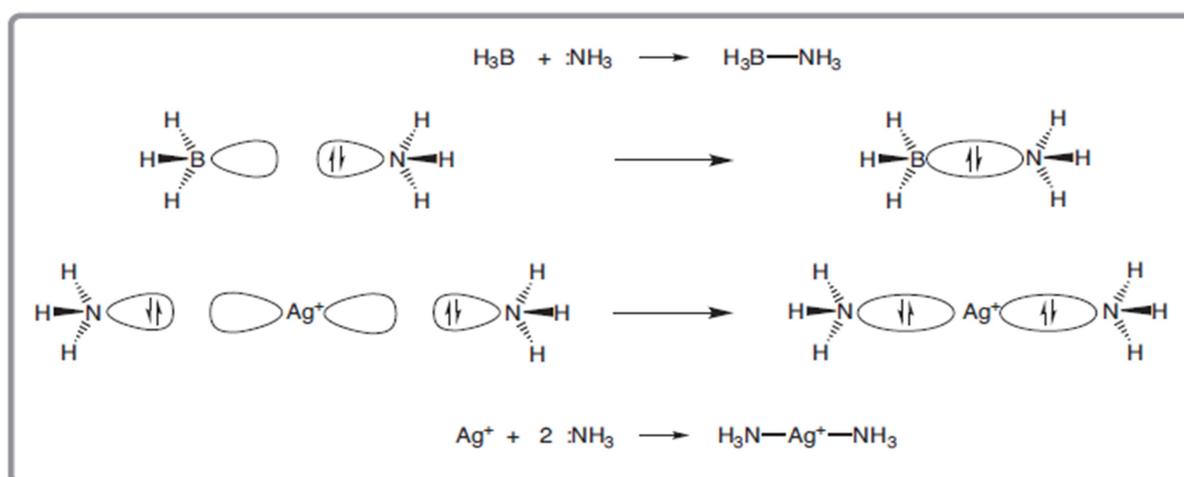


Figure 18 : Formation d'une liaison N-Métal [19].

On distingue trois zones autour de cet ion (l'exemple est donné pour un cation)

- **La sphère de coordination interne (ou 1ère sphère de coordination)**

C'est les molécules de solvants et parfois des anions, ils sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).

- **La sphère de coordination externe (ou 2ème sphère de coordination)**

Les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène. Cette zone est difficile à analyser.

- **Le solvant**

Est non influencé par le cation, des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination [19].

### II.2. La classification des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (On dit aussi mononucléaires). Si l'entité du complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (bi-nucléaire), tri-métallique (tri-nucléaire), polymétallique (polynucléaire) [34].

### II.3. Structure des complexes

En fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) vis à vis des doublets on connaît différentes hybridations possibles, d'où diverses géométries possibles :

- $sp^3$ : Tétraédrique
- $dsp^2$ : Plan carré
- $sp^3d^2$ : Octaédrique

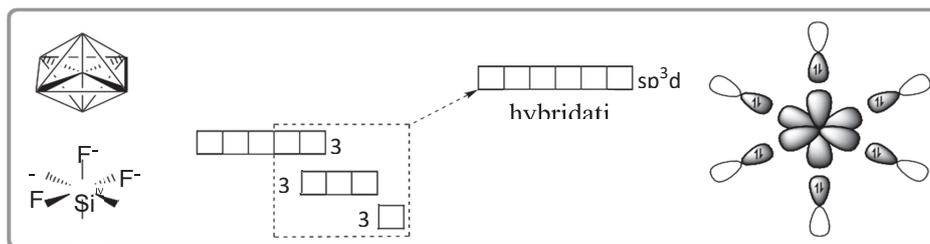


Figure 19 : Hybridation octaédrique [19]

Les complexes à orbitales internes dont les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales « d » incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome, généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre, forment un cycle. Ils sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordinaat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique qui est particulièrement stable [19].

#### II.4. Les complexes métalliques

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition) [35].

#### II.5. Les métaux de transition

Nous les rencontrons quotidiennement sous diverses formes, nous avons tendance à penser que les métaux sont communs. Cependant «commun» est un terme relatif, le fer peut être plus courant que l'or en termes de disponibilité dans la croûte terrestre, mais l'or est lui-même plus commun que le rhénium. C'est de même pour les éléments assez bien connus de la première rangée du bloc d du tableau périodique. Leurs abondance dans la croûte terrestre varie considérablement, du fer (41 000 ppm) au cobalt (20 ppm). De plus, ce que nous considérons comme des métaux «communs», comme le cuivre (son abondance est de 50 ppm) et le zinc (75 ppm).

Le tableau périodique est divisé en blocs colorés :

- Bloc s** (violet) : H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.
- Bloc d** (bleu) : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn.
- Bloc p** (jaune) : B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Uut, Fl, Uup, Lv, Uus, Uuo.
- Bloc f** (orange) : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cs, Es, Fm, Md, No, Lr.

Autres légendes : alcalins, alcalino-terreux, gaz nobles, halogènes, lanthane, actinides.

Figure 20 : Emplacement des métaux dans le tableau périodique [19]

### 11.5.1. Le cuivre (Cu)

➤ Le cuivre est un métal ayant le numéro atomique  $Z=29$  et classifié dans le bloc d du tableau périodique (métaux de transitions) voir [Figure20].

➤ Le cuivre est abondant dans la nature à 50 ppm, il a été le tout premier métal utilisé par l'homme dès 5000 avant J.-C. En effet, c'est l'un des rares métaux à se trouver pur à l'état natif, avec l'or. C'est pourquoi il a tout de suite commencé à s'instaurer la métallurgie du cuivre. Il était utilisé dans différents domaines (Armes, Décorations, Bijoux, Vaisselle, Argenterie...)

➤ Il est appelé métal rouge à cause de sa couleur rougeâtre sur sa surface. Il est très exploité et ce principalement à cause de sa ductilité ainsi que sa conductivité thermique et électrique très élevée, lui procurant ainsi une utilisation dans divers domaines. Utilisé aussi dans la construction et l'assemblage d'alliages [36].

## CHAPITRE II : Les complexes et les métaux de transitions

### II.5. 2. Caractéristiques du cuivre

➤ Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique  $3d^94s^2$  à des degrés d'oxydation égaux à I, II sa structure est cubique à faces centrées (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré.

La plupart des composés de cuivre (II) sont facilement dissolvables dans l'eau en formant l'ion hydraté bleu  $[(Cu(H_2O)_6)]^{+2}$  et  $(CuCl_2, 2H_2O)$ .

➤ Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre [37]. Le chlorure de cuivre(II) de couleur bleu/vert porté à ébullition et mélangé à du cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation donnant comme résultat le cuivre(I) blanc [38].

➤ Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant:



### II.5.3. Propriétés physico-chimiques de cuivre

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 02** : Propriétés physico-chimique du cuivre [39].

|  |                        |
|--|------------------------|
| Nom, Symbole, Numéro                         | Cuivre, Cu, 29         |
| Groupe, Période, Bloc                        | 9, 4, d                |
| Masse volumique, Dureté (kg/m <sup>3</sup> ) | 8920                   |
| Densité                                      | 8,94                   |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)        | 7,09                   |
| Couleur                                      | rouge métallique       |
| Etats d'oxydation                            | I, II                  |
| Rayon atomique (Å)                           | 135                    |
| Structure cristalline                        | Cubique faces centrées |
| Masse atomique (g/mol)                       | 63,536                 |
| Rayon ionique (Å)                            | 73                     |
| Configuration électronique                   | [Ar] $3d^94s^2$        |
| Energie de fusion (kJ/mol)                   | 13,05                  |

### II.5.4. Complexation du cuivre

Les complexes les plus stables du cuivre (II) sont ceux à l'état solide et ceux en solution. Leur géométrie est généralement plan carré, cependant il y a souvent deux ligands supplémentaires ou des molécules des solvants à des distances légèrement plus grandes-un au-dessus et un au-dessous du plan des quatre ligands les plus proches.

Le cuivre Cu(II) avec une configuration  $d^9$  fait de celui-ci un sujet de distortion de Jahn-Teller [40]. S'il est placé dans un environnement avec une symétrie cubique 'octaédrique régulier ou tétraédrique. Et cela a des effets profonds sur toutes ses stéréochimies. Avec une seule possible exception mentionnée ci-dessous il n'est jamais observé dans ces environnements réguliers [41].

### II.6. Complexation des triazacyclohexanes

La chimie de coordination des triazacyclohexanes avec les métaux de transition a été développée depuis plusieurs années en citant les complexes de chromium comme catalyseurs dans la polymérisation trimérisation d'oléfines. La proximité de trois atomes donneurs d'azote dans les composés triazacyclohexanes fait assurer la formation d'angle aigüe de  $60^\circ$  entre N-métal -N dans la coordination facile, et l'angle formé entre métal-N-R est plus large de type  $130^\circ$ . Les complexes triazacyclohexanes sont de bons systèmes de nombreux enzymes biologiques de cuivre qui sont entraînés dans l'activation d'oxygène.

**CHAPITRE III :**  
**Synthèse, caractérisation et complexations du**  
**triazacyclohexane**

### III.1. Les techniques d'analyses utilisées

#### III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge IR



**Figure 21** : Appareil de spectroscopie IR [42]

La spectroscopie infrarouge aussi appelé spectroscopie IR est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Celle-ci fait part de plusieurs techniques d'analyse, la plus connue étant la spectroscopie d'absorption, très utilisé pour identifier un composé donné ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Elle permet de mesurer l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'ondes de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $670\text{ cm}^{-1}$  (IR moyen). [42]

#### III.1.2. Les domaines de l'IR

Les domaines de l'IR se divisent en 3 parties :

##### III.1.2.1. L'infrarouge proche

Il se situe entre  $4000$  à  $14000\text{ cm}^{-1}$  ( $0,75$  à  $2,5\mu\text{m}$ ), celui-ci est aussi très utilisé pour l'analyse quantitative de routine de certaines espèces.

On distingue parmi ces espèces:

- L'eau
- Le dioxyde de carbone
- Le soufre
- Les hydrocarbures de faible masse moléculaire,
- Les molécules contenant un groupement fonctionnel amine

Ces analyses sont habituellement basées sur la mesure de la réflexion diffuse d'échantillons solides ou liquides non traités ou sur la transmission des gaz.

### III.1.2.2. L'infrarouge moyen

C'est le domaine le plus utilisé, il se situe entre  $670$  à  $4000\text{cm}^{-1}$  ( $2,5$  à  $14,9\mu\text{m}$ ) où l'on utilise les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion dans des buts d'analyse qualitative et quantitative.

### III.1.2.3. L'infrarouge lointain

Ce domaine a été initialement exploité pour déterminer les structures d'espèces inorganiques et d'espèces organométalliques à partir de mesures d'absorption [43]. Comme le montre dans le tableau suivant:

**Tableau 3:** Domaines du spectre IR.

| Domaine         | Longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ ) | Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| IR proche       | 0,8 à 2,5                         | 12500 - 4000                       |
| IR moyen        | 2,5 à 25                          | 4000 - 400                         |
| IR lointain     | 25 à 1000                         | 400 - 10                           |
| Le plus utilisé | 2,5 à 15                          | 400 - 670                          |

## CHAPITRE III: Synthèse, Caractérisation et Complexation de ligand

---

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le Chapitre I Généralités et mise au point du banc de SEO 12 matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption. La figure I-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [44].

### III.1.2. Point de fusion

C'est la température à laquelle l'échantillon étudié passe de l'état solide à l'état liquide sous une pression atmosphérique. Cette valeur, notée  $T_f$  est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une baisse de la température de fusion [45].

- **Principe**

On pose l'espèce solide, pour au préalable connaître la température de fusion, dans un petit tube. Lorsque le solide fond, on lit la température de fusion  $T_f$ .



Figure 22: Appareil de point de fusion.

### III.2. Synthèse du triazacyclohexane :

#### III.2.1. Synthèse organique de 1, 3,5-triazacyclohexane à partir de l'isopropylamine et la formaline (composés-7)

La synthèse du **1, 3,5-triazacyclohexane** est réalisée par une réaction de condensation simple entre l'isopropylamine et la formaline.

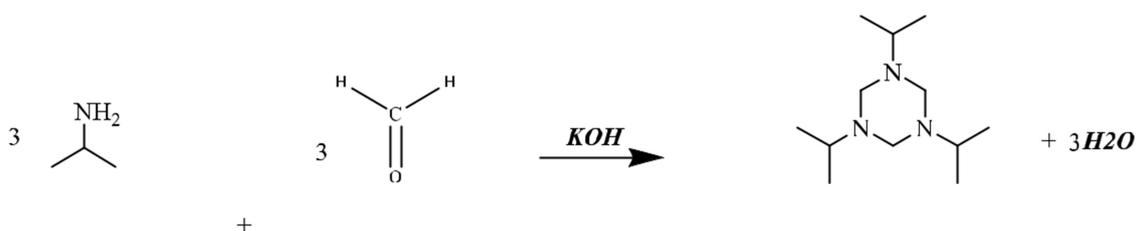


Figure 23 : Synthèse de 1, 3, 5-tri(isopropyl)-1,3,5-triazacyclohexane

#### • Mode opératoire

➤ Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant et équipé d'un agitateur magnétique. On introduit un mélange de 2,56 ml isopropylamine, et (1.68g, 30 mmol) d'hydroxyde potassium dissous dans 10 ml d'eau.

➤ On ajoute goutte à goutte une quantité 5ml de formaline ((37%)

➤ Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à une température ambiante jusqu'à l'obtention d'une huile de couleur jaune claire (m= 1.57 g).

| Analyse       | Résultat obtenu                                  |
|---------------|--|
| Rendement     | 88.70%   |
| Formule brute | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> . |
| Masse molaire | 213.37g/mol.                                     |

### III.3. Synthèse organique du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane

La synthèse du 1, 3,5-triisopropyl-1, 3,5-triazinane est réalisé par la condensation simple d'isopropylamine avec la formaldéhyde. Une huile de couleur jaune claire de poids 1.57 g avec un rendement 88.70% a été obtenue

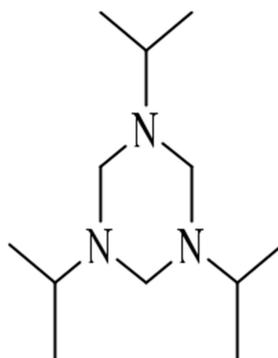
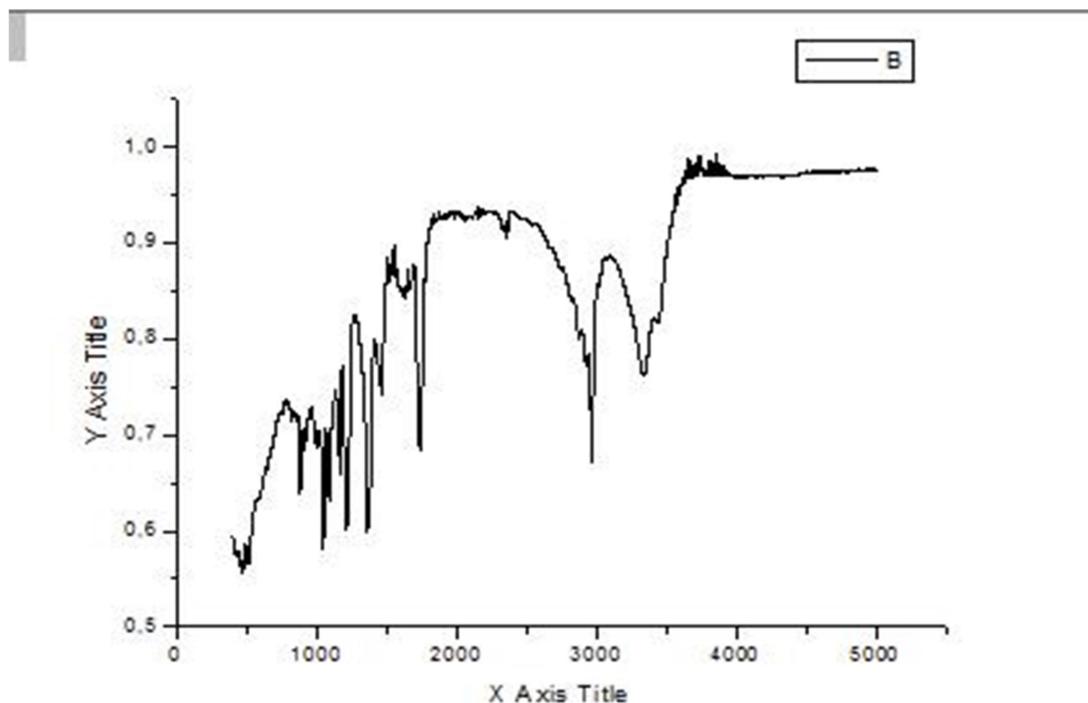


Figure 24 : Structure du 1, 3,5-triisopropyl-1, 3,5-triazinane.

### • L'analyse IR

L'analyse par IR  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) montre les bandes d'absorption suivantes :



**Figure 25** : Spectre IR de 1, 3,5-triisopropyl-1, 3,5-triazinane

- $2900-2700\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de la liaison C-H des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .
- $1452-1378\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation de la liaison C-H des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .
- $1256\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de la liaison C-N aliphatique.
- $722\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation de la liaison C-H.

La comparaison du spectre IR du réactif isopropylamine révèle la disparition d'une bande d'absorption relative à  $3500-3400\text{cm}^{-1}$  caractérisant la fonction amine  $-\text{NH}_2$ , ce qui suppose la cyclisation de notre produit.

### III.4. Synthèse organique du complexe à partir de l'isopropylamine

#### III.4.1. Synthèse de l'éthanol

Dans un ballon de 250 ml, on verse 70 ml d'éthanol de concentration 98% et on ajoute 15 g de l'oxyde de calcium (préchauffé dans l'étuve) et on laisse le mélange se Macérer (melanger) pendant 24 heures. Après, on débute la distillation de ce mélange. Le distillat est ensuite récupéré dans un Erlenmeyer



Figure 26: Distillation de l'éthanol

### III.5 Synthèse de l'alcool éthylique saturé avec du dichlorure de cuivre

On dissout 1,5 g de dichlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) de couleur beige (préchauffé dans l'étuve) dans 3 ml de l'éthanol distillé 99.5%, on obtient de ce fait une solution de couleur vert bouteille.

#### III.6. Complexation

Dans un erlenmeyer de 25 ml, dotée d'un barreau magnétique, on verse 4 ml de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane et on l'ajoute ensuite dans à 1 ml d'alcool éthylique saturé avec du dichlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ). On obtient enfin un précipité de couleur vert claire qui s'est formé immédiatement

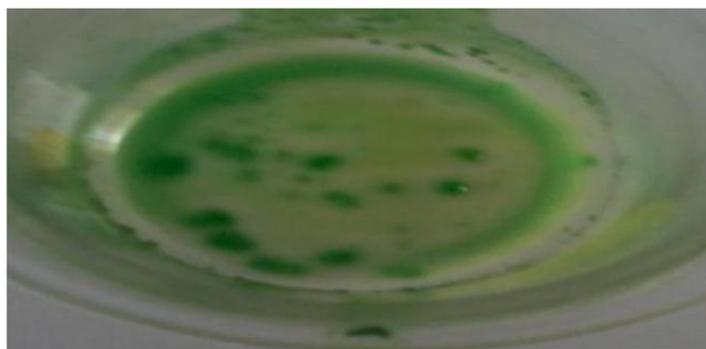


Figure 27 : formation du complexe à partir de le  $\text{CuCl}_2$

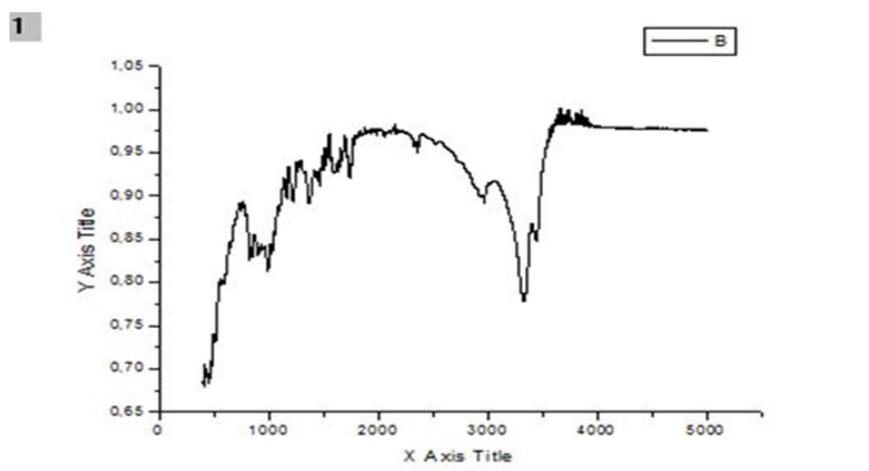
### III.7.Synthèse organique du complexe à partir du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane

Le complexe est obtenu par la réaction d'1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane avec du dichlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) de couleur verte (déshydraté), qui est préparé par la condensation simple du dichlorure de cuivre (préchauffé dans l'étuve) et l'éthanol distillé 99,5%, ce dernier est préparé par macération de l'éthanol 98% et l'oxyde de calcium (préchauffé dans l'étuve) pendant 24 heures. Puis, la distillation de ce mélange.

Le complexe ainsi obtenu est un solide de couleur verte qui laisse supposer la formation de notre complexe. Le point de fusion de ce complexe formé est  $98^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ .

#### • L'analyse IR

Le spectre IR du complexe formé présente les bandes d'absorptions suivantes :



**Figure 28** : Spectre IR de complexe de 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane

- Dans ce spectre nous remarquons que la bande d'absorption la plus importante est l'apparition d'un pic situé à  $480\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la liaison Cu-N

## Conclusion

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique de la synthèse d'un nouveau complexe base de Schiff dérivés de 1, 3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane. Ce complexe peut être préparé facilement dans des conditions normales.

Ce composé est identifié et caractérisé au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles : le point de fusion et l'infrarouge.

Le 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazinane est très utilisé comme catalyseurs dans la polymérisation d'oléfines.

## Références bibliographiques

- [1] Gattermann-Wieland "Die Praxis des Organischen Chemikers", 35<sup>e</sup> édition, Walter de Gruyter & Co, 1953.
- [2] H.S.Schiff; Ann.Chim., (Paris), 1964.
- [3] Derefa. Wassila synthese de nouveau complexe de base de schiff de metaux de transition non symétrique (manganèse ou fer) contenant un résidumoléculaire électropolymérisable thèse de magister Sétif, 2011.
- [4] H.S.Schiff, Ann.Chim, Paris , 1864 .
- [5] R.Suganthi, S.S.Lakshmi, K.Geetha, A.A.Rahmuman, Journal of Pharmacy, 2011.
- [6] Fenanir Fares synthese et caracterisation de nouvelles molecules a effet therapeutique contenant des ligands (base de schiff) thèse de magister Sétif, 2009.
- [7] D.Simha, A.K.Tiwari, S.Singh, G.Shukla, P.Mishra, H.Shandra, European Journal of Medicinal Chemistry, 2008.
- [8] S.Dyagi, et Y.Degani; The chemistry of the carbone –nitrogen double band, 71 (1970)
- [9] H. Conia, Introduction à la chimie organique, inter Edition Paris, 1987.
- [10] P.Depovere, Livre aide-mémoire de chimie organique, nomenclature et réactivité, DUNOD Paris 2006.
- [11] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (1997).
- [12] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 940 (1996).
- [13] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright 2005.
- [14] Cherdoud F. MEMOIRE MASTER Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques , 2017.
- [15] T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K.Kochi; J. Chem. Soc. Chem.Com., 1185 (1983).
- [16] M.Mikuriya et A.Kawamori; Chem.Lett., 1095 (1995).
- [17] P. Rendle, M. V. Vokins, P. Davis, Experimental Chemistry (Edward Arnold)
- [18] S.Latreche, mémoire de doctorat, Synthèse Structure et Réactivité des complexestriazacyclohexane , Constantine, 2010.
- [19] Lawrance, Geoffrey A. Introduction to coordination chemistry, 2010.
- [20] Universalisencyclopedie amine -aromatique-arylamine
- [21] D. Danier, Chimie Des Pétrocycles Aromatiques, 1997.
- [22] A. R Katvitzhy, Handbook Of Heterocyclic Chemistry, 1985.
- [23] L. STELLA, Angew, Chem Int, Edm, Engl 1983
- [24] A. Gava I, Chimie Organique Partie I Et II

- [25] P. Baranger Et J Hevisalles, Bull Sac Chem, France 1957.
- [26] B. Golding And IK.Nasserddine,J.Chem. Soc Parkin Trans I, 1985
- [27] K. Kryzyszatof.IA-Bouchema, Synthesis and Conformation Of Azyclo, Ph-D, These, University Of Glasgow, UK, 1990. Pawel and Barbara Pol, J. Chem Abs1984.
- [28] A. Bouchemma, Synthesis and Conformation Of Azyclo, Ph.-D, These, University Of Glasgow,UK, 1990.
- [29] G. Seifert, Synthesis and Coordination Chemistry of Triazacyclohexanes and Orthoamides, ThesisDoctort , Berlin 1999.
- [30] S. Latreche, Synthèses et analyses conformationnelle des Triazacyclohexanes, Thèse de Magister, Oum el bouaghi, 2003.
- [31] J. Gray more, J. Am. Chem. Soc., (1932).
- [32] S. Latreche, Synthèse, Structure et Reactivite des Complexes Triazacyclohexnes ,These de Doctorat, Constantine, 2011.
- [33] J. Gray more, J. Am. Chem. Soc., (1931).
- [34] M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet , J. Am. Chem. Soc.,11,97 (1975).
- [35] P.H. Walton ; Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry Oxford UniversityPress,Oxford, (1998).
- [36] A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to OrganometallicChemistry; Oxford UniversityPress, Inc.: New York, NY, (1986).
- [37] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced InorganicChemistry, 471, 1988.
- [38] H. Schiff, Ann. Chim, 131, 1864.
- [39] s.KERFAOUIsiha Mémoire de Master. Etude Spectrale de la Complexation du Cuivre avec des ligands synthétisés. Université de Djelfa,2015.
- [40] J. C. Bünzli, Chimie de coordination, 2005, 12, 23.
- [41] A.Kahn ,Chem. Rev, 47, 1982.
- [42] A. Camut. Thèse de doctorat Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels. Université Henri Poincaré -Nancy I. (6/11/2009).
- [43] La chimie fr 2008 2013/CGV/CGU/Contact/Plan.
- [44] M.miocque, c. combet,farnoux et h.moskowitz, abrégé de chimie organique, tome 2 sérié cyclique ,Paris, 1976.
- [45] C. Gérard, extraction liquide-liquide présentation général, technique de l'ingénieur, j2763, 2

[46] D. Scalegre, Z. Otwinowski et W. Minor. Methods de Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, Academic Press 1997.

[47] E. Martinand-lurin, R. Gruber, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique, 1<sup>er</sup> édition de Boeck supérieur s.a 2012

•  
•

