

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

N°

Série.....

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Pour obtenir

Le Titre de Doctorat En-Sciences

Par

LATRECHE Saïda

**SYNTHESE, STRUCTURE ET REACTIVITE DES
COMPLEXES TRIAZACYCLOHEXANES**

Soutenue le .../.../ 2010 devant la Commission d'Examen :

Mr. S.E. BOUAOUD

Professeur à l'Université Mentouri, Constantine

Président

Mr. A. MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri, Constantine

Rapporteur

Mr. F. SCHAPER

Professeur à l'Université de Montréal, Canada

Examineur

Mr. A. GOUASMIA

Professeur à l'Université Larbi Tebessi, Tébessa

Examineur

Mr. A. BOUCHEMMA

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi, Oum-El-Bouaghi.

Examineur

Mr. C. BOUDAREN

Professeur à l'Université Mentouri, Constantine

Examineur

AVANT PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire du Professeur F. Schaper, Département de Chimie de l'Université Montréal (Canada) et Laboratoire du Professeur R.D. KOHN, Department of Chemistry, University of Bath, United Kingdom. Sous la direction du Professeur **A. Mousser**, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de reconnaissance pour son aide constante et efficace, ainsi que pour la correction de ce manuscrit et sa grande disponibilité durant ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **F. Schaper** Professeur, l'Université de Montréal (Canada) qui a bien voulu m'accueillir dans son équipe. Pour ses très précieux conseils et ses encouragements tout la durée de la bourse. La formation du Cristallographie et l'expérience dont il su me faire bénéficier.

Monsieur le Professeur **R. D. Köhn**, Department of Chemistry, University of Bath, United Kingdom, a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire. Je le remercie sincèrement pour la réalisation des études théoriques DFT, pour son aide précieuse.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **S. Boudaoud**, Professeur à l'Université de Mentouri de Constantine, en acceptant la présidence de ce jury. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Recteur, Monsieur **A. Gouasmia**, Professeur a l'université de Larbi Tebessi de Tébessa, pour l'intérêt qu'il a porte à ce travail en acceptant de participer au jury. Pour son aide, Il a créé les conditions nécessaires pour que mes travaux se réalisent au Canada.

Je remercie également Monsieur **A. Bouchemma**, Professeur a l'université de Larbi Ben M'Hidi de Oum-El-Bouaghi, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury. J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **C. Boudaren**, Professeur à l'Université de Mentouri de Constantine pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciement vont aussi a toutes qui m'ont aidée au cours de ces recherches et plus particulièrement Madame. **G. Köhn**, Department of Chemistry, University of Bath, United Kingdom, pour l'enregistrement de quelque cristaux. Madame **F. Belange** pour son aide précieuse, Madame **Elena** pour les analyses élémentaires, pour les deux équipes d'RMN des deux universités Montréal et Bath.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	I
LISTE DES FIGURE	II
LISTE DES SCHEMAS.....	IV
PRINCIPALES ABREVIATIONS.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
COMPOSES SYNTHETISENT	VII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

PARTIE I

LES LIGANDS 1,3,5-TRIS (SUBSTITUES)-1,3,5- TRIAZACYCLOHEXANES

➤ CHAPITRE 1 : LES COMPOSES TRIAZACYCLOHEXANES

SYMETRIQUES

- I.I- Préparation des composés triazacyclohexanes.....4
- I.II- La conformation des composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5-
triazacyclohexanes.....5
- I.III- La conformation des composés 1,3,5-trisaryl-1,3,5-
triazacyclohexanes.....10

➤ **CHAPITRE 2 : LES COMPOSES TRIAZACYCLOHEXANES
SYMÉTRIQUES**

- Introduction
- I.II.1- Les ligands Asymétriques (Alkyl/Aryl
triazacyclohexanes.....12
- I.II.2- ligands Asymétriques (Alkyl/Aryl)
Triazacyclohexanes26
- Conclusion.....31

PARTIE II

LES COMPLEXES DES LIGANDS

TRIAZACYCLOHEXANES

➤ **INTRODUCTION.....32**

➤ **CHAPITRE 1 : LES COMPLEXES DU CHROME(III)**

TRIAZACYCLOHEXANES SYMÉTRIQUES

- Introduction.....4
3
- II.I.1 Préparation du
 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$44

- II.I.2 Préparation des complexes
 $R_3TACCrCl_3$45
- II.I.3 Les complexes des
 $Ar_3TACCrCl_3$47
- II.I.4 Les complexes de Cr(III) triazacyclohexanes
 asymétrique.....49
- Conclusion.....5
 5

➤ **CHAPITRE 2 : LES COMPLEXES DU CUIVRE (I)**

TRIAZACYCLOHEXANES

- Introduction.....5
 6
- II.II.1 Les complexes des
 $Ar_3TACCu(I)$57
- II.II. 2 Les complexes du Cu(I) triazacyclohexanes
 asymétriques.....6
 0
- Conclusion.....6
 2

➤ **CHAPITRE 3 : LES COMPLEXES DU NICKEL (II)**

TRIAZACYCLOHEXANES

- II.III.1 Les complexes du Ni(II) triazacyclohexane
 symétriques.....63

- II.III.2 les Complexes du Ni(II) triazacyclohexanes
asymétriques.....64
 - II. III.2.a Les complexes
[R(FPh)₂TACNi(MeCN)₃]⁺².....64
 - II. III.2.b Les complexes
[R'R₂TACNi(MeCN)₃]⁺².....67
- **CONCLUSION.....70**

PARTIE III.

PARTIE EXPERIMENTALE

- **III.1 Techniques et méthodes d'analyse.....72**
 - III.1 .1 Techniques utilisées
 - III.1.2 Méthodes d'analyses
 - III.1. 2.a Résonance magnétique
nucléaire.....72
 - III.1. 2.b Analyses
élémentaires.....72
 - III.1. 2.c Analyses
théoriques.....73
 - III.1.2. d Analyses structurales aux rayons-
X.....73

➤ **CHAPITRE 1 : SYNTHESSES DES LIGANDS**

TRIAZACYCLOHEXANES

- III. I LIGANDS
 SYMETRIQUES.....74
 - III.I.1 Ligands symétriques
 (Ar_3TAC).....74
 - III.I.2 Ligands symétriques
 (R_3TAC).....78
- III. II LIGANDS
 ASYMETRIQUES.....81
 - III.II.1 Ligands asymétriques (mélange
 alkyle/aryle).....81
 - III.II.2 Ligands asymétriques (mélange
 alkyle/alkyle).....98

➤ **CHAPITRE 2 SYNTHESSES DES COMPLEXES DES LIGANDS**

TRIAZACYCLOHEXANES

- III.II.1 SYNTHESSES DES COMPLEXES DU CHROME (III)
 TRIAZACYCLOHEXANES.
 - III.II.1.a Préparation des
 métaux.....109
 - III.II.1.b Préparation des complexes
 $\text{Ar}_3\text{TACCrCl}_3$110
 - III.II.1.c Préparation des complexes
 $\text{RAr}_2\text{TACCrCl}_3$111
- III.II.2 SYNTHESSES DES COMPLEXES DU CUIVRE (I)
 TRIAZACYCLOHEXANES.
 - III.II.2.a Préparation des complexes Ar_3TAC
 Cu(I)115

- III.II.2.b Préparation des complexes $R'R_2TAC$ Cu(I).....	116
• III.II.3 SYNTHÈSES DES COMPLEXES DU NICKEL (II) TRIAZACYCLOHEXANES.	
- III.II.3.a Préparation des complexes Ar_3TAC Ni(II) et R_3TAC Ni(II).....	118
- III.II.3.b Préparation des complexes $RAr_2TACNi(II)$	120
- III.II.3.c Préparation des complexes $R'R_2TACNi(II)$	122
• III.III DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	125
➤ CONCLUSION GÉNÉRALE	132
➤ Référence.....	134
➤ Annexe.....	139

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Forme cyclique des composés 1,3,5-Trialkyl -1,3,5-triazacyclohexanes.....	4
Figure 2 : Effet stérique (hindrance) dans la conformation eea du ^t Bu ₃ TAC.....	9
Figure 3 : Conformation du Cy ₃ TAC et du Bn ₃ TAC.....	9
Figure 4 : Recouvrement maximum entre les substituants et les doublets libres.....	10
Figure 5 : Angle entre le plan H ₂ C-N-CH ₂ et l'aryle.....	11
Figure 6 : Structure du composé 16, avec ellipsoïdes de déplacements à 50% de probabilité. (sont établies. Les atomes d'hydrogène et le désordre du C23 sont éliminés).....	19
Figure 7 : Structure du composé 13, avec ellipsoïdes de déplacements à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ne sont représentés pour la clarté de la vue).....	19
Figure 8: Structure moléculaire du composé 14. Les ellipsoïdes de déplacements sont établies à probabilité 50%.....	20
Figure 9 : Structure moléculaire du composé 15. Ellipsoïdes de déplacement sont établies à probabilité 50%.....	20
Figure 10 : Interactions C-H... π et H...F dans le composé 13.....	23
Figure 11 : Interactions C-H... π du composé (iPr)(<i>o</i> -FPh) ₂ TAC 14.....	23
Figure 12 : Interactions C-H... F du composé (iPr)(<i>p</i> -FPh) ₂ TAC 16.....	24
Figure 13: Le composé Pr(2,5-FBn) ₂ TAC 31.....	28
Figure 14: Le composé Et(2-FBn) ₂ TAC 33.....	28
Figure 15 : Les composés Pr ₂ (Bn) ₁ TAC 34a et Pr(Bn) ₂ TAC 34b.....	29
Figure 16 : Le composé Pr(PrPh) ₂ TAC 35.....	29
Figure 17 : Les composés Pr ₂ (EtPh)TAC 36a et Pr(EtPh) ₂ TAC 36b.....	30
Figure 18: Les complexes des triazacyclohexanes dans la coordination $k^1 Zn(Me)_2(k^1-Me_3TAC)_2$ et $Cd(Me)_2(k^1-Me_3TAC)_2$	33
Figure 19: Clusters de cuivre comportant triazacyclohexanes en coordination k^1	34

Figure 20: Les complexes des triazacyclohexanes dans la coordination k^2 $\text{Et}_3\text{TACCuCl}_2$ et $[\text{Me}_3\text{TACCu}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	34
Figure 21 : Coordination k^3 du complexe $(\text{iPr}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$	35
Figure 22 : Structures des complexes $\text{R}_3\text{TACTi}(\text{Cl})_2=\text{NR}'$	36
Figure 23: Structures des complexes: $\text{Me}_3\text{TACM}(\text{Br})_3$ et $\text{Me}_3\text{TACNM}(\text{Cl})_3$	38
Figure 24: Les directions des doublets libres dans les complexes de R_3TAC et R_3TACN	38
Figure 25: Les complexes $\text{R}_3\text{TACCr}(\text{CO})_3$, $\text{R}_3\text{TACMo}(\text{CO})_3$ et $\text{R}_3\text{TACW}(\text{CO})_3$	39
Figure 26: Les complexes $\text{R}_3\text{TACCrCl}_3$	41
Figure 27 : Spectre RX poudre du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ synthétisé et des autres dans la littérature.....	44
Figure 28 : Structure cristallographique du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$	45
Figure 29 : Recouvrement observé entre les doublets libres et les π orbitales des phényles dans les triazacyclohexane.....	48
Figure 30 : Les complexes asymétriques $\text{R}(\text{FPh})_2\text{TACCrCl}_3$	51
Figure 31: Structure calculée par DFT du complexe $\text{iPr}(\text{p-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ 43.	52
Figure 32 : Structure cristallographique du complexe $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ 44, claire ont. Les Ellipsoïdes sont établis à probabilité 50%.....	53
Figure 33 : Symétrie C_3 du $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ 44.....	54
Figure 34 : Intramoléculaire $\text{Cl}\cdots\text{H}$, liaisons hydrogènes du $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ 44...55	
Figure 35 : Le complexe $[(\text{o-FPh})_3\text{TACCu}(\text{PPh}_3)] \text{BF}_4$ 46.....	58
Figure 36 : Structure cristallographique du complexe $[\text{CuCH}(\text{p-MePh-N})_2]_2$ 47. Les Ellipsoïdes sont établis à probabilité 50%.....	59

Figure 37 : Spectre RMN ^1H du ligand libre $\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TAC}$ 28a dans la région 0-4 ppm.....	61
Figure 38 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ 48 dans la région 0-4ppm.....	61
Figure 39 : Spectre RMN ^{31}P du complexe $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ 49.....	62
Figure 40 : Complexe $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ 49.....	62
Figure 41 : Spectre RMN ^1H du complexe 55 dans les différentes régions.....	66
Figure 42 : Spectre RMN ^1H du complexe 58.....	68
Figure 43 : Les complexes $[\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ et $[\text{Pr}(\text{PhEt})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$	69

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Synthèse des triazacyclohexanes.....	1
Schéma 2 : Géométrie de coordination des triazacyclohexane.....	2
Schéma 3 : Angles dans les complexes triazacyclohexanes.....	2
Schéma 4 : Décomposition de R_3TAC dans le milieu acide.....	5
Schéma 5 : Différentes conformations de cyclohexanes.....	5
Schéma 6 : Interactions entre doublets libres et substituants axiaux pour R_3TAC	6
Schéma 7 : L'équilibre entre les conformations des substituants du cyclohexane.....	6
Schéma 8 : Variation des protons dans Me_3TAC en fonction de	8
Schéma 9: Réaction d'amine primaire et d'aniline (1:1) avec le formaldéhyde.....	12
Schéma 10: Réaction d'amine primaire et d'aniline (2:1) avec le formaldéhyde.....	13
Schéma 11 : Préparation des ligands $\text{R}_1\text{Ar}_2\text{TAC}$	13
Schéma 12: Estimation des constantes d'équilibre pour des triazacyclohexanes	15
Schéma 13: Caractéristique des signaux RMN des groupes terminaux intermédiaires.....	16

Schéma 14: Proposition d'un mécanisme pour l'échange des cycles ouverts intermédiaires.	18
Schéma 15: Préparation du Pr(4-FPh) ₂ TAC 17c et Pr(2,4-F ₂ Ph) ₂ TAC 18c.....	25
Schéma 16 : Préparation de R ₃ TAC, R ₂ (<i>o</i> -FPh)TAC, R(<i>o</i> -FPh) ₂ TAC.....	25
Schéma 17 : Préparation des composés Oct ₃ TAC, Oct ₂ ArTAC et OctAr ₂ TAC.....	26
Schéma 18 : Réaction de deux alkylamine différentes dans un rapport (1:1).....	27
Schéma 19 : Réaction de deux alkylamines différents dans un rapport (2:1).....	27
Schéma 20 : Formation du complexe R ₃ TACCr(CH ₂ Ph ₃).....	42
Schéma 21: Géométrie octaédrique du Cr(III).....	43
Schéma 22 : Préparation du CrCl ₃ (THF) ₃	44
Schéma 23: Préparation des complexes R ₃ TACCrCl ₃	45
Schéma 24: Décomposition des réactions des complexes Ar ₃ TACCr(III).....	48
Schéma 25: Préparation des complexes R(<i>o</i> -FPh) ₂ TACCrCl ₃	49
Schéma 26: Préparation des complexes R(<i>p</i> -FPh) ₂ TACCrCl ₃	50
Schéma 27 : Synthèses des [R ₃ TACCu(L)]X, L = CH ₃ CN, PPh ₃ , THF ; X = BF ₄ , PF ₆	57
Schéma 29 : Préparation du complexe 48.....	60
Schéma 30 : Préparation des complexes 50 et 51.....	63
Schéma 31 : Préparation du complexe 54.....	63
Schéma 32 : Préparation des complexes 55, 56 et 57.....	65
Schéma 33 : Préparation du complexe 58.....	67

PRINCIPALES ABREVIATIONS

TAC : triazacyclohexane

TACN : triazacyclononane
Ar : Aryle
R : Alkyle
R₃TAC : 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane
Ar₃TAC : 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexane
Pr: propyle
iPr: isopropyle
Me : Méthyle
Ph : phényle
Bn : Benzyle
DCM : Dichlorométhane
Et₃N : Triéthylamine
n-Bu : Butyle
OMe : Méthoxy
Cy: cyclohexane
CyHEt : 2-(1-Cyclohexenyl)-éthylamine
Act : Aminooctane
Phbu : Phenyl-1-butyle
PhPr : phenylpropyle
PhEt: phenylethyle
EtBu : 2-Ethylbutyle
Me₂Ph : 2,6-diméthylphényle
RMN Résonance Magnétique Nucléaire.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Signaux RMN de tous les composés étudiés.....	17
Tableau 2 : Comparaison des paramètres structuraux des composés 13-16 TAC et leurs analogues.....	22

Tableau 3 : Sélection des longueurs, des liaisons et les angles du complexe 44.....	54
Tableau 4: Déplacements chimiques des complexes 55, 56 et 57.....	66
Tableau 5 : Signaux RMN des composés Bu_3TAC ; $Bu_2(p-FPh)_1TAC$; $Bu(p-FPh)_2TAC$	86
Tableau 6 : Signaux RMN des composés : Oct_3TAC ; $Oct_2(2-FPh)_1TAC$; $Oct(2-FPh)_2TAC$	89
Tableau 7 : Signaux RMN des composés : Oct_3TAC ; $Oct_2(4-FPh)_1TAC$; $Oct(4-FPh)_2TAC$.	90
Tableau 8 : Signaux RMN des composés : Oct_3TAC ; $Oct_2(2,4-F_2Ph)_1TAC$; $Oct(2,4-F_2Ph)_2TAC$	91
Tableau 9: Signaux RMN des composés : $(CyHEt)_3TAC$; $(CyHEt)_2(2-FPh)_1TAC$; $(CyHEt)(2-FPh)_2TAC$	92
Tableau 10: Signaux RMN des composés : $(PhBu)_3TA$; $(PhBu)_2(p-FPh)_1TAC$; $(PhBu)(p-FPh)_2TAC$	94
Tableau 11: Signaux RMN des composés : $(EtBu)_3TAC$; $(EtBu)_2(o-FPh)_1TAC$; $(EtBu)(2-FPh)_2TAC$	95
5Tableau 12: Les signaux RMN des composés : $Et_2(2,6-Me_2Ph)_1TAC$; $Et(2,6-Me_2Ph)_2TAC$	96
Tableau 13: Signaux RMN des composés : $(Pr)_3TAC$; $Pr_2(2,6-Me_2Ph)_1TAC$; $Pr(2,6-Me_2Ph)_2TAC$	98
Tableau 14: Signaux RMN des composés : $Pr_2(p-FBn)_1TAC$; $Pr(p-FBn)_2TAC$; $(p-FBn)_2TAC$	99
Tableau 15: Signaux RMN des composés : $Pr_2(2-FBn)_1TAC$; $Pr(2-FBn)_2TAC$; $(2-FBn)_2TAC$	100
Tableau 16: Signaux RMN des composés : $iPr_2(4-FBn)_1TAC$; $iPr(4-FBn)_2TAC$	101
Tableau 17: Signaux RMN des composés : $iPr_2(2-FBn)_1TAC$; $iPr(2-FBn)_2TAC$	102
Tableau 18: Signaux RMN des composés : $Et_2(p-FBn)_1TAC$; $Et(p-FBn)_2TAC$; $(p-FBn)_2TAC$	104
Tableau 19: Signaux RMN des composés : $Pr_2(Bn)_1TAC$; $Pr(Bn)_2TAC$	106

Tableau 20: Signaux RMN des composés : Pr₂(PhEt)₁TAC ;
Pr(PhEt)₂TAC.....108

LES COMPOSES SYNTHETISENT

Ligands

- 1 : 1,3,5-trisphényl-1,3,5-triazacyclohexane
- 2 : 1,3,5-tris(*o*-Fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 3 : 1,3,5-tris(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 4 : 1,3,5-tris(*o*-methylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 5 : 1,3,5-tris(*p*-Methylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 6 : 1,3,5-tris(*o*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 7 : 1,3,5-tris(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane
- 8** : 1,3,5-tri*propyl*-1,3,5-triazacyclohexane
- 9 : 1,3,5-tris*propyl*-1,3,5-triazacyclohexane
- 10 : 1,3,5-triscyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane
- 11 : 1,3,5-trisbenzyl-1,3,5-triazacyclohexane
- 12 : 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazacyclohexane
- 13 : 1-Pr-3,5-bis(*o*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane
- 14 : 1-*i*Pr-3,5-bis(*o*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane,
- 15 : 1-Pr-3,5-bis(*p*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane
- 16 : 1-*i*Pr-3,5-bis(*p*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane
- 17 : 1-*Bu*-3,5-bis(*p*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane
- 18a, 18b : Pr₂(2,4-F₂Ph)₁TAC et Pr(2,4-F₂Ph)₂TAC

19a, 19b: Oct₂(2-FPh)₁TAC et Oct(2-FPh)₂TAC

20a,20b : Oct₂(4-FPh)₁TAC et Oct(4-FPh)₂TAC

21a,21b: Oct₂(2,4-F₂Ph)₁TAC et Oct(2,4-F₂Ph)₂TAC

22a,22b,22c : (CyHEt)₃TAC, (CyHEt)₂(2-FPh)₁TAC et (CyHEt)(2-FPh)₂TAC

23a,23b : (PhBu)₂(4-FPh)₁TAC et (PhBu)(4-FPh)₂TAC

24a,24b : (EtBu)₂(2-FPh)₁TAC et (EtBu)(2-FPh)₂TAC

25a,25b : Et₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC et Et(2,6-Me₂Ph)₂TAC

26a,26b : Pr₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC et Pr(2,6-Me₂Ph)₂TAC

27a,27b,27c : Pr₂(4-FBn)₁TAC, Pr(4-FBn)₂TAC et (4-FBn)₃TAC

28a,28b,28c Pr₂(2-FBn)₁TAC, Pr(2-FBn)₂TAC et (2-FBn)₃TAC

29a, 29b : *i*Pr₂(4-FBn)₁TAC, *i*Pr(4-FBn)₂TAC

30a,30b : *i*Pr₂(2-FBn)₁TAC, *i*Pr(2-FBn)₂TAC

31 : Pr(2,5-FBn)₂TAC

32a, 32b : Et₂(4-FBn)₁TAC, Et(4-FBn)₂TAC

33a : Et(2-FBn)₂TAC

34a,34b : Pr₂(Bn)₁TAC, Pr(Bn)₂TAC

35 : Pr(PhPr)₂TAC

36a,36b : Pr₂(PhEt)₁TAC, Pr(PhEt)₂TAC

complexes du chrome (III) triazacyclohexanes

37 : CrCl₃

38 : CrCl₃(THF)₃

39 : (*o*-FPh)₃TACCrCl₃

40: Pr(*o*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃

41 : *i*Pr(*o*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃

42 : Pr(*p*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃

43: *i*Pr(*p*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃

44,45 : (CyHEth)₃TACCrCl₃ et (CyHEth)₂(*o*-Fph)TACCrCl₃

Complexes du cuivre (I) triazacyclohexanes

46 : [((*o*-FPh)₃TACCu(PPh)₃)BF₄]₂

47 : [CuCH(*p*-MePh-N)₂]₂

48 : [Pr₂(*o*-FBn)TACCu(PPh)₃]BF₄

49 : [Pr(PhPr)₂TACCu(PPh)₃]BF₄

Complexes du nickel (II) triazacyclohexanes

50 : [(*o*-FPh)₃TACNi(MeCN)₃]

51 : [(*p*-FPh)₃TACNi(MeCN)₃](PF₆)₃

54: [Pr₃TACNi(MeCN)₃] (BF₄)₂

55 : [*i*Pr(*p*-FPh)₂TACNi(MeCN)₃] (BF₄)₂

56 : [*i*Pr(*o*-FPh)₂TACNi(MeCN)₃](BF₄)₂

57 : [Pr(*p*-FPh)₂TACNi(MeCN)₃] (PF₆)₃

58 : [Pr₂(*p*-FBn)TACNi(MeCN)₃] (BF₄)₂

59 : [Pr(Bn)₂TACNi(MeCN)₃] (BF₄)₂

60 : [Pr(PhEt)₂TACNi(MeCN)₃] (BF₄)₂

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les composés azotes hétérocycliques représentent une classe importante de ligands dans la chimie de coordination des métaux de transition [1-2]. En particulier les ligands triazacyclohexanes ont suscité depuis certaines années un immense intérêt aussi bien en chimie organique qu'en chimie de coordination (organométallique) [3-5]. Les ligands triazacyclohexanes ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amines primaires et de formaldéhyde (schéma 1) [6-9].

Schéma 1 : Synthèse des triazacyclohexanes.

Les triazacyclohexanes adoptent une conformation chaise, avec une orientation di-équatoriale axiale (eea) des substituants alkyles (R_3TAC) [10-11] et une orientation équatoriale di-axiale (eaa) pour les substituants aryles (Ar_3TAC) [12].

Les triazacyclohexanes jouent un rôle de ligands mono-, bi- ou tri dentâtes. Les doublets libres portés par les atomes d'azote ne peuvent pas être dirigés vers le métal en raison du caractère rigide du cycle triazacyclohexane et cela provoque une liaison courbée du N-métal (schémas 2) [13-14].

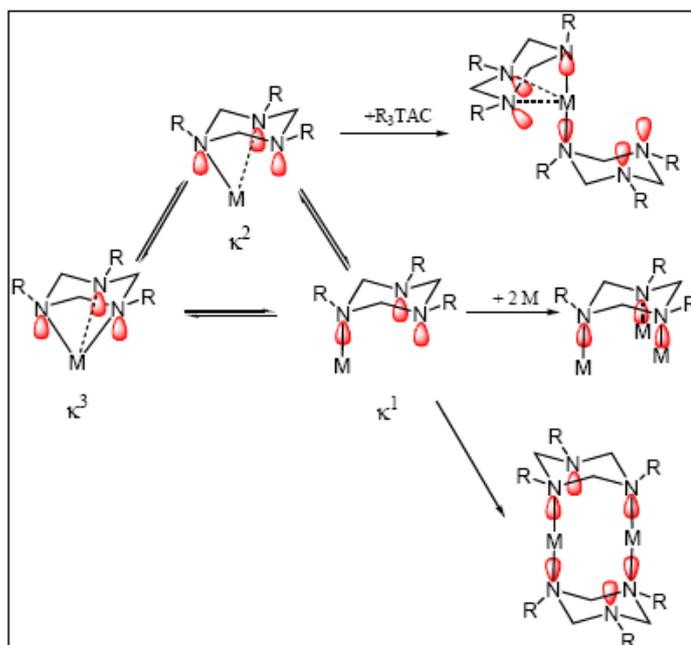


Schéma 2 : Géométrie de coordination des triazacyclohexanes.

Les angles de coordination N-M-N dans ces complexes, autour de 60° , sont plus faibles que les angles de la géométrie octaédrique idéale de 90° . L'addition d'un métal qui forme un angle M-N-R de 130° réduit les effets stériques des radicaux des atomes d'azote (Schéma 3) [15].

Schéma 3 : Angles remarquables dans les complexes triazacyclohexanes.

Les complexes des triazacyclohexanes trouvent une grande application dans la catalyse de polymérisation et trimérisation des oléfines [16]. Les complexes triazacyclohexanes sont jusqu'à présent limités aux ligands triazacyclohexanes portant trois substituants aliphatiques (R_3TAC).

Dans ce contexte, où la chimie de coordination des ligands triazacyclohexanes est en grande effervescence, nous avons orienté notre travail sur la coordination des ligands triazacyclohexanes à différents substitutions asymétriques, (Alkyles-Aryles).

Le travail de cette thèse est donc, relatif à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques et à l'étude de leur coordination avec les métaux de transition de la première série : Cr(III), Cu(I), et Ni(II).

Le mémoire comprend trois parties :

- La première partie est consacrée à la caractérisation spectroscopique et structurale de nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques, ainsi qu'à l'étude théorique d'un ligand triazacyclohexane modèle.
- La deuxième partie traite la coordination des ligands triazacyclohexanes symétriques et asymétriques avec chacun des trois métaux : Cr(III), Cu(I) et Ni(II).
- La troisième partie rassemble nos modes expérimentaux des ligands et des complexes synthétisés.

PARTIE I

LIGANDS TRIAZACYCLOHEXANES

CHAPITRE 1

LES COMPOSES TRIAZACYCLOHEXANES SYMETRIQUES

I.I- Préparation des composés triazacyclohexanes

C'est à la fin du 19^{ème} siècle que 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 [6] et Henry [7-8]. Les composés obtenus à partir de cette réaction de condensation ont été également étudiés et caractérisés par Brocher et Cambier [9]. Les structures des 1,3,5-trialkylhexahydro-sym-triazines ou 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes ont été déterminées par Graymone [17-22]. Ce dernier a montré que la molécule adopte une structure cyclique sans équilibre avec l'alkylmethylèneimine (Figure 1).

Figure 1 : Forme cyclique des composés 1,3,5-Trialkyl -1,3,5-triazacyclohexane.

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 [19].
2. Addition d'un formaldéhyde à une solution d'amine primaire dans l'alcool [23].
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 neutres ou basiques mais ils se décomposent assez facilement en milieu acide. En milieu acide, la structure cyclique de triazacyclohexane (R_3TAC) est en équilibre avec son alkylméthylèneimine lequel réagit avec l'eau pour libérer l'amine primaire et le formaldéhyde (Schéma 4) [18].

Schéma 4 : Décomposition de R_3TAC dans le milieu acide.

I.II- Conformation des composés 1,3,5-trialkyl-1,3,5- triazacyclohexanes

La conformation des triazacyclohexanes peut être considérée comme étant semblable aux cyclohexanes. Les deux peuvent adopter des conformations : bateau, torsion ou chaise, (Schéma 5). Dans le cas de cyclohexane, la conformation chaise est la plus stable car elle à des angles de torsion forte. La conformation chaise est de 5,5 Kcal/mol plus stable que la conformation twist laquelle est de 0,9 kcal/mol est plus stable que la conformation bateau [24]. Dans la conformation bateau on trouve une forte torsion et en plus une répulsion van der Waals entre les atomes d'hydrogène. La conformation twist à un angle de torsion réduite. En raison de la déstabilisation des forces dans les conformations bateau et twist, la conformation chaise constitue 99,9% du mélange d'isomère dans le cyclohexane et le triazacyclohexane [25].

Schéma 5 : Différentes conformations de cyclohexane.

Dans la conformation chaise l'effet stérique force les interactions axiales, dans le cas de cyclohexane les interactions seront soit substituant-substituant soit substituant-proton ou proton-proton. Pour le triazacyclohexane, ces interactions sont illustrées entre des doublets libres au lieu des protons (Schéma 6). Ce changement a un effet dramatique sur les préférences géométriques entre les cyclohexanes et les triazacyclohexanes [25].

Schéma 6 : Interactions entre doublets libres et substituants axiaux pour R_3TAC .

Les composés triazacyclohexanes et cyclohexanes peuvent subir des inversions d'un cycle chaise à un autre cycle, les groupes qui ont été mis dans une position équatoriale peuvent être dans une autre position axiale. Les atomes d'azote dans les triazacyclohexanes peuvent également subir une inversion d'azote; ce processus est plus facile à se produire et il permet l'échange d'un seul substituant de position équatoriale vers une position axiale et vice-versa. Ces deux changements donnent un équilibre entre les différentes conformations, mais cet équilibre est poussé vers la plus stable géométrie (Schéma 7) [25].

Schéma 7 : Equilibre entre les conformations des substituants du cyclohexane.

Dans ce concept, les deux molécules méthylcyclohexane et 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane devraient placer les groupes méthyles dans des positions équatoriales, car ils ont une taille plus grande que celle des doublets libres ou celle des protons afin de réduire les interactions axiales. C'est en fait l'énergie du composé méthylcyclohexane est beaucoup plus levée dans la conformation axiale que dans la conformation équatoriale de 1.7 kcal/mol [26].

Les études de moment dipolaire des composés triazacyclohexanes proposent un équilibre entre la conformation d'un groupe méthyle axial et deux groupes méthyle axiales [10]. Une analyse de RMN ^1H , de même système a montré une préférence de la conformation axiale de groupe méthyle [27] ; ensuite ce résultat a été confirmé par une étude de RMN ^{13}C [28]. Il faut noter que ces deux études ont été effectuées à des fréquences d'observation faibles avec un faible rapport des signaux (signal du bruit et signal de l'échantillon). Cela signifie que tous les signaux dus à des conformations mineures n'ont pas avoir été détecté.

Les composés triazacyclohexanes dans lesquels il ya une augmentation d'effet stérique des substituants ont aussi été étudiés. Pour 1,3,5-triéthyl; 1,3,5-tri-*isopropyl*, et 1,3,5-tri-*tert*buthyl-1,3,5-triazacyclohexane, les moments dipolaires mesurés prédisent une conformation mono-axiale d'un groupe alkyl étant la plus stable [10]. Les premiers spectres RMN ^{13}C de composés Et_3TAC et $i\text{P}_3\text{TAC}$ appuient ces conclusions [28]. Une étude plus récente de la conformation de ces trois systèmes, et de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane en RMN ^1H et RMN ^{13}C , dans différents solvants, révèle des résultats surprenants [11]. Le spectre RMN ^1H de 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane dans un solvant qui n'a pas d'hydrogène comme dichlorodifluorométhane (CF_2Cl_2), montre un pic singulier des groupes méthyles et un signal singulier élargi des protons méthylènes à température de 340 K. À la température 210 K les signaux des protons méthylène montrent un spectre de type AX, avec un doublet, représentant les protons axiaux et un autre doublet pour les protons équatoriaux. À des températures inférieures à 210 K, la coalescence est plus compliquée en raison du ralentissement de l'inversion des atomes d'azote. A la température de 126 K les signaux des protons méthylènes présentent un échange lent d'un spectre de type AX pour deux protons et un spectre de type CM pour les quatre autres. Les groupes méthyles montrent deux signaux un axial et l'autre équatorial. Le spectre à une température de 126 K montre que les conformations des trois mono-axiaux sont équivalents (Schéma 8) [27].

Schéma 8 : Variation des protons dans Me₃TAC en fonction de température.

Les mêmes spectres de coalescence sont trouvés, dans des solvants qui ne font pas de liaison d'hydrogène avec l'azote (CF₂Cl₂, CH₂=CHCH₃, CH₂=CHCl), de 1,3,5-triéthyl-, 1,3,5-tri-isopropyl-, et 1,3,5-tri-terbutyl-1,3,5-triazacyclohexane. En comparaison avec le isopropylcyclohexane et le tertbutylcyclohexane qui préfèrent une conformation équatoriale de 2,2 Kcal/mol et 4,9 Kcal/mol respectivement, il est surprenant de trouver une conformation axiale préférée [10].

Les mêmes études RMN effectuées dans le dichlorofluorométhane, (CHF₂Cl) [29], les composés Me₃TAC, Et₃TAC et *i*Pr₃TAC montrent une forte préférence de la conformation monoaxiale (ae) (> 98%). Toutefois, le 1,3,5-tri-terbutyl-1,3,5-triazacyclohexane choisit la conformation tri-équatoriale (eee); cela est dû à la déstabilisation de la conformation mono-axiale à cause de l'effet stérique de t-butyl axial et du doublet libre axial (Figure 2) [29].

Figure 2 : Effet stérique dans la conformation eea du ^tBu₃TAC.

Les conformations des trois composés Cy₃TAC [30], Bn₃TAC [31], et (*p*-MePh)₃TAC ont été étudiées par les méthodes cristallographiques (Figure 3). Le composé 1,3,5-tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane adopte la conformation mono-axiale (aee), en raison de l'étroite ressemblance de la structure *i*Pr₃TAC. Mais, ce n'est pas la même conformation pour le Bn₃TAC et le (*p*-MePh)₃TAC. Le composé (*p*-MePh)₃TAC adopte la conformation mono équatoriale à l'état solide [32]. La même chose pour le composé Bn₃TAC à une température inférieure à 250 K, mais à une température plus élevée il ya un mélange désordonné entre le mono-axial et mono équatorial.

Figure 3 : Conformation du Cy₃TAC et du Bn₃TAC.

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

Une autre classe de conformation des composées 1,3,5-tris(aryl)-1,3,5-triazacyclohexanes a été presque exclusivement étudiée par les méthodes cristallographiques. Ces composés sont préparés dans le même mode opératoire, mais à partir d'aniline au lieu d'amine. Cette classe de composés est connue depuis un certain temps et a été synthétisée pour la première fois par Wellington et Tollens [6]. Dans la Banque de données structurale Cambridge il ya 33 composées des $(Ar)_3TAC$ [12], 32 de ces composés adoptent la conformation chaise et le composé 1,3,5-tris(p-nitrophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane a une conformation twist-bateau [33].

L'Analyse par rayons X du composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane montre une préférence de la conformation mono équatoriale (eaa). Les cycles phényles sont alignés perpendiculairement au plan de symétrie du cycle triazacyclohexane qui optimise un recouvrement maximum entre les orbitales π du cycle phényle et les doublets libres portés par les atomes d'azote (Figure 4) [34]. L'inconvénient à cela, est l'orientation des cycles phényles défavorise la répulsion stérique entre les hydrogènes ortho des cycles phényles équatoriales et les voisins protons méthylènes dans le cycle triazacyclohexane. Il ya aussi l'effet stérique entre ces protons ortho des groupes phényles axiales et les doublets libres axiales du cycle triazacyclohexane mais, ces interactions sont plus inférieures que celles dans le cas équatorial [34].

Figure 4 : Recouvrement maximum entre substituants et doublets libres.

Ces deux facteurs peuvent être considérés plus clairement avec l'étude structurale des composés: (ortho-FPh)₃TAC, (méta-FPh)₃TAC et (para-FPh)₃TAC [35] ; (ortho-ClPh)₃TAC et (para-ClPh)₃TAC [36]. 1,3,5-tris(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane et son homologue 1,3,5-tris(*p*-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane adoptent la conformation mono équatoriale. Le groupe halo-phényle dans l'orientation équatoriale est perpendiculaire au plan de la symétrie triazacyclohexane. Cette orientation donne un recouvrement maximum des orbitales π du cycle phényle et le doublet libre d'atome d'azote. Dans le composé (méta-FPh)₃TAC le remplacement de l'hydrogène de position méta par un fluore baisse le cycle phényle de 54.1° au plan de symétrie. Cette orientation comporte un degré significatif de recouvrement des orbitales π et des doublets libres d'azote, tout en réduisant les interactions stériques avec les protons de méthylène dans le cycle triazacyclohexane. Le composé ortho-fluorophényl a un effet stérique plus grand que le méta est orienté à 22.5° au plan de symétrie. Le composé ortho-chlorophényl a un effet stérique plus élevé que les cinq composés halogènes, il est parallèle au plan de symétrie d'un angle de 0° et dans ce cas il n'y a pas de recouvrement entre les orbitales π et les doublets libres.

Dans tous les composés aryles les atomes d'azote ont un caractère pyramidal avec un angle de 32.6-48.5° entre le plan H₂C-N-CH₂ et la liaison NC-(aryl) (Figure 5).

Figure 5 : Angle entre le plan H₂C-N-CH₂ et l'aryle.

Le remplacement d'un halogène substituant par un groupe méthoxyle a également donné les mêmes résultats. Dans le groupe méthoxyl en position ortho le cycle aryle est beaucoup plus proche de l'orientation parallèle au plan de symétrie triazacyclohexane que le para substitué, ils forment un angle de 32.8-40° et 62-63.6° respectivement. Les liaisons NC-(aryl) sont inclinées de 30.8-44.9° au plan H₂C-N-CH₂ [37].

I.II CHAPITRE 2

LES COMPOSES TRIAZACYCLOHEXANES ASYMETRIQUES.

Introduction

Les composées 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes et 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes sont des triazacyclohexanes symétriques, où tous les substituants portés par les atomes d'azote sont les mêmes, ces derniers sont largement connus depuis 1885, il ont été synthétisés à partir d'une simple réaction de condensation d'amine primaire et de formaldéhyde. Nous avons orienté notre travail sur la synthèse et la caractérisation des nouveaux ligands triazacyclohexanes à substitutions asymétriques différents.

I.II.1- Ligands Asymétriques (Alkyl/Aryl) Triazacyclohexanes

La réaction de condensation mixte d'alkylamine et de flouroaniline dans un rapport de (1:1) avec le formaldéhyde donne un produit majoritaire de $(\text{ArNH})_2\text{CH}_2$ et un solide Ar_3TAC (Schéma 9).

Schéma 9 : Réaction d'amine primaire et d'aniline (1:1) avec le formaldéhyde.

La réaction de condensation mixte de deux équivalents primaires amines et d'une équivalente aniline dans un rapport de (2 : 1) avec trois équivalents de formaldéhydes dans le toluène ou l'éthanol donne un mélange de quatre produits avec des pourcentages différents, deux composés symétriques R_3TAC et Ar_3TAC et deux composés asymétriques R_2ArTAC et $\text{R}_1\text{Ar}_2\text{TAC}$, (Schéma 10).

Ce pourcentage dépend de plusieurs facteurs qui sont:

- 1- Les conditions de travail, la température et le temps de la réaction;
- 2- La réactivité des deux amines, cette réactivité comprend à la fois la force des donateurs de doublets libres d'azote à un électrophile comme le formaldéhyde et les effets stériques communiqués par la taille et la forme du groupement alkyle attaché à cet azote;

Schéma 10 : Réaction d'amine primaire et d'aniline (2:1) avec le formaldéhyde.

Les ligands asymétriques substitués isolés des mélanges de produits obtenus par des réactions d'un mélange de deux amines primaire et de fluoroaniline d'équimolaire (2:1) avec un équivalent de formaldéhyde par un équivalent du groupe NH_2 donnent un rendement > 50% (**13 et 16** dans le Schéma 11). Lorsque la quantité de formaldéhyde est limitée au montant requis, pour le produit désiré, (environ 0,5 eq par groupe NH_2) le rendement pourrait être porté à 73 et 91% pour **14 et 16**, respectivement.

Schéma 11 : Préparation des ligands $\text{R}_1\text{Ar}_2\text{TAC}$.

Les composés $\text{R}_1\text{Ar}_2\text{TAC}$ cristallisés à partir du mélange réactionnel soit au cours de la réaction soit dans une solution d'hexane refroidi. Le ortho et para-fluoro-anilines étaient

employés à cause de leur sensibilité et leur résolution de RMN-¹⁹F pour analyser les mélanges de produits.

Le rendement élevé pour **13-16** à partir de mélanges de la réaction de fluoroaniline et des amines primaires dans des rapports différents (1:2 au lieu de 2:1) est surprenant étant donné que les mélanges de deux amines différentes doivent donner des mélanges à peu près statistiques des TAC asymétriques substitués [38-41]. C'est pourquoi, nous avons étudié la formation de *i*PrAr₂TAC **16** plus en détail.

De la même manière, on a isolé le composé **16** (> 95% pur), il a réagir avec 1.4 équivalent de *p*-fluoroaniline en quelques heures pour atteindre l'équilibre dans deux jours, contenant Ar₃TAC, *i*Pr₁Ar₂TAC et *i*Pr₂ArTAC dans un rapport de 1:33:8 ainsi que l'isopropylamine libre, l'aniline et des produits secondaires/intermédiaires. Le mélange de triazacyclohexanes devient plus riche en isopropyl par l'addition d'aniline (les fragments d'aniline restants sont trouvés dans les produits secondaires) qui agit donc, avant tout, comme un catalyseur pour atteindre la composition d'équilibre.

Les concentrations d'équilibre final permettent une détermination approximative de constantes d'équilibre pour les différents triazacyclohexanes possibles mélangés dans CDCl₃ comme le montre le schéma 12.

Schéma 12 : Estimation des constantes d'équilibre pour des triazacyclohexanes différemment substitués.

Le composé **16** (ou plus généralement l'aniline par rapport à l'isopropylamine) n'est pas favorisé par la thermodynamique dans cette série. En effet, les spectres RMN de réaction directement dans une solution l'EtOH / l'eau dans la proportion de ArNH₂: *i*PrNH₂: CH₂O de 1:2:2 a montré l'existence de quatre composés Ar₃TAC, Ar₂*i*PrTAC **16**, Ar*i*Pr₂TAC et *i*Pr₃TAC (Ar = *p*-fluoroaniline) dans un rapport de 0:3:34:24, avec des autres amines en excès, d'aniline et certains produits, bien que le composé final ne commence à se cristalliser, à partir de la solution. Cela correspond à des constantes d'équilibre similaires de K₁ = 1,0 et K₂ = 0,1 dans l'éthanol/eau.

La cristallisation de la solution de réaction et l'élimination sous vide des excès d'isopropylamine, déplacent l'équilibre vers **16** afin d'aboutir à un produit hautement enrichi en **16** avec un rendement élevé. Une fois que l'aniline libre est utilisée en place ou enlevée (évacuée), les solutions de **16** dans CDCl₃ sont stables.

Au cours des expériences, autour de **16**, des signaux supplémentaires sont observés pour les groupes de fin de cycle ouvert (des intermédiaires ou des produits secondaires, en particulier les terminaux imine et des groupes amines secondaires) montrés dans le schéma 13. Les espèces imines montrent de deux doublets autour 7 ppm et des signaux très décalés pour le RMN ^{13}C et RMN ^{15}N . Une série d'expériences de corrélation HMQC montre le lien entre ces signaux à un groupe isopropyle et un groupe méthylène. Les signaux RMN restants de ces intermédiaires sont probablement similaires aux signaux dominants TAC et n'ont pas pu être identifiés. En plus, d'autres produits secondaires majeurs ont été trouvés, pour la plupart de $(\text{ArNH})_2\text{CH}_2$ et de petites quantités de $\text{ArNHCH}_2\text{NH}i\text{Pr}$.

Schéma 13 : Caractéristique des signaux RMN (^1H , ^{13}C et ^{19}F) des groupes terminaux en cycles ouverts intermédiaires.

Les signaux RMN (Tableau 1) Ont confirmé que le composé **16** est le produit principal de la réaction directe du formaldéhyde avec deux équivalents de isopropylamine et un équivalent de *p*-fluoroaniline.

Les signaux d'RMN de tous les composés dans CDCl ₃ à 500MHz							
	ArNH ₂	Ar ₃ TAC	Ar ₂ <i>i</i> PrTAC	Ar <i>i</i> Pr ₂ TAC	<i>i</i> Pr ₃ TAC	<i>i</i> PrNH ₂	(ArNH) ₂ C H ₂
¹ H: Ar	6.87m (2H) 6.6m (2H)	6.9-7.0m (12H)	6.9-7.0m (8H)	6.9-7.0m (4H)			6.87m (4H) 6.6m (4H)
Cycle CH ₂		4.73s (6H)	4.62s (2H) 4.27s (4H)	4.12s (4H) 3.72s (2H)	3.5br (6H)		4.53s (2H)
<i>i</i> Pr			3.03m (1H) 1.11d (6H)	2.92m (2H) 1.08d (12H)	2.85m (3H) 1.07d (18H)	3.11m (1H) 1.1d (6H)	
¹⁹ F:	- 127.0m	-122.2m	-123.0m	-124.2m			-126.5m
¹³ C: Ar tous d (F)	156.3 142.3 114.8 115.7	157.9 144.9 119.9 115.9	157.7 147.7 119.7 115.6	157.2 146.4 118.9 115.5			156.3 142.4 116.1 115.7
Cycle CH ₂		70.4	70.9 (1C) 69.1 (2C)	69.1 (2C) 68.3 (1C)	68.5		56.3
<i>i</i> Pr			49.2 20.3	49.5 20.0	49.8 19.9	42.8 25.9	
¹⁵ N:	52	68	67 (2N) 62 (1N)	68 (1N) 59 (2N)	56	45	70

Tableau 1 : Signaux RMN de tous les composés étudiés.

L'acide catalytique et le RMN observés nous permettent de proposer un mécanisme pour l'échange de N-substituant triazacyclohexanes montré dans le schéma 14 pour l'aniline en premier. Une exploration DFT initiale du mécanisme proposé au niveau BP86/SVP

indique que l'ouverture d'un cycle est beaucoup plus facile, après la protonation à des obstacles de moins de 20 kcal / mol.

Schéma 14 : Proposition d'un mécanisme pour l'échange via des cycles ouverts intermédiaires.

Les cristaux du ligand **16** ont été obtenus par la diffusion lente d'hexane dans une solution du **16** dans le dichlorométhane, (Figure 6). Les cristaux des ligands **13-15** ont été obtenus par la cristallisation du ligand dans l'hexane. Les structures cristallographiques des ligands **13,14** et **15** sont représentées par les figure 7, 8, 9 respectivement.

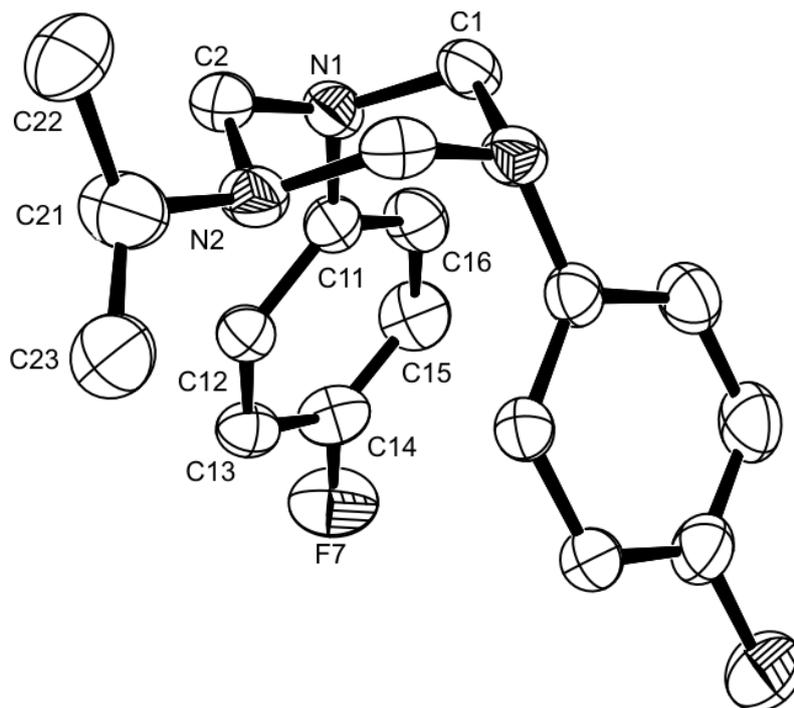


Figure 6 : Structure du composé 16, avec ellipsoïdes de déplacements à 50% de probabilité. (Les atomes d'hydrogènes et le désordre du C23 sont éliminés).

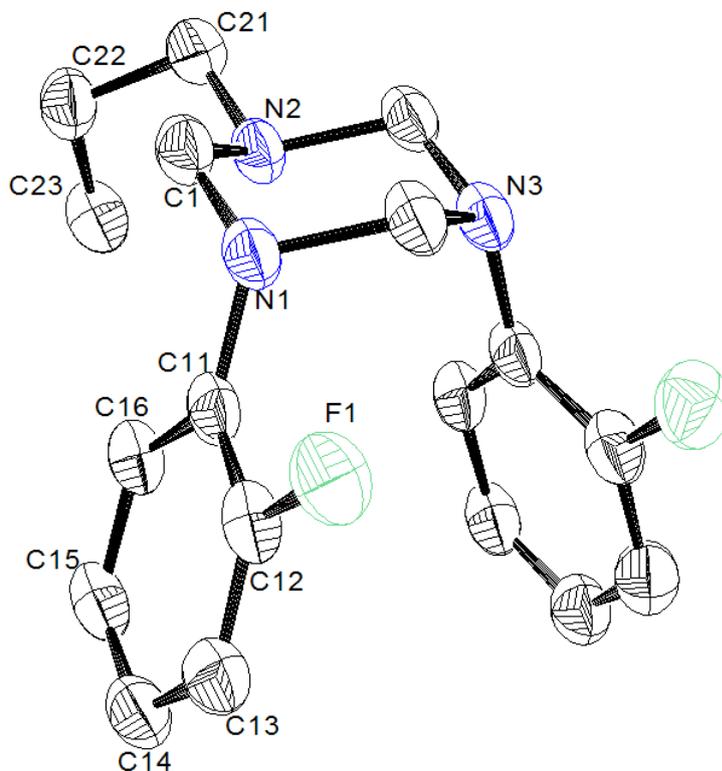


Figure 7 : Structure du composé 13, avec ellipsoïdes de déplacements à 50% de probabilité. (Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté de la vue).

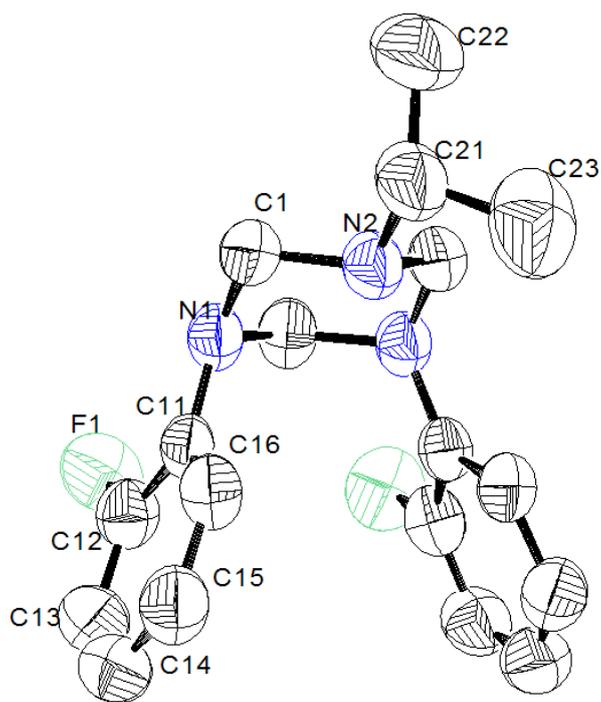


Figure 8 : Structure moléculaire du composé 14. Les ellipsoïdes de déplacements sont établies à probabilité 50%.

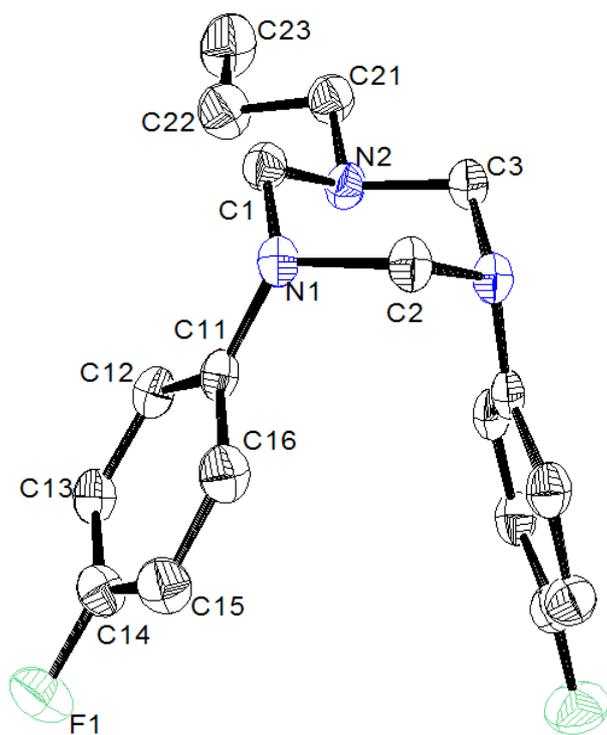


Figure 9 : La structure moléculaire du composé 15. Ellipsoïdes de déplacement sont établies à probabilité 50%. Pour une vue claire les atomes d'hydrogène ont été éliminés.

Les quatre ligands triazacyclohexanes adoptent la conformation diaxiale-équatoriale (aae), généralement observée dans la plupart des aryl-substitués et tous les mono-fluorophényl-substitués triazacyclohexane dans l'état solide [33].

Le substituant alkyle dans **13-16** occupe la position équatoriale, indiquant une forte interaction pour les substituants alkyle que pour aryle. Dans le composé **13** on trouve deux types d'interaction, des interactions de C-H... π (2.82-2.89 Å) entre les groupes CH₂ et les cycles phényles et de fortes interactions de 2.65 Å entre l'atome de fluore et le proton de cycle phényle de la molécule adjacente (Figure 10). Il existe de faibles interactions C-H... π (3.49-3.60 Å) entre les groupes CH₂ et les cycles phényles conduisant à la formation d'une chaîne parallèle à l'axe b dans le composé **14** (Figure 11). Pour le composé **16** on a observé de fortes interactions entre le proton de cycle phényle et l'atome de fluore de la molécule ci-dessous de 2.13-2.41 Å (Figure 12).

La distance C_{ipso}-C_{ipso} du phényl-substituant entre 3,22 à 3,30 Å (Tableau 2) est notamment plus courte que la distance optimale π -orbitales attendue pour un sandwich de dimère du benzène déplacé [42, 43].

Par conséquent, les cycles aromatiques sont inclinés, loin de l'autre, avec des angles entre les plans moyens de 33-44 ° et les distances C_{para}-C_{para} vers 2 Å plus longue que la distance respective des atomes de l'*ipso*-carbone. En dépit de leur conformation, les cycles restent coplanaires, avec des angles d'inclinaison inférieure à 10 ° (Tableau 2). En général, les **13-16** TAC montrent des structures identiques avec des différences insignifiantes en longueur de liaison et avec une ressemblance étroite avec les structures de leurs tris (monofluorophényl)-substitués analogues.

Comparaison des paramètres structuraux (distances en Å, angles en °) pour le 13-16 TAC et leurs analogues symétriquement substitués. ^a						
	13	14	15	16	(<i>o</i> -FPh) ₃ TAC ^b	(<i>p</i> -FPh) ₃ TAC ^b
N1-C11	1.422(3)- 1.425(3)	1.413(8)- 1.420(8)	1.421(3)- 1.422(4)	1.420(2)	1.412-1.417	1.424
N1-C2	1.437(3)- 1.478(3)	1.449(3)- 1.46(2)	1.451(4)- 1.474(3)	1.452(2)	1.443-1.479	1.442-1.476
C11-C11A	3.22	3.25	3.30	3.30	3.28	3.38
C14-C14A	4.83	5.04	5.33	5.16	6.05	5.03
Ph-Ph ^c	33	39	44	40	58	40
angle ^d	4	9	7	1	10	2
^a Numération comme le montre la Figure 7 pour le 16 TAC. ^b voir [35]. ^c Angle entre les plans moyens (C11-C16, F7) et (C11A-C16A, F7A). ^d écart moyen de C12-C16-C16A et C16-C12-C12A à partir de 90°.						

Tableau 2 : Comparaison des paramètres structuraux des composés 13-16 TAC et leurs analogues.

Un calcul DFT du composé **16** reproduit bien sa structure géométrique avec une plus grande répulsion entre les groupes aryles ($C_{ipso}-C_{ipso}$ 3.56 et $C_{para}-C_{para}$ 6.08 Å). La DFT est appelée à sous-estimer une large-gamme d'interactions de Van Der Waals et l'introduction de correction de Grimme de van der Waals [44].

Pour le calcul optimisé de DFT à une structure beaucoup plus étroite avec les groupes aryles ($C_{ipso}-C_{ipso}$ 3.16 et $C_{para}-C_{para}$ 4.52 Å) aboutit à des contacts similaires. Ainsi, une interaction d'attraction de Van Der Waals entre les groupes aryles est responsable de la stabilité des conformations observées trouvées dans les composés **13-16**.

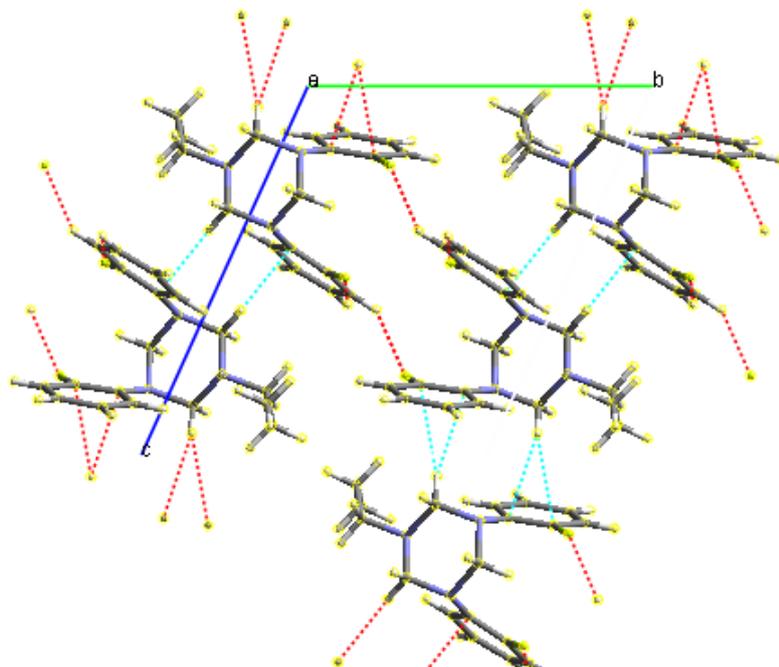


Figure 10 : Interactions C-H... π et H...F dans le composé 13.

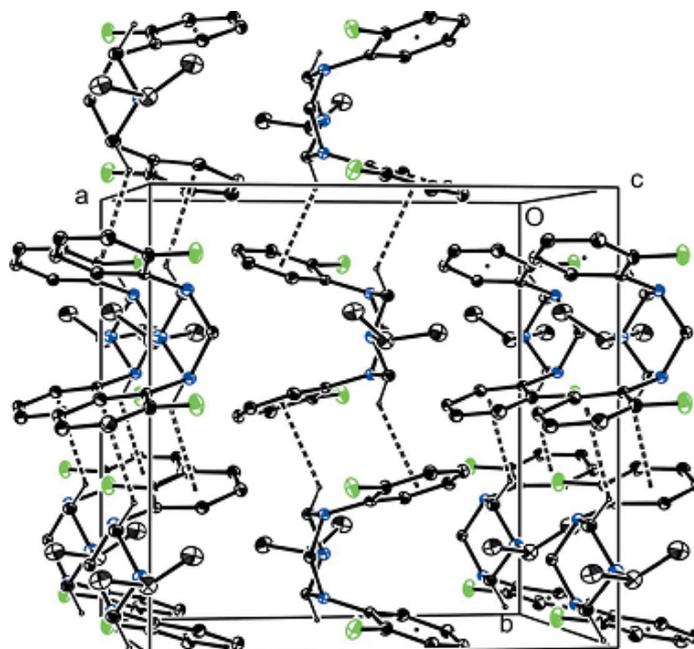


Figure 11 : Interactions C-H... π du composé $(iPr)(o-FPh)_2TAC$ 14.

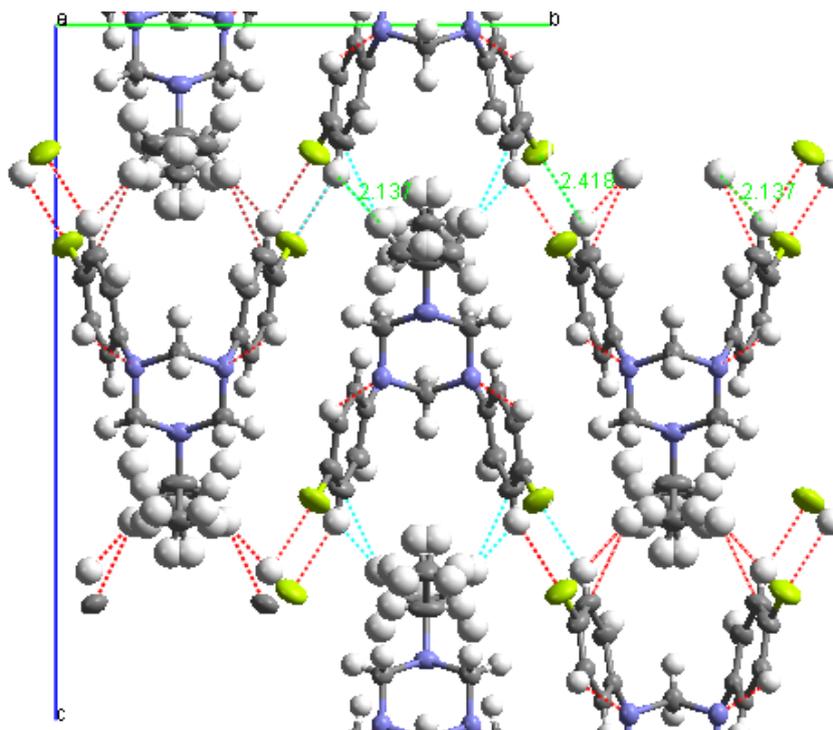


Figure 12 : Interactions C-H... F du composé $(iPr)(p-FPh)_2TAC$ 16.

La réaction mixte de deux équivalents de butylamine et un équivalent de *p*-fluoro-aniline donne un mélange réactionnel de 3 composés Bu_3TAC ; $Bu_2(p-FPh)_1TAC$; $Bu(p-FPh)_2TAC$ dans un rapport de 14:64:22 respectivement. La distribution d'équilibre est peu être stable après environ 12 jour. La diffusion lente dans l'hexane donne des cristaux stables de $Bu(p-FPh)_2TAC$ **17c** (Schéma 15).

La réaction mixte de deux équivalents de propylamine et un équivalent de *o,p*- F_2 -aniline donne un mélange réactionnel de trois composés Pr_3TAC 4% ; $Pr_2(2,4-F_2Ph)_1TAC$ 24% ; $Pr(2,4-F_2Ph)_2TAC$ 72%. La cristallisation dans un mélange (3/1) de dichloromethane/hexane forme des cristaux incolores de $Pr(2,4-F_2Ph)_2TAC$ **18c** avec un rendement de 60% (Schéma 15).

Schéma 15 : Préparation du Pr(4-FPh)₂TAC 17c et Pr(2,4-F₂Ph)₂TAC 18c.

Dans le cas des réactions mixtes de phénylbuthylamine avec le *p*-fluoroaniline ou le *o*-fluoroaniline, augmentation de la taille des groupes alkylamines provoque la formation majoritaire des R₃TAC avec des rendements de 52% et 70% du composé (PhBu)₃

Le même résultat est obtenu pour le mélange de 2-(1Cyclohexenyl)-éthylamine et le *o*-fluoroaniline avec un rendement de 69% de (CyHEt)₃TAC. Ce résultat s'accorde également avec la réaction mixte de deux équivalents d'éthylbuthylamine et un équivalent d'*o*-fluoroaniline qui conduit à un produit (EtBu)₃TAC, majoritaire (Schéma 16).

22 R = 2-1(Cyclohexenyl)-éthylamine, Ar = *o*-fluoroaniline (69:23:8)

23 R = Phényl-1-butylamine, Ar = *o*-fluoroaniline (52:36:12)

24 R = 2-Ethylbutylamine, Ar = *o*-fluoroaniline (66:22:13)

Schéma 16 : Préparation de R₃TAC, R₂(*o*-FPh)TAC, R(*o*-FPh)₂TAC.

Pour les réactions de condensation mixte de deux équivalents de aminooctane avec un équivalent de *o*-fluoroaniline ou le *p*-fluoroaniline et ou l'*o,p*-difluoroaniline, les produits obtenus sont des mélanges des composés : Oct₃TAC ; Oct₂(Ar)₁TAC et Oct(Ar)₂TAC, dans des pourcentages de (25:44:22) ; (17:50 :25) et (11:71:18) respectivement (Schéma 17). Le composé majoritaire est le Oct₂(Ar)₁TAC dans les trois réactions à cause de l'effet stérique

d'octyle qui empêche la formation de Oct₃TAC comme composé majoritaire, donc les composés Oct₂(*o*-FPh)₁TAC, Oct₂(*o*-FPh)₁TAC et Oct₂(*o,p*-F₂Ph)₁TAC sont les plus stables.

19 R = aminooctane, Ar = *o*-fluoroaniline (25:44:22)
 20 R = aminooctane, Ar = *p*-fluoroaniline (17:50:25) TAC dans
 les deux réactions respectivement.
 21 R = aminooctane, Ar = *o,p*-fluoroaniline (11:71:18)

Schéma 17 : Préparation des composés Oct₃TAC, Oct₂ArTAC et OctAr₂TAC.

La réaction mixte de deux équivalents de propylamine et un équivalent de 2,6-diméthylaniline donne un produit majoritaire Pr₃TAC, les autres composés trouvés sont Pr₂(Me₂Ph)TAC et Pr(Me₂Ph)₂TAC dans un rapport de 34 :10 respectivement. Dans ce cas l'effet stérique de 2,6-diméthylaniline empêche la stabilité de Pr(Me₂Ph)₂TAC.

Les mêmes résultats ont été observé pour la réaction de deux équivalents d'éthylamine et un équivalent de 2,6-diméthylaniline qui montre aussi un pourcentage de 76% du composé Et₂(Me₂Ph)TAC et 8% du composé Et(Me₂Ph)₂TAC.

I.II.2- Ligands Asymétriques (Alkyl/Aryl) Triazacyclohexanes

La réaction mixte d'un équivalent propylamine et un équivalent *p*-fluorobenzylamine avec trois équivalents de formaldéhyde donne un mélange de deux composés 1,3-dipropyl-5-(*p*-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane et 1-propyl-3,5-di(*p*-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane dans un rapport (43:47). La séparation de ces deux composés a été effectuée par distillation sous vide (Schéma18).

27 Pr(4-FBn)₂TAC, Pr₂(4-FBn)₁TAC (47:43)

28 Pr(2-FBn)₂TAC, Pr₂(2-FBn)₁TAC (46:30)

Schéma18 : Réaction de deux alkylamine différentes dans un rapport (1:1).

Les composés 1,3-dipropyl-5-(*o*-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane et 1-propyl-3,5-di(*o*-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane ont été préparés de la même façon à partir de la réaction mixte de propylamine et *o*-fluorobenzylamine avec le formaldéhyde dans un rapport de 30:46 (Schéma 18).

Cependant la réaction mixte de deux équivalents *isopropylamine* et un équivalent *p*-fluorobenzylamine ou *o*-fluorobenzylamine avec trois équivalents de formaldéhyde donne un mélange de deux composés *i*Pr₂(F-Bn)TAC et *i*Pr(F-Bn)₂TAC avec le composé *i*Pr(F-Bn)₂TAC comme produit majoritaire de rendement 70 % et 59 % respectivement (Schéma 19).

29 Pr₂(4-FBn)₁TAC , Pr(4-FBn)₂TAC (16 : 70%)

30 Pr₂(2-FBn)₁TAC , Pr(2-FBn)₂TAC (30 : 59%)

Schéma19 : Réaction de deux alkylamines différents dans un rapport (2:1)

Par contre la réaction de deux équivalents de propylamine et un équivalent de 2,5-*difluorobenzylamine* donne un seul composé asymétrique (Figure 13) 1-propyl-3,5-di(2,5-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane **31** à cause de la réactivité de 2,5-*difluorobenzylamine* cette réactivité provoque des donations fortes de doublets libres d'azote au formaldéhyde.

Figure 13 : composé Pr(2,5-FBn)₂TAC 31.

Le composé 1-ethyl-3,5-di(2-fluorobenzyl)-1,3,5-triazacyclohexane **33** (Figure 14) est préparé par la réaction de 1.25 équivalent d'ethylamine et 1 équivalent *o*-fluorobenzylamine avec 3 équivalents de formaldéhyde dans un rendement de 32%. Ce pendant la réaction mixte de 1.25 équivalent d'ethylamine et 1 équivalent *p*-fluorobenzylamine avec 3 équivalents de formaldéhyde donne un mélange de trois composés Et₂(*p*-FBn)₁TAC 42%; Et(*p*-FBn)₂TAC 14% ; (*p*-FBn)₂TAC 44%, mais nous n'avons pas pu séparer ces trois composés.

Figure 14 : Le composé Et(2-FBn)₂TAC 33.

La réaction de 1.5 équivalent de propylamine et 1 équivalent benzylamine avec 3 équivalents de formaldéhyde montre un mélange de deux composés, 1,3-dipropyl-5-benzyl-1,3,5-triazacyclohexane **34a** et 1-propyl-3,5-dibenzyl-1,3,5-triazacyclohexane **34b** (Figure 15), après distillation nous avons pu séparer ces deux composés mais avec des rendements faibles.

Figure 15 : Les composés $\text{Pr}_2(\text{Bn})_1\text{TAC}$ 34a et $\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TAC}$ 34b.

Le composé 1-propyl-3,5-dipropylphenyl-1,3,5-triazacyclohexane **35** (Figure 16), est synthétisé par l'action du formaldéhyde sur un mélange de (2:1) propylamine et propylphenylamine.

Figure 16 : Le composé $\text{Pr}(\text{PrPh})_2\text{TAC}$ 35.

La réaction mixte de propylamine et ethylphenylamine du rapport (2:1) avec le formaldéhyde donne un mélange de deux composés asymétriques, 1-3-propyl-5-ethylphenyl-1,3,5-triazacyclohexane **36a** et 1-propyl-3,5-diethylphenyl-1,3,5-triazacyclohexane **36b** (Figure 17), ces deux composés sont séparés par distillation .

Figure 17 : Les composés $\text{Pr}_2(\text{EtPh})\text{TAC}$ 36a et $\text{Pr}(\text{EtPh})_2\text{TAC}$ 36b.

La réaction de deux équivalents d'une amine primaire de petite taille et d'une autre taille plus grande donne généralement un mélange des composés. Ce mélange peut être séparé par différentes méthodes.

Conclusion

La réaction d'un mélange de deux équivalents d'alkylamine et un équivalent de fluoroaniline avec trois équivalents de formaldéhyde donne un mélange de quatre composés de différents pourcentages ; deux symétriques (R_3TAC et $(FPh)_3TAC$) et deux asymétriques ($R_2(FPh)TAC$ et $R(FPh)_2TAC$) avec le composé $R(FPh)_2TAC$ comme produit majoritaire. Ce résultat inattendu est mis en évidence par la RMN. L'ajout de fluoroaniline à un ligand stable comme le iPr_3TAC conduit à une redistribution des substituants et forme le $iPr(p-FPh)_2TAC$ ainsi que l'amine primaire isopropylamine libre. La même redistribution est observée lorsqu'on ajoute le *p*-fluoroaniline à un mélange réactionnel de fluoroaniline et d'isopropylamine dans un rapport 2:1. Le taux de redistribution est influencé par l'acidité de la solution et l'équilibre devient stable après une semaine environ. La recristallisation de ce mélange permet d'isoler d' $iPr(p-FPh)_2TAC$ à 91%. De la même sorte, on obtient les ligands **13**, **14** et **15** avec des rendements 68, 73 et 52% respectivement. Les structures montrent une conformation chaise de ces quatre composés avec une orientation diaxiale des groupements aryles (FPh) et équatoriale du groupement alkyles (Pr ou *iPr*) semblable à celle du composé $(p-FPh)_3TAC$ décrite dans la littérature. Une étude théorique, par la DFT, effectuée sur le ligand **16** donne les mêmes résultats observés.

Dans le cas des réactions mixtes fluoroaniline- alkylamine, l'augmentation de la taille des groupes alkylamines provoque la formation majoritaire des R_2ArTAC .

D'autres types de composés triazacyclohexanes asymétriques $R'R_2TAC$ ont été synthétisés à partir d'une réaction de condensation mixte de deux équivalents de petite taille d'alkylamine (Et, Pr et *iPr*) et un équivalent d'un autre alkylamine de taille plus grande (Bn, F-Bn, PrPh, et F₂-Bn EtPh).

PARTIE II

COMPLEXES DES TRIAZACYCLOHEXANES

Partie II

LES COMPLEXES DES LIGANDS TRIAZACYCLOHEXANES

Introduction

Les complexes organométalliques jouent un rôle vital dans la catalyse homogène. Ces complexes sont d'une telle importance en raison de leur grande polyvalence et leur capacité à être affinés pour une réaction donnée et comme une source de catalyseur activé. Une forme générale pour les complexes organométalliques peut être décrite comme L_mMX_n , et se compose d'un central en métal (M), un ensemble de ligand (L), et un certain nombre de groupes labiles (x). Le site actif d'un complexe organométallique est le centre de métal qui peut être n'importe quel métal à partir d'un métal alcalin à un élément *p*-bloc ou de transition. Après avoir sélectionné un métal, il ya habituellement un choix d'état d'oxydation qui peut considérablement changer le matériel ou la douceur de ce métal et donc, c'est une affinité pour différents substrats.

1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes ont trois atomes d'azote qui ont la possibilité de donner un, deux ou trois doublets libres d'électrons pour former des liaisons avec des espèces métalliques. À ce jour, seuls deux de ces modes de coordination ont été structurellement caractérisés par diffraction des rayons X. La coordination k^3 dans un complexe de cuivre n'adopte que deux liens étroits avec le triazacyclohexane et est donc considérée comme coordination k^2 .

La coordination k^1 , dans laquelle un seul des trois atomes d'azote est lié à un seul centre métallique, a été observée avec diméthylzinc, diméthylcadmium [45] et triméthylaminoaluminiumhydride [46]. La réaction d'étherdiméthylzinc ou diméthylcadmium avec le Me_3TAC dans un rapport 1:2 aboutit à l'addition de deux ligands au centre métallique (Figure 18).

Figure 18: Les complexes des triazacyclohexanes dans la coordination k^1



Dans les deux complexes deux triazacyclohexanes sont liés au centre métallique, chacun par une seule liaison métal-azote. Pour tous les ligands triazacyclohexanes, le métal a été lié dans une position équatoriale par rapport au cycle, cette orientation permet la réduction des interactions 1,3,5-axiales. Les longueurs des liaisons azote-métal sont 2.41 Å, ces liaisons sont relativement longues dans le complexe de zinc, par rapport à un autre complexe de zinc $\text{Zn}((\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ où la longueur de liaison Zn-N est 2.32 Å.

Cette coordination k^1 a été observée pour un triazacyclohexane ayant plus d'un centre métallique, dans une position axiale, dans certains composés du cuivre cluster (Figure 19) [47].

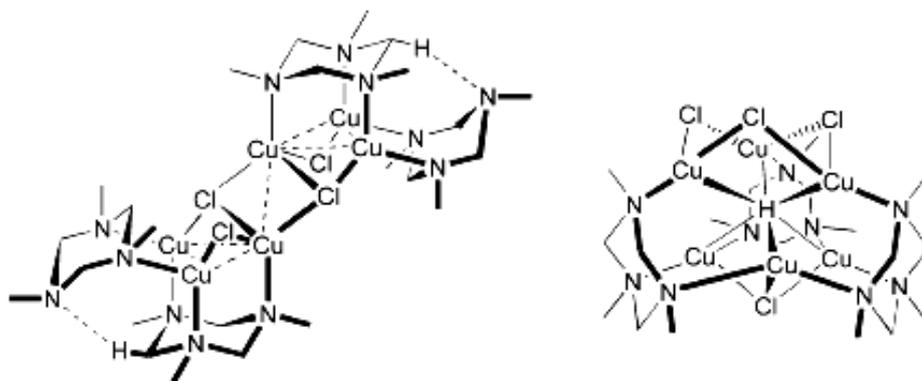


Figure 19: Clusters de cuivre comportant triazacyclohexanes en coordination k^1 .

Les deux composés clusters montrent un triazacyclohexane liés à trois différents centres de métal Cu(I) qui forment des liaisons métal-métal dans un arrangement triangulaire. Tous les atomes de cuivre sont liés dans une position axiale, tous placés sur la même face de triazacyclohexane. Dans le premier exemple, il ya aussi deux triazacyclohexanes lies juste avec deux centres métalliques de cuivre, qui sont également liés à des orientations axiales, mais ne montrent aucune variation significative de la liaison triazacyclohexane-cuivre précédemment décrite.

Les coordinations k^3 des complexes de cuivre liés au triazacyclohexane, ont un degré significatif de mode k^2 , ont été rapportées par le groupe de Köhn (Figure 20) [49].

Figure 20: Complexes des triazacyclohexanes dans la coordination k^2 $\text{Et}_3\text{TACCuCl}_2$ et $[\text{Me}_3\text{TACCu}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$

A cause de l'effet de Jahn-Teller résultant de l'occupation inégale de la paire d'orbitales e_g lorsqu'un ion d^9 est soumis à un champ de cristal octaédrique, on remarque un allongement de la géométrie octaédrique. Comme le nombre de coordination de ces complexes de cuivre est de 5, il existe quatre courtes liaisons dans un plan presque carré et une longue liaison d'environ 90° à ce plan formant une structure pyramidale carrée. Pour le premier complexe les longueurs des liaisons Cu-N construisent le plan carré sont de 2,071 Å et 2,095 Å tandis que la troisième Cu-N liaison est de 2.522 Å montrant une interaction beaucoup plus faible.

La coordination k^3 est la plus courante dans les complexes triazacyclohexanes par laquelle tous les doublets libres portés par les atomes d'azote forment des liaisons avec le même métal. Le premier complexe d'alkyle triazacyclohexane métal trouvé était $\text{Et}_3\text{TACInMe}_3$ mais comme ce complexe est un liquide à température ambiante, rien ne pourrait être interprété sur la nature de l'attachement [13]. Toutefois, les complexes $(\text{Me}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$, $(i\text{Pr}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$, et $(t\text{Bu}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$ ont été préparés [49,50], parmi ces composés, le complexe $(i\text{Pr}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$ (Figure 21) a été étudié par la cristallographie aux rayons X pour révéler la structure géométrique octaédrique de six coordonnés au centre métallique d'indium.

Figure 21 : Coordination k^3 du complexe $(i\text{Pr}_3\text{TAC})\text{InMe}_3$.

Tous les trois substituants alkyles sur le cycle triazacyclohexane doivent adopter des positions équatoriales pour permettre aux doublets libres des atomes d'azote de pointer dans la même direction, vers le p-orbitale d'indium, et se lient donc au centre métallique (In). Bien qu'il existe trois atomes d'azote liés à l'indium, la force de la coordination entre les triazacyclohexanes et le métal n'est pas dans le voisinage de la somme de trois ligands amine mono-dentât en effet elle est beaucoup plus faible.

Une étude à température variable sur cette classe de complexe d'indium révèle que l'inversion de cycle du ligand se produit également dans ces composés, comme a été vu dans le triazacyclohexane libre, mais durant le processus le ligand doit rester associé avec le métal par une liaison In-N. En comparant ce processus avec celui du triazacyclohexane libre, on a constaté une augmentation de la force donnée à la coordination par les deux extra liaisons In-N s'élève à environ 4.5 KJ/mol. Cela signifie que le triazacyclohexane est lié à l'indium par 85-90 kJ/mol par rapport à un groupe NMe₃ lié à l'indium à 83 kJ / mol [49].

Cette plus faible énergie de liaison entre les trois atomes d'azote équivalent et le centre métallique indium sont la cause de longues liaisons In-N observée pour ces complexes, la plus longue liaison In-N dans (*i*Pr₃TAC)InMe₃ est de 2.78 Å, et c'est la plus longue liaison de In-N jusqu'à présent.

Le spectre RMN-H¹ de complexe de titane triazacyclohexane confirme l'opinion que le 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane n'est pas aussi fortement coordonné comme serait prévu (Figure 22). Toutefois, les plus grandes alkyles substituées de triazacyclohexane montrent une affinité plus grande pour la coordination du centre métallique titane [51].

Figure 22 : Structure des complexes $R_3TACi(Cl)_2=NR'$.

Le spectre RMN 1H du complexe de ligand tBu_3TAC à la température ambiante et le spectre du complexe de ligand Me_3TAC à basse température montrent une résonance compatible avec un groupe *tert*-butyl ou un groupe $2,6-C_6H_3iPr$ et une triazacyclohexane coordonnée. Les signaux de triazacyclohexane révèlent deux environnements de substituant sur les atomes d'azote, méthyle ou *tert*-butyl, étant soit en *cis*- soit *trans*- positions à la $Ti = N-R'$, et deux paires de liens méthylène inéquivalents. A température ambiante, le complexe Me_3TAC ne montre pas le même spectre, les signaux de *tert*-butyl ou $2,6-C_6H_3iPr$ restent mais ils sont larges. Les spectres RMN de ces composés ont été assignés à une torsion de lieu trigonale du ligand triazacyclohexane.

Les ligands 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazacyclonones (R_3TACN) sont une contrepartie un peu plus grande que les ligands triazacyclohexanes. Dû à la plus grande taille de cycle triazacyclonone, les atomes d'azote ont beaucoup plus de flexibilité. Cette contrainte de torsion réduite permet de diriger des doublets libres avec une grande capacité vers les orbitales d du métal par rapport à un complexe triazacyclohexane [52]. Dans tous les complexes 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes avec le titane, le complexe du ligand Me_3TAC forme les plus faibles liaisons avec le titane. L'ajout de Me_3TACN au complexe du Me_3TAC titane a permis 50% de substitution de ligand à la température ambiante au bout de sept jours; le chauffage à $75\text{ }^\circ C$ pendant 24 heures complète la réaction (on obtient le complexe $Me_3TACNTi$ à 100%). La même procédure sur le complexe de tBu_3TAC titane entraîne des traces mineures du complexe Me_3TACN titane. Comme il n'y a pas une réaction entre le complexe de Me_3TACN titane et triazacyclohexane libre dans les mêmes conditions de température, les complexes Me_3TACN sont plus stables que les composés Me_3TAC , lequel Me_3TAC formant des complexes moins stables que les ligands tBu_3TAC .

En comparant des ligands triazacyclonones avec les ligands triazacyclohexanes, les complexes de l'étain et de germanium avec chaque ligand (Figure 23) ont été étudiés par diffraction aux rayons X [53].

$M = \text{Sn ou Ge}$

Figure 23: Structures des complexes: $\text{Me}_3\text{TACM}(\text{Br})_3$ et $\text{Me}_3\text{TACNM}(\text{Cl})_3$.

Les réactions des ligands 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane et 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane avec MBr_4 et MCl_4 ($M = \text{Sn ou Ge}$) respectivement, dans un rapport 1:1 donnent des complexes de coordination k^3 .

Les fragments hétérocycle-métal sont toutes des espèces cationiques avec différents anions, pour les complexes des sels du germanium les ions sont des halogénures simples et l'anion hexahalogéneurétain $[\text{SnX}_6]^{-2}$ dans les complexes d'étain. Les complexes d'étain et de germanium ont une géométrie octaédrique biaisée. Le triazacyclononane a un angle moyen N-Sn-N de $79,1^\circ$ et $82,9^\circ$ pour N-Ge-N, les angles correspondants pour les complexes triazacyclohexanes sont $59,7^\circ$ et $64,3^\circ$. Les angles de coordination N-M-N dans ces complexes sont plus petits que l'angle de géométrie octaédrique optimale de 90° . Les plus grandes géométries des complexes triazacyclononanes soulignent la plus grande taille du cycle, avec une tension du cycle réduite et donc une plus grande aptitude pour l'orientation des doublets libres (Figure 24).

Figure 24: Directions des doublets libres dans les complexes de R_3TAC et R_3TACN .

Les moyennes des liaisons d'azote-métal dans les complexes triazacyclononanes Sn-N sont de 2.244 Å et Ge -N de 2.113 Å, alors que ces longueurs des liaisons dans les triazacyclohexanes sont de 2.311 Å et de 2.142 Å respectivement. Les plus longues liaisons d'azote-métal dans les complexes triazacyclohexanes sont un autre signe de l'adhérence plus faible et donc le moins dirigé des doublets libres.

Les six complexes triazacyclohexanes métal-tricarbonyle ont été synthétisés par le groupe de Buker (Figure 25) [54-56].

Figure 25: Complexes $R_3TACCr(CO)_3$, $R_3TACMo(CO)_3$ et $R_3TACW(CO)_3$.

Tous ces complexes triazacyclohexanes forment une coordination k^3 . Ils sont instables et sensibles à l'air sauf les complexes de *t*Bu₃TAC sont indéfiniment stables à l'air. La faible coordination du ligand Me₃TAC a été exploitée dans la préparation des complexes d'un certain nombre de produits molybdènes et de tungstènes $Fac-[M(CO)_3(CH_3CN)_3]$ M = Mo, W, $[W(CO)_3(alkyne)_3]$ et $[W(CO)_3(PR_3)_3]$ [57]. Le ligand Me₃TAC peut être facilement déplacé par l'acétonitrile, PPh₃, *Pi*Pr₃ et DMSO à température ambiante et au reflux pendant deux heures dans le diphénylacétylène, le benzène ou le toluène.

Dans le cas de ces six complexes des métaux carbonyles, Les atomes d'azote sont des donneurs particulièrement difficiles, ils devraient se lier plus fortement avec ces accepteurs de métal dur. Le complexe *t*Bu₃TAC chrome est le plus dure des trois métaux où les moyennes des liaisons azote-métal sont Cr-N de 2.210 Å, Mo-N de 2.347 Å et W-N de 2.332 Å et les angles de N-M-N sont de 63.2 °, 59.5 ° et 59.8 ° respectivement. D'après ces valeurs,

on peut voir que le chrome se rapproche du cycle triazacyclohexane et se lie plus fortement que les deux autres métaux, et c'est la raison pour laquelle le déplacement du ligand Me_3TAC est plus difficile dans le complexe du chrome. La même tendance est observée pour les complexes des amines avec ces métaux carbonyle où les longueurs moyennes de liaisons M-N sont 2.15, 2.26 et 2.26 Å pour le chrome [57], le molybdène [58] et le tungstène [59], respectivement.

Dans la configuration trans de triazacyclohexane les trois groupes carbonyle ont une géométrie optimale octaédrique 90°. Les angles de C-M-C des complexes de métaux carbonyles $t\text{Bu}_3\text{TAC}$ sont C-Cr-C 85.6°, C-Mo-C 85,0° et C-W-C 86,1° montrent que le ligand triazacyclohexane a une très faible coordination, malgré, l'effet stérique sur ces groupes. Les spectres infrarouge de ces composés présentent deux bandes centrées à 1900 cm^{-1} (en mode A₁) et 1760 cm^{-1} (mode E) correspondent à la région de carbonyle, comme prévu les complexes tricarbonyl ont une symétrie C_{3v} avec la bande inférieure élargie (à cause de la symétrie basse du site centre dans le cristal). Pour le complexe $t\text{Bu}_3\text{TACCr}(\text{CO})_3$ les fréquences correspondant ou groupes carbonyles sont 1901, 1771 et 1756 cm^{-1} plus élevés que les valeurs des carbonyles du complexe de chrome $i\text{PrTACN}$ qui sont 1886, 1750 et 1720 cm^{-1} . Les complexes triazacyclononanes ont une forte σ -donation, en raison de la nature plus directe des doublets libres d'azote, et cela augmente la densité électronique au centre métallique. Grâce à cette augmentation les liaisons CO carbonyle seront plus faibles et donc de basses fréquences par rapport aux complexes triazacyclohexanes.

D'autres classes ont été rapportés de complexes de triazacyclohexane chrome trichlorure ($\text{R}_3\text{TACCrCl}_3$) (Figure 26). Ces complexes adoptent la même géométrie octaédrique que les complexes carbonyles [60-62]. A la différence que les complexes carbonylés ont un chrome zéro, et ces complexes ont un chrome dans un état d'oxydation +3. Ces complexes trichlorures sont des solides mauves paramagnétiques qui sont sensibles à l'air et à l'humidité.

Figure 26: Les complexes $R_3TACCrCl_3$.

Le choix du substituant alkyle sur le cycle triazacyclohexane est d'une importance vitale en termes de solubilité de ces complexes. La chaîne courte d'alkyl-substituant conduit aux complexes insolubles dans la plupart des solvants courants et ils sont légèrement solubles dans les solvants polaires comme le DMSO. Les complexes $Cy_3TACCrCl_3$ et $Bn_3TACCrCl_3$ montrent qu'une solubilité dans des solvants chlorés (jusqu'à 6 g l^{-1}). Cependant les composés avec une chaîne plus longue sont plus solubles dans les solvants organiques.

Les spectres UV-Vis des complexes $Bn_3TACCrCl_3$ et $Cy_3TACCrCl_3$ dans le DCM montrent deux absorptions dues aux transitions octaédrique Cr(III) d-d, $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ et $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$. Les paramètres moyens de champ des ligands sont $\Delta = 13989 \text{ cm}^{-1}$, 13651 cm^{-1} et $B' = 570, 550 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Une troisième transition correspond à $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ a été trouvée comme un épaulement à 29917 cm^{-1} et 27400 cm^{-1} . Avec les paramètres du champ des ligands pour $[CrCl_6]^{3-}$, une moyenne de $\Delta \approx 17500 \text{ cm}^{-1}$, et $B' \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attendus pour $(\text{amine})_3CrCl_3$. Ces valeurs montrent que les ligands triazacyclohexanes provoquent un clivage beaucoup plus faible du champ des ligands et des paramètres B' plus petits que les ligands amines normales. Ces deux complexes ont été modifiés par le remplacement des chlorures par des benzyles (schéma 20) [62].

Schéma 20 : Formation du complexe $R_3TACCr(CH_2Ph)_3$.

Les spectres UV-Vis de ces deux complexes $R_3TACCr(CH_2Ph)_3$ ($R = Cy, Bn$) montrent deux absorptions dues à des transitions d-d, les paramètres du champ des ligands $\Delta = 15822 \text{ cm}^{-1}$ et $B' = 670 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe $Bn_3TACCr(CH_2Ph)_3$ et $\Delta = 15820 \text{ cm}^{-1}$ et $B' = 470 \text{ cm}^{-1}$ pour $Cy_3TACCr(CH_2Ph)_3$, donnent des résultats auxquels on s'attendait, d'où champ s'accroît pour l'alkylation [62].

CHAPITRE 1

LES COMPLEXES DU CHROME(III) TRIAZACYCLOHEXANES

Introduction

Plusieurs systèmes en métal de transition ont été trouvés au cours des 50 dernières années qui peuvent catalyser la polymérisation et l'oligomérisation des oléfines [63-65]. Les catalyseurs de Phillips basé sur le chrome les plus réussis produisent une grande variété de polyoléfine [66-68]. Les complexes du chrome triazacyclohexanes étaient des catalyseurs très actifs de polymérisation d'éthylène qui ressemblent aux catalyseurs de Philips avec beaucoup de propriétés et ainsi ils peuvent représenter le premier bon système modèle homogène [48, 61, 69].

Le chrome(III) a une configuration d^3 d'électron, les trois électrons occupent les orbitales t_{2g} dans un arrangement octaédrique. Les spins des trois électrons sont alignés les uns avec les autres résultent le paramagnétisme (Schéma 21).

Cr(III) Octaédrique

Schéma 21 : Géométrie octaédrique du Cr(III)

Dans une expérience RMN ces trois électrons produisent un déplacement paramagnétique. L'électron singulier donne un lieu à grand champ magnétique dipolaire, le rapport gyromagnétique de l'électron est de 660 fois par rapport à celui du proton, ce qui peut entraîner un substantiel nucléaire blindage/déblindage.

Une autre caractéristique de RMN de composés paramagnétiques est une ligne associée à l'élargissement de la distance du noyau à l'étude du centre paramagnétique.

II.I.1 Préparation du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$

Le chlorure de chrome anhydre CrCl_3 est préparé selon les réactions suivantes (Schéma 22) [70], dans une Soxhlet on prépare le Chrome Trichloride hydrofurane selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Schéma 22) [71] :

Schéma 22 : Préparation du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$

L'analyse élémentaire indique la pureté du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$. La comparaison des spectres RX poudre du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ synthétisé et avec ceux décrits dans la littérature [72] a montré une différence remarquable (Figure 27).

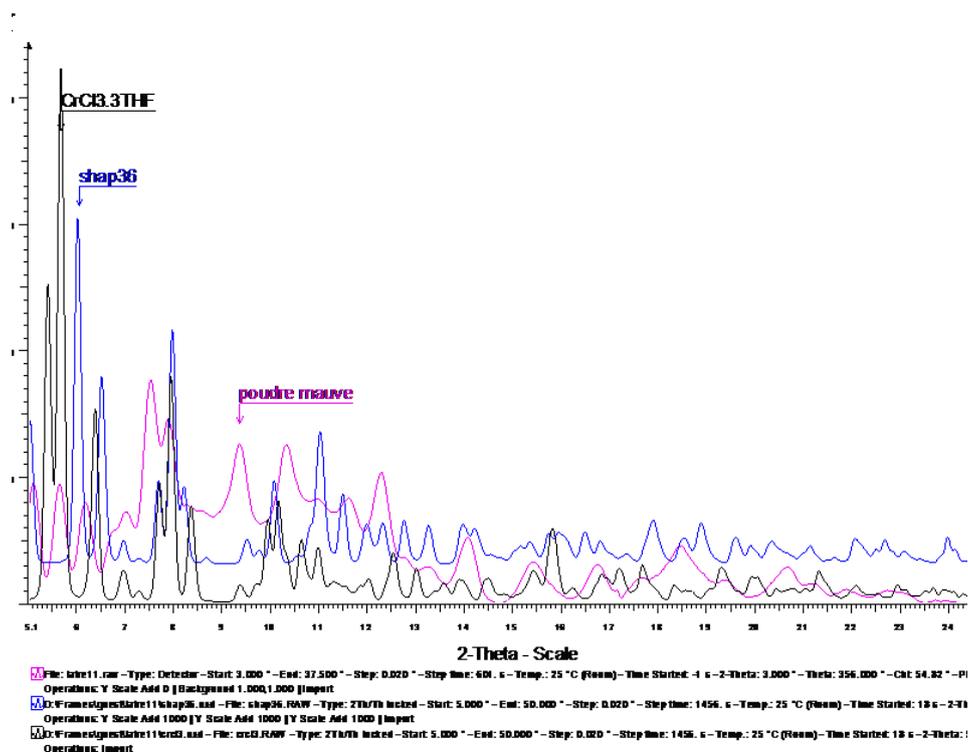


Figure 27 : Spectre RX poudre du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ synthétisé et ceux présentés dans la littérature.

Dans une opération de cristallisation nous avons mesuré le cristal du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ par accident (Figure 28).

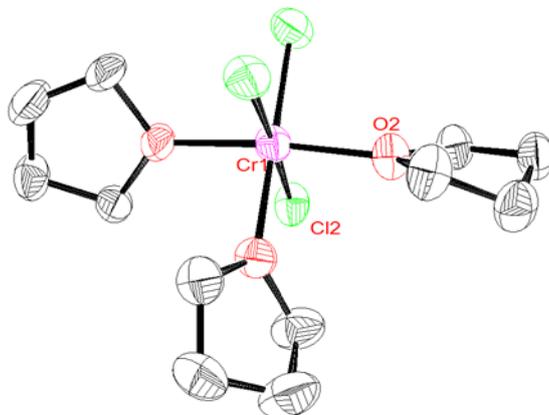


Figure 28 : Structure cristallographique du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$

II.I.2 Préparation des complexes $\text{R}_3\text{TACCrCl}_3$

Les complexes trichlorures chrome triazacyclohexanes ($\text{R}_3\text{TACCrCl}_3$) peuvent être préparés à partir de différentes méthodes (Schéma 23) [60-62, 73].

Schéma 23 : Préparation des complexes $\text{R}_3\text{TACCrCl}_3$.

Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses limites. Dans une solution de toluène on mélange un excès léger de 1,3,5-trialky-1,3,5-triazacyclohexanes (R_3TAC) avec le trichlorure de chrome ($CrCl_3$), en présence d'une petite quantité de zinc. Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à ce qu'une solution mauve soit formée ainsi que l'absence du $CrCl_3$. La solution est ensuite filtrée pour éliminer la poudre du zinc. Après l'évaporation du solvant sous vide une poudre mauve brute de complexe est formée. Divers complexes de ce type sont nettoyés de différentes manières en fonction de la solubilité et la réactivité. Les complexes solubles dans DCM peuvent être séparés par chromatographie de colonne sur gel de silice. La collection des fractions violettes suivie d'évaporation des solvants sous vide et d'un lavage, trois fois avec l'hexane, donne une poudre violette propre du complexe souhaité triazacyclohexane-chrometrichlorure ($R_3TACCrCl_3$). Les complexes moins solubles peuvent généralement être nettoyés par lavage du produit brut avec de l'éther éthylique, qui élimine la plupart des impuretés, suivie d'un lavage trois fois avec de l'hexane pour donner le produit attendu.

La petite quantité du zinc dans cette réaction favorise un processus d'oxydo-réduction dans le chrome. Le trichlorure de chrome est initialement non réactif vers le triazacyclohexane, mais peut être réduit par la poudre de zinc en Cr (II) qui va réagir facilement pour former le complexe.

Pour la production de quantités assez grandes de ce type de complexe de chrome cette méthode est très précieuse, ainsi que tous les réactifs de départ sont en bon marché.

La deuxième méthode préparatoire implique le Complexe mauve trichlorure de chrome tristetrahydrofuranne [$CrCl_3(THF)_3$], lequel est sensible à l'humidité et devient un complexe aqua vert au contact de l'eau, qui est inactif avec le triazacyclohexane. Cette forme de chromtrichlorure, comme le montre la réaction avec l'eau, est beaucoup plus réactive que $CrCl_3$. Les groupes de tétrahydrofuranne sont labiles en solution et peu libérer des sites de coordination, ces sites sont facilement remplis par les doublets libres de la molécule triazacyclohexane.

La réaction de coordination de triazacyclohexane avec le $CrCl_3(THF)_3$ doit être réalisée sous atmosphère inerte. Après addition de $CrCl_3(THF)_3$ à une solution de triazacyclohexane dans DCM (ou différents solvants), le mélange est agité jusqu'à ce qu'une solution mauve du complexe désiré soit formée, qui nécessite généralement moins de 24

heures à température ambiante. Une fois la réaction est terminée, le produit peut être purifié de même manière que précédemment (méthode déjà décrite).

La deuxième méthode est plus active que l'autre et donc peut être utilisée pour des triazacyclohexanes moins donneurs. Les conditions utilisées pour cette réaction sont moins dures car aucun chauffage n'est exigé et les rendements ont tendance d'être plus élevés. Toutefois, en raison du coût du matériau de départ le réactif $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et les conditions inertes appliquées dans cette réaction ne sont pas aussi économiques pour les plus grandes quantités de complexes.

II.I.3 Les complexes des $\text{Ar}_3\text{TACCrCl}_3$

La réaction du Ph_3TAC **1** avec le $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ dans le DCM conduit, au bout d'une heure, à la formation d'un précipité vert; qui est probablement une décomposition

Cependant la réaction du composé *p*- FPh_3TAC **3** avec le $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ dans le DCM sous atmosphère d'azote conduit à la formation d'une poudre mauve qui s'est décomposée juste après lavage (schéma 24).

Schéma 24: Décomposition des réactions de formation des complexes

$\text{Ar}_3\text{TACCr(III)}$.

En effet, Le mode de fixation le plus courant de triazacyclohexane à un centre métallique comme Cr est par coordination k^3 , dans laquelle tous les doublets libres d'azote sont dirigés vers les orbitales d de métal. Dans les deux réactions de coordination des Ar_3TAC avec Cr(III) on présume que les complexes ne sont pas formés dû à la faible donation des doublets libres portés par les atomes d'azote. Dans les deux ligands Ph_3TAC et (*p*- FPh) $_3\text{TAC}$, l'angle entre le plan du cycle aromatique équatorial et le plan de la symétrie de la molécule est de 90° [34,35], cette orientation résulte un recouvrement maximal entre les

doublets libres portés par les atomes d'azote et les π orbitales des cycles phényles (Figure 29) ce qui empêche la donation des doublets libres au centre métallique Cr(III).

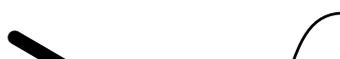


Figure 29 : Recouvrement observé entre les doublets libres et les π orbitales des phényles dans les triazacyclohexanes.

Par contre, le complexe $(o\text{-FPh})_3\text{TACCrCl}_3$ est probablement formé à partir de la réaction de $(o\text{-FPh})_3\text{TAC}$ et le $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ dans le DCM sous atmosphère d'azote avec un rendement de 22% . Ce complexe est insoluble dans les solvants organiques et un peu soluble dans les solvants polaires comme DCM et THF, mais il est très instable.

La caractérisation de ce complexe avec le RMN ^1H montre juste un pic de solvant ce qui indique l'absence du ligand libre (Coordination de ligand). Le spectre RMN ^{19}F présente deux pics différents, des pics de ligand libre, un vers -123.17 ppm correspond aux deux atomes de fluore axiaux et un autre à -123.57 ppm caractérise le fluore en position équatoriale.

Le cycle phényle équatorial du ligand $(o\text{-FPh})_3\text{TAC}$ est orienté à 22.5° au plan de la symétrie ; cette orientation comporte un degré significatif de recouvrement des orbitales π et de doublets libres d'azote. En effet, les doublets libres portés par les atomes d'azote ont beaucoup plus de flexibilité comparés aux ligands Ph_3TAC et $(p\text{-FPh})_3\text{TAC}$ est donc peuvent coordonner avec le Cr(III).

II.I.4 Les complexes de Cr(III) triazacyclohexanes asymétriques

Les nouveaux complexes $\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **40** et $i\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **41** sont synthétisés par les réactions de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et les ligands correspondants, (schéma 25), avec de bons rendements 57% et 48 % respectivement.

Ces complexes sont purifiés par lavage avec l'éther pour éliminer le ligand qui n'a pas réagi. Les analyses de la phase étherée par RMN montrent les mêmes pics du ligand libre, ce qui indique que l'isomérisation de ligand triazacyclohexane ne se déroule pas dans les conditions utilisées ici.



Schéma 25 : Préparation des complexes $\text{R}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$.

La pureté de ces deux complexes est déterminée avec l'analyse élémentaire, dans un pourcentage de : C 45.04, H 4.30, N 8.91 pour le complexe $\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **40**, et pour le complexe $i\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **41**, il contient encore une molécule du solvant CH_2Cl_2 : C 40.70, H 4.13, N 7.49.

La réaction de CrCl_3 avec le $\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TAC}$ ou $i\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TAC}$ à reflux dans le toluène sous atmosphère d'azote conduit, après 12 heures, à la formation des poudres mauve. Chaque poudre est filtrée puis lavée pour éliminer le ligand qui n'a pas réagi, après le séchage sous vide. Nous avons obtenu 54% du complexe $\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **42** et 32% du complexe $i\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **43** (Schéma 26).

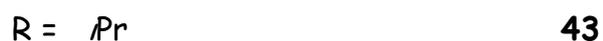
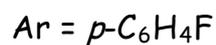


Schéma 26 : Préparation des complexes $\text{R}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$

Les deux complexes sont identifiés par analyse élémentaire qui montre un pourcentage de: C 45.37, H 4.10, N 8.33 pour le complexe $\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **42** et C 44.97, H 4.80, N 8.63 pour le complexe $i\text{Pr}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{TACCrCl}_3$ **43**.

Les quatre complexes sont insolubles dans les solvants non-coordinants comme le toluène, le dichlorométhane et l'éther, même à des températures élevées. La solubilité dans des solvants polaires tels que le THF ou l'acétonitrile conduit à une décomplexation du ligand TAC. En effet, des tentatives répétées des expériences de recristallisation donnent juste des cristaux du ligand TAC ou de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$.

Les quatre complexes synthétisés ont la même formule générale (figure 30). Ils ont trois atomes d'azote qui ont la possibilité de donner trois doublets libres d'électron pour former des liaisons avec Cr (III).

Figure 30 : Complexes asymétriques $R(\text{FPh})_2\text{TACCrCl}_3$.

Par conséquent, la structure et les liaisons du complexe $i\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **43** ont été examinées par des méthodes DFT. Ces méthodes donnent la distance Cr-ligand au sein de 2 ppm pour les complexes $R_3\text{TACCrCl}_3$ (R= alkyle). La figure 31 représente la structure calculée du complexe **43**. Les liaisons Cr-N(aniline) (2.18 Å) sont nettement plus longues que la liaison Cr-NiPr (2.15 Å) et également par rapport au calcul d' $i\text{Pr}_3\text{TACCrCl}_3$ (2.14 Å). Ce constat est confirmé par l'observation expérimentale qui montre que l'aniline triazacyclohexane permet la substitution de ligands dans un avec un solvant donneur.

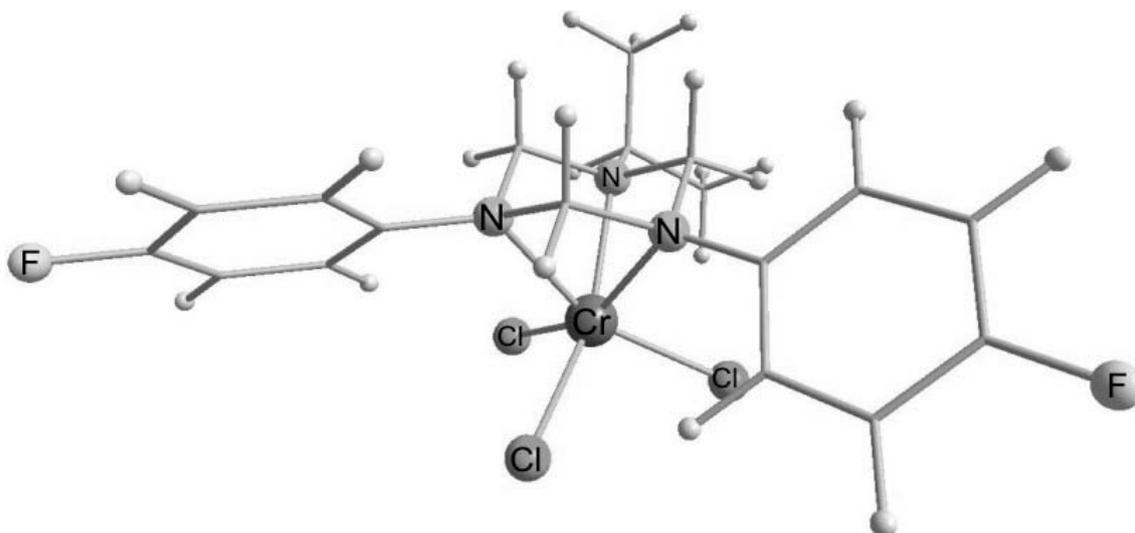


Figure 31: Structure calculée par DFT du complexe $iPr(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ **43.**

La réaction du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ avec un mélange de [0.6 $(\text{CyHEt})_3\text{TAC}$, 0.27 $(\text{CyHEt})_2(o\text{-FPh})_1\text{TAC}$ et 0.13 $(\text{CyHEt})(o\text{-FPh})_2\text{TAC}$] dans le DCM et sous atmosphère d'azote conduit à la formation de trois complexes. La séparation de ces complexes est réalisée par chromatographie sur colonne sur gel de silice.

La première fraction séparée, est une solution mauve du $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ dans DCM. L'évaporation lente de DCM, à température ambiante et à l'air libre, donne des cristaux mauve sous forme des aiguilles du complexe $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ **44**, qui est très stable à l'air.

La deuxième fraction, est probablement $(\text{CyHEt})_2(o\text{-Fph})\text{TACCrCl}_3$ dans le DCM qui dépose un précipité mauve la décantation a permet d'isoler un solide mauve et une solution muove aussi puis les analyser par RMN ^{19}F .

- La solution contient des signaux à -82 ppm (larges) il s'agit clairement d'une étroite $o\text{-FPh}$ au chrome paramagnétique, et un signal à -136 ppm correspondant à un excès de ligand libre.
- Le solide contient un pic à -146 ppm, qui indique un autre complexe possible $(\text{CyHEt})_2(o\text{-Fph})\text{TACCrCl}_3$ **45** qui est instable. L'analyse élémentaire de ce complexe indique sa décomposition.

La troisième fraction est séparée lentement, elle passe difficilement sur le gel de silice, mais elle se décompose juste après la collection. On suppose probablement la formation d'un troisième complexe asymétrique qui est le $(\text{CyHEt})(o\text{-Fph})_2\text{TACCrCl}_3$.

La structure du complexe $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ **44** a été établie par la diffraction des rayons X. Cette étude montre que le complexe est dans une symétrie C_3 , où les trois molécules symétriques (CyHEt) forment un angle de 120° autour d'un axe de rotation passant par le point central du cycle triazacyclohexane et de l'atome de chrome.

La structure du complexe $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ **44** est représentée sur la figure 32. Cette structure montre que ce complexe est une géométrie octaédrique avec trois atomes d'azote liés avec un chrome dans une coordination k^3 où tous les substituants sont équatoriaux. Les plus importants distance et angles sont illustrés sur le tableau 3.

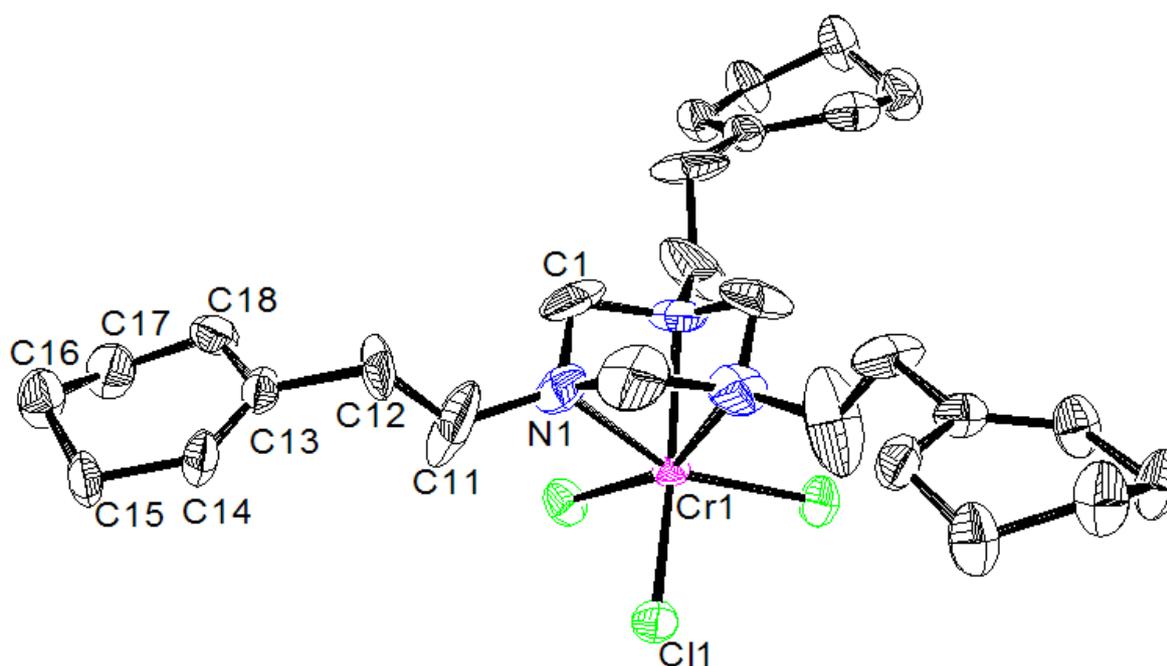


Figure 32 : Structure cristallographique du complexe $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ **44, pour une vue claire on a éliminé les atomes d'hydrogène. Les Ellipsoïdes sont établies à une probabilité de 50%.**

La longueur de la liaison Cr1-N1 du complexe **44** est un peu courte que les longueurs de liaisons observées dans les autres complexes de Cr(III) [60, 62, 73], et identique aux des longueurs de Cr-N dans les complexes $(n\text{-Octyl})_3\text{TACCrCl}_3$ et $(\text{PhEt})_3\text{TACCrCl}_3$ qui sont de $2.095(7) \text{ \AA}$ et $2.097(18) \text{ \AA}$ respectivement [16]. Cette liaison est aussi courte par rapport à celle du complexe tri(*n*-butyl)-1,4,7-triazacyclononane Cr(III) (2.1 \AA), [74]. Cette comparaison avec les complexes des triazacyclohexanes montre que l'augmentation de la taille des substituants du triazacyclohexane conduit à un complexe du chrome plus dur.

Distances(Å)		Angles(°)	
Cr1-N1	2.095(5)	N1-Cr1-N1	67.0(3)
Cr1-Cl1	2.2789(14)	N1-Cr1-Cl1	95.62(17)
N1-C1	1.486(10)	N1-Cr1-Cl1	157.73(18)
N1-C11	1.492(11)	Cl1-Cr1-Cl1	99.50(6)
C11-C12	1.430(12)	C11-N1-Cr1	127.0(6)
C12-C13	1.538(13)	C1-N1-C1	109.5(9)
C13-C14	1.366(9)	C11- C12- C13	117.5(9)
C14-c15	1.495(11)	C14 -C13- C12	122.5(11)

Tableau 3 : Sélection des longueurs de liaisons et des angles du complexe 44.

Comme on a observé dans les complexes triazacyclohexanes de coordination k^3 les angles N-C-N sont beaucoup plus petits que l'angle idéal de l'octaèdre de 90° , mais elles restent un peu large en comparaison avec celui décrites dans la littérature (66.2(5)).

Le réseau cristallin montre une poursuite de symétrie C_3 (Figure 33). Les complexes de chrome triazacyclohexanes **44** sont jalonnés dans les colonnes avec les trois chlorures d'une molécule assise sur le proton axial du méthylène triazacyclohexane du complexe ci-dessous. Ces $Cl \cdots H1A$ est de 2.925 Å sont moins forts que les interactions observées dans les autres complexes triazacyclohexanes 2.729 Å [64]. On trouve aussi une forte liaison d'hydrogène entre les atomes chlorure et les hydrogène du C12 du complexe ci-dessous $Cl \cdots H12A$ 2.592 Å (Figure 34).

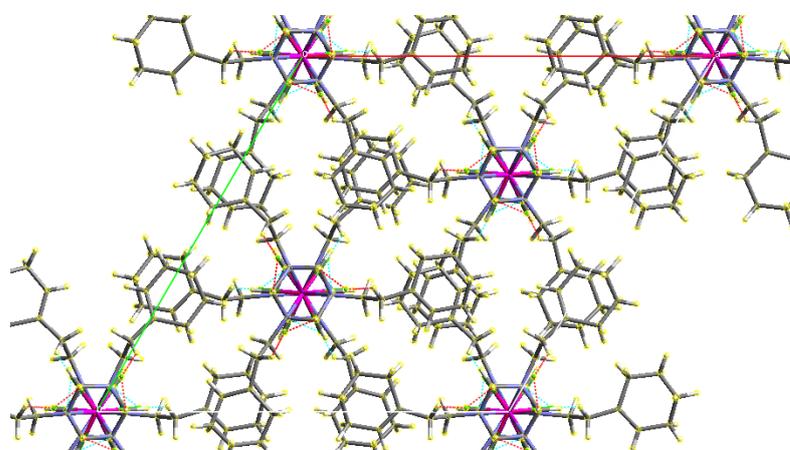


Figure 33 : Symétrie C_3 du $(CyHEt)_3TACCrCl_3$ 44.

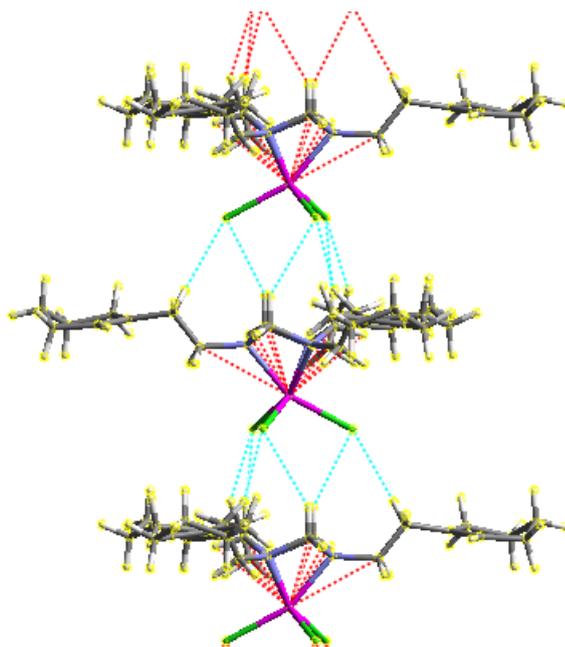


Figure 34 : Intramolécule Cl \cdots H, liaisons hydrogène du (CyHEt) $_3$ TACCrCl $_3$ **44.**

Conclusion

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes (Ar $_3$ TAC) avec le Cr(III) s'avère difficile.

Les réactions des ligands asymétriques **13**, **14**, **15** et **16** avec le chrome ont donné des complexes de coordination en k^3 octaédrique. Ces derniers sont insolubles dans les solvants non polaires et se décomposent dans les solvants coordinants. L'étude théorique par la DFT du complexe **44**, confirme leur mode de coordination en k^3 .

La réaction de coordination d'un mélange de (0.6 (CyHEt) $_3$ TAC, 0.27 (CyHEt) $_2(o$ -FPh) $_1$ TAC et 0.13 (CyHEt)(o -FPh) $_2$ TAC) avec le CrCl $_3$ (THF) $_3$ donne un mélange de complexes qui sont séparés par une chromatographie sur colonne. Le complexe (CyHEt) $_3$ TACCrCl $_3$ séparé est très stable à l'air. La structure de ce dernier **44**, montre un mode de coordination en k^3 des atomes d'azote dans lesquels tous les substituants sont en position équatoriale dans une symétrie C $_3$.

CHAPITRE 2

LES COMPLEXES DU CUIVRE (I) TRIAZACYCLOHEXANES

Introduction

Les complexes du Cr(III) triazacyclohexane sont presque tous identiques dans les propriétés chimiques et aussi au mode de coordination, mais d'autre part ils ont les mêmes problèmes de paramagnétiques et d'insolubilité dans tous les solvants non polaires. Pour ces raisons, nous avons préparé et caractérisé de nouveaux complexes diamagnétiques Cu(I) triazacyclohexanes.

Les complexes du cuivre avec trois atomes d'azote de coordination jouent un rôle important dans la biologie et à l'activation du dioxygène [75-76]. Au cours des dernières années, quelque complexes de Cu(I) triazacyclohexanes sont investigués [38, 47, 77]. Ces complexes sont établis par traitement de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) avec des ligands R_3TAC dans le CH_2Cl_2 .

Les complexes $[\text{R}_3\text{TACCu(I)}]^+$ sont extrêmement sensibles à l'air. Des complexes plus stables de $[\text{R}_3\text{TACCu}(\text{PPh}_3)]\text{X}$ peuvent être obtenus par le remplacement d'acétonitrile par Ph_3 . toutes les tentatives faites pour laver $[\text{R}_3\text{TACCu}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{X}$ avec THF ont donné lieu à un échange d'acétonitrile donnant les complexes $[\text{R}_3\text{TACCu}(\text{THF})]\text{X}$ (Schéma 27). Ces complexes sont diamagnétiques et donc faciles à examiner par RMN.

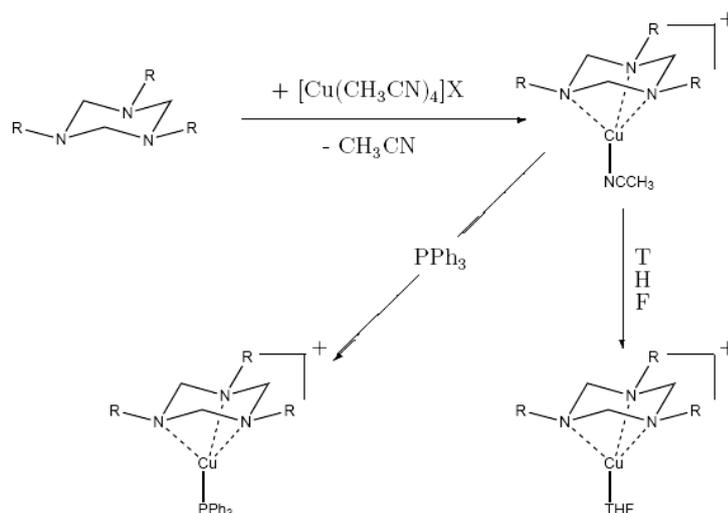


Schéma 27 : Synthèses des complexes $[\text{R}_3\text{TACCu}(\text{L})]\text{X}$, $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PPh_3 , THF ; $\text{X}^- = \text{BF}_4, \text{PF}_6$

II.II.1 Les complexes des $\text{Ar}_3\text{TACCu}(\text{I})$

Le traitement de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ avec le ligand **2** dans le DCM donne une solution jaune après un jour, la couleur devient verte.

Le spectre RMN ^1H de cette solution illustre des pics caractérisant les méthyles de triazacyclohexane complexé. Tandis que dans le ligand libre, les protons du cycle sont indiscernables et montrent un signal large à environ 4.8 ppm, à température ambiante, leur signal est divisé dans le complexe Cu (I) en deux doublets pics, indiquant une coordination k^3 et un environnement symétrique.

Le spectre RMN ^{19}F montre un seul pic vers -124.07 ppm qui correspond aux trois atomes de fluore symétrique, et un autre pic caractérise les quatre atomes de fluore de la molécule BF_4 .

La comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature [3, 78-79] nous a permis de supposer que le complexe obtenu est $[(o\text{-FPh})_3\text{TACCu}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ **46** (Figure 35), mais ce complexe est très instable.

Figure 35 : Le complexe [(*o*-FPh)₃TACCu(PPh₃)]BF₄ 46.

La réaction du ligand (*p*-MePh)₃TAC **5** avec le [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ conduit à une décomposition ou à une fragmentation du ligand puis ce dernier est coordonné avec le Cu(I) pour donner à la fin un complexe bimétallique [CuCH(*p*-MePh-N)₂]₂ **47**.

Ce ligand adopte (*p*-MePh)₃TAC **5** une conformation monoaxiale (eea) [32] est c'est la même conformation observée pour le Bn₃TAC [31], ce dernier donne un complexe monométallique de coordination *k*³ avec Cu(I). Le remplacement des groupements benzyliques par des aryles (*p*-MePh) et on utilise le même mode opératoire, le complexe Bn₃TACCu(I) qui n'a pas donné les mêmes résultats.

Pour la coordination du **5** avec Cu(I) on présume que les complexes ne sont pas formés à cause de la faible donation des doublets libres portés par les atomes d'azote. L'interaction entre ces doubles libres et les π orbitales des cycles empêche la donation des doublets libres au métal.

On était surpris de trouver un notre complexe dû à la défragmentation du ligand ou à la décomposition du complexe. Ce complexe [CuCH(*p*-MePh-N)₂]₂ **47** est étudié par RX (Figure 36), la structure montre un complexe bimétallique dans une symétrie D_{2h} où les quatre atomes d'azote sont dans le même plan. La Liaison entre le Cu-N est de 1.88 Å, courte comparée avec les liaisons Cu-N qui sont de 1.96Å dans les complexes R₃TACCu, pour la distance entre les deux métaux Cu-Cu est de 2.49Å.

Ce complexe est déjà connu, il a été synthétisé pour la première fois par Bradley en 1956 avec une simple réaction de N,N'-di*p*-tolylformamidine (*p*-CH₃C₆H₄NCHNC₆H₄-*p*-CH₃) avec un dérivé du Cu(I) [80].

En 1988 Cotton a étudié l'absence de la liaison Cu-Cu de ce complexe par les méthodes théoriques [81].

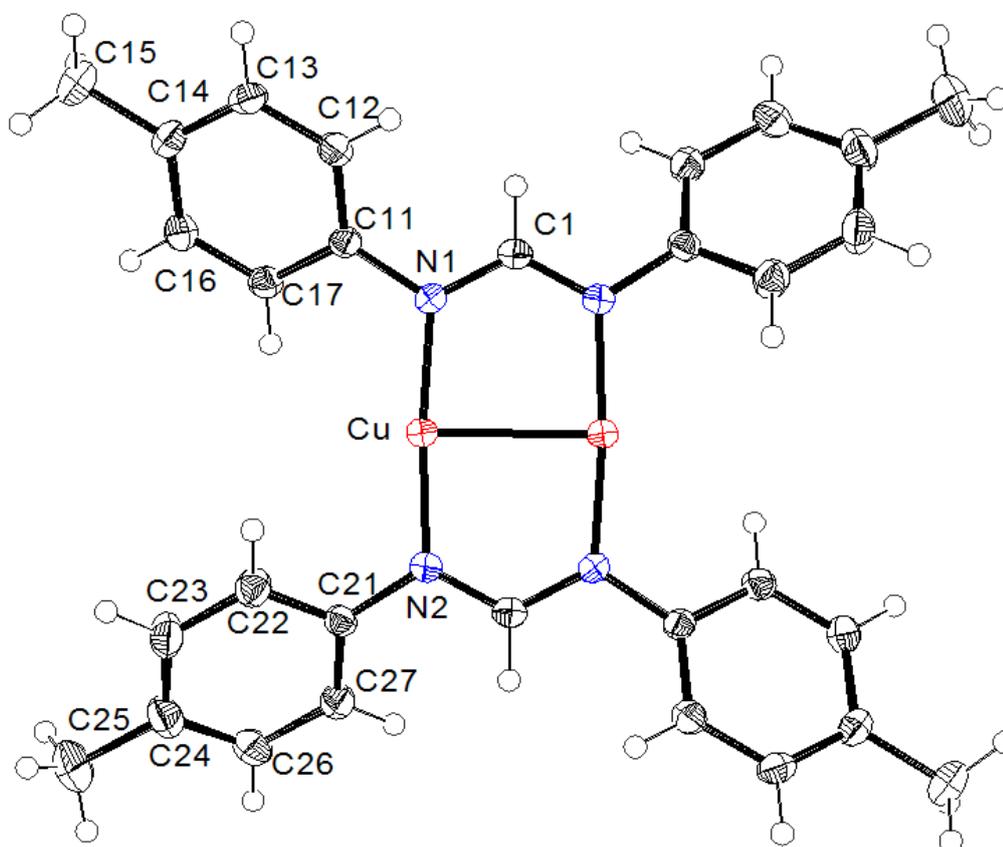


Figure 36 : Structure cristallographique du complexe $[\text{CuCH}(p\text{-MePh-N})_2]_2$ 47. Les Ellipsoïdes sont établies à une probabilité de 50%.

II.II. 2 Les complexes du Cu(I) triazacyclohexanes asymétriques

Le complexe $[\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TACCu}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ **48** est synthétisé en traitant le $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ avec le $\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TAC}$ **28a** et en remplaçant l'acétonitrile par le triphényle phosphine PPh_3 (Schéma 29).

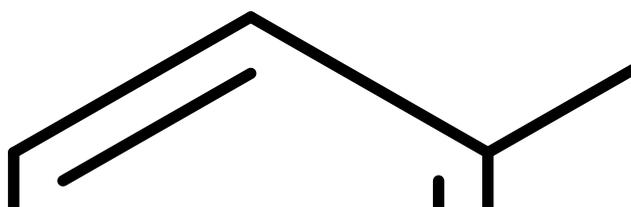


Schéma 29 : préparation du complexe 48.

On observe une différence remarquable dans la région 0 – 4 ppm des deux spectres RMN ^1H du complexe **48** et du ligand libre **28a**, les six protons du cycle triazacyclohexane du ligand libre **28a** montrent un signal large d'environ 3.3 ppm (Figure 37) ce signal est divisé dans le complexe Cu(I) en deux pics, un pic singulier vers 3.6 caractérise les deux protons de méthyle adjacent aux deux propyles, l'autre singulier correspond aussi aux quatre protons des groupes méthyles qui sont entre le groupe benzyle et le groupe propyle (Figure 38).

Nous avons remarqué aussi un changement de signal du CH_2 des deux groupes propyles, sur le spectre du ligand libre le pic des protons est un multiple vers 2.25 ppm et pour le complexe juste deux pics un vers 2.4 ppm et l'autre à 2.5 ppm, ce qu'il indique un découplage avec les protons du méthylène adjacent. Cet effet peut être à cause des interactions.

Le spectre RMN ^{19}F du complexe **48** montre deux signaux, un multiple vers -117.66 ppm d'intégrale 1, il s'agit du fluore du groupe benzyle et un autre signal singulier à -152.36 ppm d'intégrale 4 correspond aux quatre atomes de fluore du groupe BF_4 .

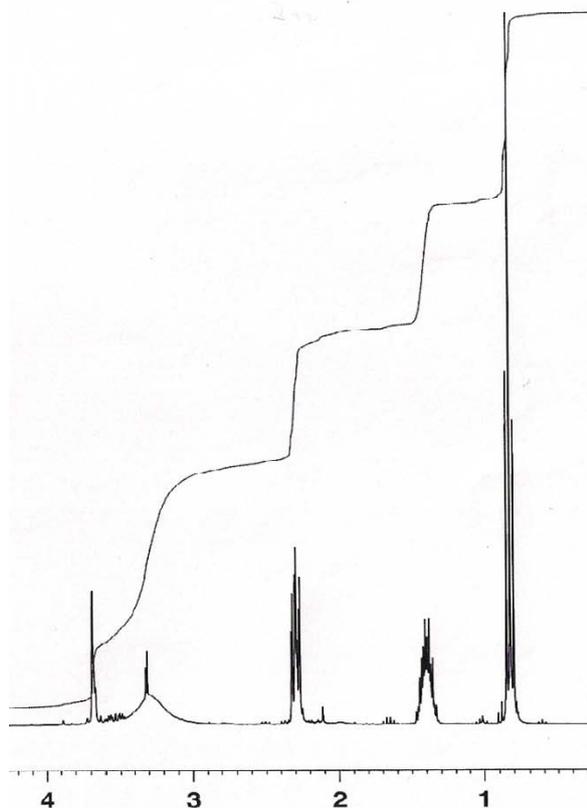


Figure 37 : Spectre RMN ^1H du ligand libre $\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TAC}$ 28a dans la région 0-4 ppm.

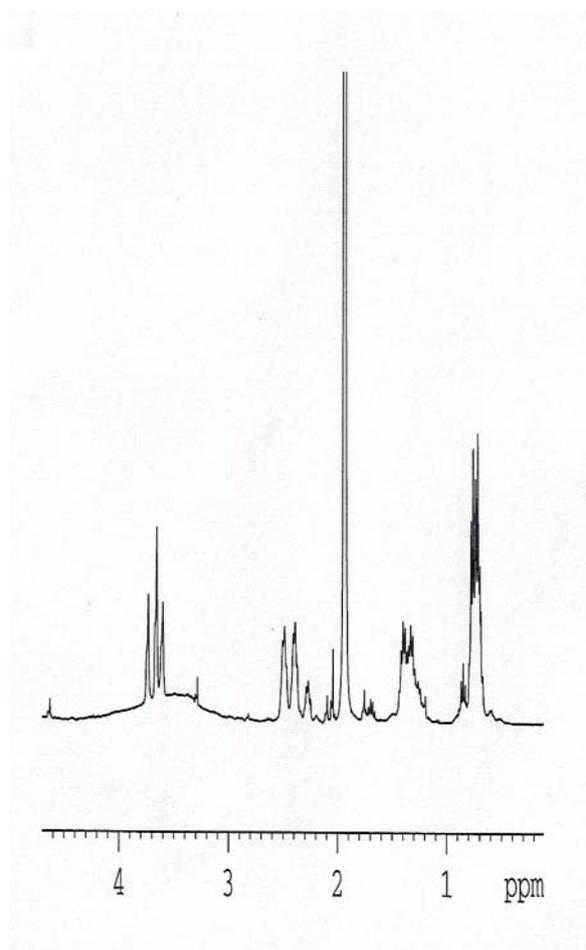


Figure 38 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TACCu}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ 48 dans la région 0-4 ppm.

Le complexe $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ **49** est préparé à partir du mélange du $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$, PPh_3 et le ligand **35** dans le dichlorométhane.

Les mêmes résultats précédemment décrits sont observés pour le spectre RMN ^1H du complexe **49**.

Pour le spectre RMN ^{31}P (Figure 39) on observe un seul signal vers 7.88 qui correspond au phosphore du complexe d'après la littérature [77].

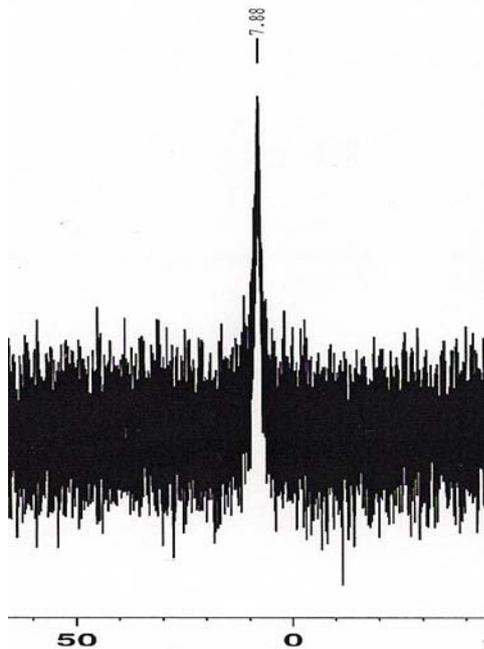


Figure 39 : Spectre RMN ^{31}P du complexe $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ 49.

Nous avons présumé que le complexe forme une coordination k^3 (Figure 40).

Figure 40 : Le complexe $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ 49.

Conclusion

Les réactions des ligands asymétriques avec le cuivre ont donné des complexes de coordination en k^3 octaédriques. Ces derniers sont semblables aux complexes des triazacyclohexanes symétriques.

CHAPITRE 3

LES COMPLEXES DU NICKEL(II) TRIAZACYCLOHEXANES

II.III.1 Les complexes du Ni(II) triazacyclohexane symétriques

La réaction des trois ligands, (*o*-FPh)₃TAC **2**, (*p*-FPh)₃TAC **3** et Pr₃TAC **8** avec le [Ni(MeCN)₆]²⁺ conduit à la formation des trois complexes [(*o*-FPh)₃TACNi(MeCN)₃]²⁺ **50**, [(*p*-FPh)₃TACNi(MeCN)₃]²⁺ **51** (Schéma 30) et [Pr₃TACNi(MeCN)₃]²⁺ (**54**) (Schéma 31).

Schéma 30 : Préparation des complexes **50** et **51**.

Ces composés sont solubles dans les solvants polaires tels que le dichloreométhane, [nitrométhane](#) et l'acétonitrile. Les composés, **50**, **51** et **54** sont obtenus sous forme de sels avec un rendement de 36 et 31% pour les Ar₃TACNi²⁺ et pour le R₃TACNi²⁺ c'est une réaction sélective.

Schéma 31 : Préparation du complexe **54**.

Nickel(III) a une configuration d^8 électrons dans un arrangement octaédrique. Les spins des huit électrons sont alignés les uns avec les autres résultent le paramagnétisme.

Les Analyse par RMN montrent que les trois complexes du nickel **50**, **51** et **54** contiennent un seul triazacyclohexane. Sur les spectres RMN ^1H on voit clairement des groupes Me_3CN qui apparaissent autour de -30 ppm, et pour les méthyles du cycle triazacyclohexane (N- CH_2 -N) environs 32 ppm.

Les spectres RMN ^{19}F de **50**, **51** indiquent les présences de ligands libres vers -122.44, -121.22 ppm respectivement et les pics des atomes fluor coordonnés environ -74 ppm pour le complexe **50** ce qui montre une géométrie symétrique et trois pic doublets vers -111.37 (J = 38 Hz), -110.37 (J = 102 Hz), -109.64 (J = 164Hz) ppm pour le complexe **51**, donc on trouve trois atomes de fluore dans des environnements différents cela signifie que le nickel a une coordination asymétrique.

Le changement du groupement attracteur F par un groupement donneur comme méthyle ou un groupe *o*-Me empêche la formation des complexes.

II.III.2 Les complexes du Ni(II) triazacyclohexanes asymétriques

II. III.2.a Les complexes $[\text{R}(\text{FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$

Le traitement du $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ avec les ligands asymétriques *i*Pr(*p*-FPh) $_2$ TAC **16**, *i*Pr(*o*-FPh) $_2$ TAC **14** et Pr(*p*-FPh) $_2$ TAC **15** conduit à la formation des trois complexes (Schéma 32) $[\text{iPr}(\textit{p}\text{-FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **55**, $[\text{iPr}(\textit{o}\text{-FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **56** et $[\text{Pr}(\textit{p}\text{-FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **57** avec un rendement de 25, 67 et 28% respectivement.

55 et 56

57

Schéma 32 : Préparation des complexes 55, 56 et 57.

Les Analyses par la spectroscopie RMN montrent que les complexes de nickel contiennent un seul triazacyclohexane. Les quarts protons des groupements méthylènes du cycle triazacyclohexane ($_{Ar}N-CH_2-N_R$) apparaissent entre 25 et 32 ppm et les autres deux protons ($_{Ar}N-CH_2-N_{Ar}$) entre 42-52 ppm. La Figure 41 représente le spectre RMN 1H du complexe **55** dans les différentes régions.

Les spectres RMN ^{19}F de **55, 56 et 57** montrent des pics des atomes de fluore coordonnés environ -88 ppm. Le tableau 4 illustre les importants valeurs de l'RMN.

RMN¹H (400 MHz): δ	55	56	57
MeCN	-30	-30	-30
<i>Ar</i> N-CH ₂ -N _{<i>Ar</i>}	52	55	42
<i>Ar</i> N-CH ₂ -N _{<i>R</i>}	32	25	30
RMN¹⁹F (376 MHz): δ			
F-ph	-89.07 s	-88.64 s	-87 s
BF ₄ / PF ₆	-153.35	-153.70	-145

Tableau 4: Déplacements chimiques des complexes 55, 56 et 57.

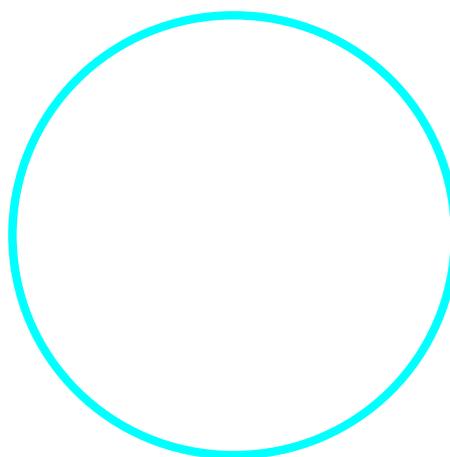


Figure 41 : Spectre RMN ¹H du complexe 55 dans les différentes régions.

II. III.2.b Les complexes $[\text{R}'\text{R}_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{+2}$

La réaction entre le $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ et le ligand $\text{Pr}_2(p\text{-FBn})\text{TAC}$ dans l'acétonitrile à température ambiante et sous atmosphère d'azote donne une solution bleu qui contient 38% du complexe $[\text{Pr}_2(p\text{-FBn})\text{TACNi}(\text{MeCN})_3] (\text{BF}_4)_2$ **58** (Schéma 33), ce complexe est très soluble dans les solvants polaires.

Schéma 33 : Préparation du complexe **58**.

Le spectre RMN ^1H (Figure 42) du complexe **58** montre la présence des protons méthylènes du cycle triazacyclohexane dans une large bande vers 37 ppm et l'acétonitrile coordonné vers -30 ppm comme es attendue, les deux protons benzylique (Ph-CH_2) dans un large pic vers 133 ppm et les quatre protons des méthylènes du Pr (N-CH_2) vers 200 ppm ce qui confirme la coordination de ce ligand.

Sur le spectre RMN ^{19}F on remarque la présence de trois pics, le premier vers -110.49 ppm caractérise le fluore du ligand cordonné, le deuxième vers -116.21 correspond au fluore du ligand libre et le troisième vers -149.96 ppm caractérise les atomes de fluore du BF_4 .

Le spectre RMN ^{13}C du complexe indique un couplage J de C-F de 226 Hz plus petit que le couplage mesure du complexe diamagnétique $\text{FBn}_3\text{TACZn}^+\text{Et}$ [3] qui est 249 Hz et plus grand par rapport au complexe symétrique $\text{FBn}_3\text{TACNi}^{2+}(\text{MeCN})_3$ qui donne une valeur de 169 Hz [81].

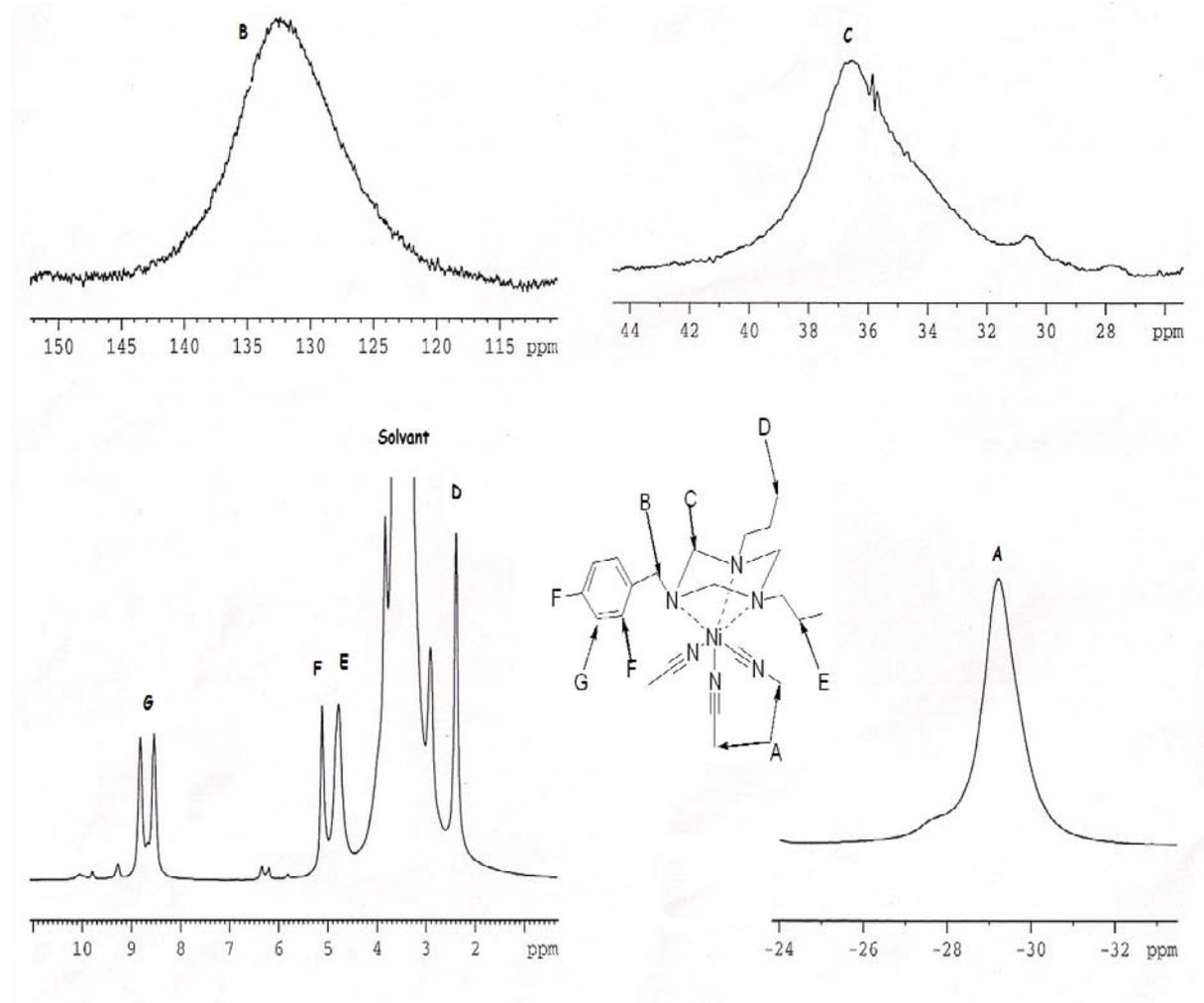


Figure 42 : Spectre RMN ^1H du complexe 58.

Le traitement du $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ avec les ligands asymétriques $\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TAC}$ **34b**, et $\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TAC}$ **36b**, conduit à la formation des complexes du nickel $[\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **59** et $[\text{Pr}(\text{PhEt})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **60** (Figure 43).



59

60

Figure 43 : Les complexes $[\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **59 et $[\text{Pr}(\text{PhEt})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ **60**.**

Les caractérisations spectroscopiques par RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{19}F de ces complexes **59** et **60** montrent une coordination forte des ligands triazacyclohexanes symétriques du mode k^3 analogue à celle trouvées dans les ligands triazacyclohexanes symétriques [82].

Conclusion

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes avec les métaux de transition (Cr(III), Cu(I), Ni(II)) est impossible en raison des interactions des doublets libres et les orbitales p (ou des électrons Π) des cycles phényles. A l'exception du ligand 1,3,5-tris(*o*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane qui porte un fluore en position ortho qui réduit le recouvrement entre les doublets libres portés par les atomes d'azote et les orbitales des cycles phényles est forme des complexes très instables.

Le ligand 1,3,5-tris(*p*-tolyl)-1,3,5-triazacyclohexane qui a une conformation différente des autres aryles triazacyclohexanes (aee) forme un complexe bimétallique dû a la défragmentation du ligand.

La coordination des ligands triazacyclohexanes asymétriques de type R(FPh)₂TAC (**13**,**14**,**15** et **16**) avec le Cr(III) donne des complexes mauve insolubles dans les solvants organiques et décomposent dans les solvants polaires tels que le THF ou l'acétonitrile. Ces complexes sont caractérisés par l'analyse élémentaire. Une étude théorique est effectuée sur le complexe **16** montrer que ces complexes adoptent une géométrie octaédrique avec une coordination k^3 . La réaction de complexation d'un mélange de (0.6 (CyHEt)₃TAC, 0.27 (CyHEt)₂(*o*-FPh)₁TAC et 0.13 (CyHEt)(*o*-FPh)₂TAC) avec le CrCl₃(THF)₃ donne un mélange de complexes qui sont séparés par une chromatographie sur colonne. Le complexe (CyHEt)₃TACCrCl₃ séparé est très stable a l'air. La structure de ce dernier illustre une géométrie octaédrique de coordination k^3 où tous les substituants adoptent des orientations équatoriales, avec un angle N-M-N de 67 °.

La réaction de coordination des triazacyclohexanes asymétriques avec le [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ forme des complexes de sels sensible a l'air, le changement d'un groupement acetonitrile (CH₃CN) par un group triphénylesphosphine (PPh₃) rend ces complexes un peu stables. Les complexes [Pr₂(*o*-FBn)TACCu(PPh₃)₃]BF₄ **48** et [Pr(PhPr)₂TACCu(PPh₃)₃]BF₄ **49** sont diamagnétiques, la caractérisation de ces dernier par la 'RMN indique une coordination k^3 avec un seul ligand triazacyclohexane dans une géométrie octaédrique.

PARTIE III

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 TECHNIQUES ET METHODES D'ANALYSE

III.1 .1 Techniques utilisées

Toutes les réactions de coordination décrites sont réalisées sous atmosphère inerte en utilisant soit la technique des tubes de Schlenk ou la boîte à gant.

Les Solvants ont été séchés suivant les méthodes standards, ils ont été distillés ou sont séchés par l'oxyde d'aluminium activé. Ensuite ils ont été di-oxygéné par extraction répétée avec l'azote.

III.1.2 Méthodes d'analyses

III.1. 2.a Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{15}N RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker MXR-300, ARX-400, Acance-400 ou -500. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne lorsque CDCl_3 est utilisé comme solvant (CHCl_3 : δ 7.26, CDCl_3 : δ 77.00). Dans le cas de CFCl_3 (0 ppm for ^{19}F), MeNO_2 (381.5 ppm). Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire RMN : s (singulier), d (doublet), dd (doublet dédoublé), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

III.1. 2.b Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés ont été effectuées soit à l'Université de Montréal soit à unversity of Bath.

III.1. 2.c Analyses théoriques

Les calculs théoriques ont été effectués par le Professeur Randolph D. Köhn, Department of Chemistry, University of Bath, Bath, BA2 7AY, UK.

III.1.2. d Analyses structurales aux rayons-X

Les analyses radiocristallographiques des composés synthétisés ont été réalisées à 150 K, à l'aide d'un diffractomètre à Nonius Kappa CCD doté d'une radiation monochromatique Mo K α radiation (0.71073 Å). La structure cristalline du CrCl₃(THF)₃ a été collectée à l'aide d'un diffractomètre Bruker Microstar équipé de 'Rotating Anode' et d'un monochromateur au graphite Cu-K α (1.54186 Å). La finement des mailles et la réduction des données (data) ont été réalisées en utilisant soit Nonius Software [83] ou l'APEX2 [84].

Les structures moléculaires ont été résolues par méthodes directes et affinées par "full matrix least-squares on F²" en utilisant les programmes WINGX-1.70 [85], SHELXS et SHELXL [86]. Tous les atomes sauf les atomes d'hydrogène ont été raffinés anisotropiques, les atomes d'hydrogène ont été raffinés par calcul de position. Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide d'ORTEP³² ou MERCURY 1.4.2.

CHAPITRE 1

SYNTHESES DES LIGANDS TRIAZACYCLOHEXANES

III. I LIGANDS SYMETRIQUES

III.I.1 Ligands symétriques (Ar₃TAC)

1. Synthèse du 1,3,5-trisphényl-1,3,5-triazacyclohexane, 1

(2.04 g, 21.94 mmol) d'aniline est dissous dans 10 mL d'éthanol, après 5 min d'agitation (37%, 2.70 mL, 36 mmol) de formaldéhyde ajouté goutte a goutte, l'ensemble est agité a température ambiante. La réaction est arrêtée lorsqu'un contrôle par chromatographie sur couche mince indique que l'aniline a totalement disparu avec formation d'un précipite blanc (après 3 heures). Ce solide est filtré et lavé avec l'hexane, puis séché sous vide pour donner 6 g (87%) de **Ph₃TAC**.

Formule brute: C₂₁H₂₁N₃

Masse molaire: 315.41

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 7.3-6.9 (m, 15H, Ph), 4.9 (d, 6H, -NCH₂N-).

2. Synthèse du 1,3,5-tris(o-Fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane, 2[87]

(2 mL, 20 mmol) de *o*-fluoroaniline est dissous dans 10 mL d'eau et (1.15 g, 20.50 mmol) d'hydroxyde de potassium, après 5 min d'agitation (37%, 2.70 mL, 36 mmol) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. La réaction est arrêtée lorsqu'un contrôle par chromatographie sur couche mince indique que le fluoroaniline a totalement disparu (après 12 heures). Le mélange est extrait avec l'éther, la phase étherée est séchée sur MgSO₄. Après condensation d'éther et laissé évaporé lentement à température ambiante des cristaux incolore se forme aiguilles sont isolés 5.20 g (70%) de **(*o*-FPh)₃TAC**.

Formule brute: C₂₁H₁₈F₃N₃

Masse molaire: 369.42

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 250 MHz): δ 7.40-6.70 (m, 12H, Ar), 4.8 (s, 6H, -NCH₂N-).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 153.71 (d, 3C, *o*-FC_{ph}), 135.44 (ds, 3C, C_{ph}-N), 123.32 (d, 3C, *m*-CH_{ph}), 122.23 (d, 3C, *o*-CH_{ph}), 120.23 (d, 3C, *m*-CH_{ph}), 114.80 (d, 3C, *p*-CH_{ph}), 68.59 (t, 3C, NCH₂N).

3. Synthèse du 1,3,5-tris(*p*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane, **3**

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution (3.45 mL, 36 mmol) de *p*-fluoroaniline dans 20 mL d'éthanol. Après 3 heures sous agitation à 25 °C la réaction est arrêtée lorsqu'un contrôle, effectué par chromatographie sur couche mince montre que le fluoroaniline a totalement réagi. Un précipité blanc est formé, ce précipité est ensuite filtré, lavé avec l'éthanol et séché sous vide pour donner 12.23g (92%) de **(*p*-FPh)₃TAC**.

Formule brute: C₂₁H₁₈F₃N₃

Masse molaire: 369.42

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.00-6.9 (m, 12H, Ar), 4.73 (s, 6H, -NCH₂N-).

*RMN*¹³*C* (*CDCl*₃, 75 MHz): δ 157.9 (d, 3C, *p*-FC_{ph}), 144.9 (d, 3C, C_{ph}-N), 119.9 (d, 6C, *m*-CH_{ph}), 115.9 (d, 6C, *o*-CH_{ph}), 70.4 (t, 3C, NCH₂N).

*RMN*¹⁹*F* (*CDCl*₃, 400 MHz): δ -122.2 3F(m)

*RMN*¹⁵*N* (*CDCl*₃, 500 MHz): 68 3N

4. Synthèse du 1,3,5-tris(*o*-méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane, 4

(2 mL, 19 mmol) de *p*-toluidine est dissous dans 10 mL d'éthanol après 5 min d'agitation (37%, 2 mL, 26 mmol) de formaldéhyde est ajoutée goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. après 3 heures d'agitation le mélange est extrait avec l'éther, la phase étherée est séchée sur MgSO₄. Après condensation l'éther est évaporé lentement à température ambiante de cristaux incolores se forment en plaquette sont isolés 3.2 g (46%) de (*o*-MePh)₃TAC.

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃

Masse molaire: 357.53

*RMN*¹*H* (*CDCl*₃, 250 MHz): δ 7.5-6.8 (m, 12H, Ar), 5.1 (s, 4H, -NCH₂N-), 4.4 (s, 2H, -NCH₂N-), 2.1 (s, 9H, CH₃).

5. Synthèse du 1,3,5-tris(*p*-Méthylphényl)-1,3,5-triazacyclohexane, 5 [88]

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2 mL, 26 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution (2.42 mL, 22 mmol) de *p*-toluidine dans 20 mL éthanol. Après 1 heures d'agitation à 0 °C un précipité brun est formé, ce précipité est ensuite filtré et dissous dans

l'éther de pétrole. L'évaporation lente à température ambiante provoque la formation de cristaux bruns 6.4 g (81%) de

(*p*-MePh)₃TAC.

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃

Masse molaire: 357.53

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.1 (d, 6H, J = 9, Ar), 6.9 (d, 6H, J = 9, Ar), 4.8 (s, 6H, -NCH₂N-), 2.3 (s, 9H, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 146.71 (s, 3C, C_{Ar}-N), 130.81 (s, 3C, C_{Ar}-Me), 130.11 (d, 6C, *m*-C_{Ar}C), 118.40 (d, 6C, *o*-C_{Ar}), 69.98 (t, 3C, NCH₂N), 20.96 (s, 3C, CH₃).

6. Synthèse 1,3,5-tris(*o*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane, 6 [89]

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution (3.83 mL, 34 mmol) de *o*-anisidine dans 30 mL de toluène. La réaction est agitée pendant 8 heures, après la distillation de toluène sous vide, on isole 8.3 g (60%) de (***o*-MeOPh**)₃TAC.

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃O₃

Masse molaire: 405.53

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.4 (m, 3H, Ar), 6.8 (m, 3H, Ar), 6.7 (m, 6H, Ar), 4.8 (bs, 6H, -NCH₂N-), 3.7 (s, 9H, O-CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 147.5 (s, 3C, C_{Ar}-O), 137.0 (s, 3C, C_{Ar}-N), 123.3 (s, 3C, *o*-C_{Ar}CN), 121.3 (s, 3C, *m*-C_{Ar}CO), 111.0 (s, 3C, *p*-C_{Ar}), 110.2 (s, 3C, *m*-C_{Ar}C₂O), 71.20 (t, 3C, NCH₂N), 55.8 (s, 3C, CH₃-O).

7. Synthèse du 1,3,5-tris(*p*-methoxyphényl)-1,3,5-triazacyclohexane, 7 [90, 91]

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2 mL, 26 mmol) est ajoutée à une solution (2.46 g, 20 mmol) d'*o*-anisidine dans 10 mL d'éthanol. La réaction est agitée pendant 3 heures un précipité marron est formé, ce précipité est ensuite filtré, lavé avec éthanol froid et séché sous vide pour donner 7.2 g (88%) de (*p*-MeOPh)₃TAC.

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃O₃

Masse molaire: 405.53

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.1 (d, 6H, J = 9, Ar), 6.9 (d, 6H, J = 9, Ar), 4.6 (s, 6H, -NCH₂N-), 3.8 (s, 9H, O-CH₃).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 154.64 (s, 3C, C_{Ar}-O), 142.77 (s, 3C, C_{Ar}-N), 120.10 (d, 6C, *m*-C_{Ar}CO), 114.51 (d, 6C, *o*-C_{Ar}), 71.15 (t, 3C, NCH₂N), 55.60 (s, 3C, CH₃-O).

III.I.1 Ligands symétriques (Ar₃TAC)

8. Synthèse du 1,3,5-triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane, 8

Synthétisé suivant la méthode décrite dans la littérature [79,92].

Formule brute: C₁₂H₂₇N₃

Masse molaire: 213.36

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.2 (s, 6H, -NCH₂N-), 2.2 (t, 6H, N-CH₂). 1.45 (sep, 6H, CH₂), 0.8 (t, 9H, CH₃).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 74.57 (s, 3C, -NCH₂N-), 54.66 (t, 3C, N-CH₂). 20.69 (s, 6H, CH₂), 11.87 (t, 3C, CH₃).

9. Synthèse du 1,3,5-trisopropyl-1,3,5-triazacyclohexane, 9

Synthétisé suivant la méthode décrite dans la littérature [79].

Formule brute: C₁₂H₂₇N₃

Masse molaire: 213.36

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.5 (s, 6H, -NCH₂N-), 2.85 (m, 3H, N-CH), 1.07 (d, 18H, CH₃).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 68.5 (s, 3C, -NCH₂N-), 49.8 (s, 3C, N-CH), 19.9 (s, 6C, CH₃).

10. Synthèse 1,3,5-triscyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane, 10 [93]

(2.40 mL, 21 mmol) de cyclohexylamine est dissous dans 10 mL d'eau et (1.15 g, 20.50 mmol) d'hydroxyde de potassium, après 5 min d'agitation (37%, 2 mL, 27 mmol) de formaldéhyde est ajoutée goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. La réaction est arrêtée lorsqu'un contrôle par chromatographie sur couche mince indique que le cyclohexylamine a totalement disparu (après 1 heure). Le mélange est extrait avec l'éther, la phase étherée est séchée sur MgSO₄. Après condensation l'éther est laissé évaporé lentement à température ambiante des cristaux incolores se forme aiguilles sont isolés 4.7g (67%) de **(Cy)₃TAC**.

Formule brute: C₂₁H₃₉N₃

Masse molaire: 333.56

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 250 MHz): δ 3.59 (s, 2H, -NCH₂N-), 2.98 (s, 4H, -NCH₂N-), 2.67 (m, 2H, NCH), 2.45 (m, 1H, NCH), 1.93-1.06 (m, 30H, Cy).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 68.23 (s, 3C, NCH₂N), 58.38 (s, 3C, CH -N), 29.88 (s, 6C, *o*-C_{Cy}), 26.12 (s, 6C, *m*-C_{Cy}), 25.64 (s, 3C, *p*-C_{Cy}).

11. Synthèse du 1,3,5-trisbenzyl -1,3,5-triazacyclohexane, **11** [19, 94]

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de (3.7 mL, 34 mmol) benzylamine dans 20 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température ambiante, après l'évaporation de solvant le résidu huileux est cristallisé dans l'hexane. 0.88 g, 72% des cristaux incolores de Bn₃TAC sont isolés.

Formule brute: C₂₄H₂₇N₃

Masse molaire: 357.53

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.40-7.15 (m, 15H, Ph), 3.69 (s, 6H, -CH₂Ph), 3.44 (d, 6H, -NCH₂N-).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 128.42 (s, 3C, C_{ph}CH₂), 128.85 (s, 6C, *o*-C_{ph}CH₂), 128.18 (s, 6C, *m*-C_{ph}CH₂), 126.95 (s, 3C, *p*-C_{ph}CH₂), 73.73 (s, 3C, NCH₂N), 57.01 (s, 3C, CH₂-Ph).

12. Synthèse du 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazacyclohexane, **12** [19, 94]

Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution (2.5 mL, 34 mmol) d'allylamine dans 20 mL toluène. La réaction est agitée pendant 3 heures, après la distillation du toluène sous vide on isole un liquide incolore de 4.2 g (60%) de (*Allyl*)₃TAC.

Formule brute: C₁₂H₂₁N₃

Masse molaire: 207.32

*RMN*¹*H* (*CDCl*₃, 300 MHz): δ 5.82 (m, 3H, C=CH-C), 5.17 (m, 6H, CH₂=C), 3.34 (d, 6H, -NCH₂N-), 3.10 (d, 6H, J_{H,H} = 6.4 Hz, N-CH₂-C).

*RMN*¹³*C* (*CDCl*₃, 75.5 MHz): δ 134.76 (s, 3C, C=CH-C), 116.93 (s, 3C, CH₂=C), 73.13 (s, 3C, NCH₂N), 55.33 (s, 3C, N-CH₂-C).

III. II LIGANDS ASYMETRIQUES

III.II.1 Ligands asymétriques (mélange alkyle/aryle)

13. Synthèse du 1-Pr-3,5-bis(*o*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane, 13

n-Propylamine (3.95 mL, 48 mmol) et *o*-fluoroaniline (2.32 mL, 24 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 5.4 mL, 72 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 jours à température ambiante. La solution est condensée jusqu'à 8 mL et laissée une autre nuit. Après évaporation du solvant, la recristallisation dans l'hexane à température -20 °C est donnée 2.6 g (68%) des microcristaux incolores **Pr(*o*-FPh)₂TAC**.

Formule brute: C₁₈H₂₁N₃F₂

Masse molaire: 317.38

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

Trouvée: C 67.51, H 6.41, N 12.93.

*RMN*¹*H* (*CDCl*₃, 300 MHz): δ 7.28-6.85 (m, 8H, Ph), 4.73 (s, 2H, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 4.29 (s, 4H, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 2.61 (t, 2H, NCH₂Et), 1.54-1.42 (m, 2H, NCH₂CH₂Me), 0.86 (t, 3H, NCH₂CH₂Me).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 155.6 (d, $J = 245$ Hz, 2C, C_{ArF}), 137.5 (d, $J = 9$ Hz, 2C, -NAr), 124.5 (d, $J = 4$ Hz, 2C, Ar), 122.7 (d, $J = 8$ Hz, 2C, Ar), 120.4 (d, $J = 3$ Hz, 2C, Ar), 115.8 (d, $J = 21$ Hz, 4C, Ar), 71.2 (d, $J = 4$ Hz, 2C, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 69.5 (t, $J = 3$ Hz, 1C, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 54.1 (s, 1C, NCH₂Et), 20.9 (s, 1C, NCH₂CH₂Me), 11.9 (s, 1C, NCH₂CH₂Me).

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 282 MHz): δ -125.1 (m).

14. Synthèse du 1-*i*Pr-3,5-bis(*o*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane, **14**

Isopropylamine (4.10 ml, 48 mmol) et *o*-fluoroaniline (2.27 mL, 24 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 8 heures à température ambiante. La solution est condensée jusqu'à 8 mL et laissée une autre nuit. Après évaporation du solvant, la recristallisation dans l'hexane à température de -20 °C est donnée 2.78 g (73%) d'incolores microcristaux de ***i*Pr(*o*-FPh)₂TAC**.

Formule brute: C₁₈H₂₁N₃F₂

Masse molaire: 317.38

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

Trouvée: C 68.83, H 6.20, N 13.37.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.30-6.83 (m, 8H, Ar), 4.70 (s, 2H, N(Ar)CH₂N(Ar)-), 4.37 (s, 4H, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 3.12 (sep., $J = 6$ Hz, 1H, -CHMe₂), 1.07 (d, $J = 6$ Hz, 6H, -CHMe₂).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 155.6 (d, $J = 245$ Hz, 2C, C_{ArF}), 137.5 (d, $J = 9$ Hz, 2C, C_{ArN}), 124.4 (d, $J = 4$ Hz, 2C, Ar), 122.7 (d, $J = 8$ Hz, 2C, Ar), 120.6 (d, $J = 3$ Hz, 2C, Ar), 115.8 (d, $J = 21$ Hz, 2C, Ar), 69.9 (t, $J = 4$ Hz, 1C, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 68.4 (d, $J = 3$ Hz, 2C, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 49.0 (s, 1C, -CHMe₂), 20.4 (s, 2C, -CHMe₂).

$RMN^{19}F$ ($CDCl_3$, 282 MHz): δ -125.1 (m).

15. Synthèse du 1-Pr-3,5-bis(*p*- C_6H_4F -1,3,5-triazacyclohexane, 15

n-Propylamine (7.9 mL, 96 mmol) et *p*-fluoroaniline (4.54 mL, 48 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 10.8 mL, 144 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 jour à température ambiante un précipité blanc est formé, ce précipité est ensuite filtré et séché sous vide pour donner 4.0 g (52%) de **Pr(*p*-FPh)₂TAC**.

Formule brute: $C_{18}H_{21}N_3F_2$

Masse molaire: 317.38

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

Trouvée: C 67.87, H 6.56, N 13.06.

RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 6.90-6.84 (m, 8H, Ph), 4.63 (s, 2H, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 4.18 (s, 4H, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 2.50 (t, $J = 7$ Hz, 2H, NCH₂Et), 1.47 (sex., $J = 7$ Hz, 2H, NCH₂CH₂Me), 0.86 (t, $J = 7$ Hz, 3H, NCH₂CH₂Me).

$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 157.6 (d, $J = 240$ Hz, 2C, C_{Ar}F), 145.8 (s, 2C, C_{Ar}N), 119.5 (d, $J = 8$ Hz, 4C, Ar), 115.6 (d, $J = 22$ Hz, 4C, Ar), 72.0 (s, 2C, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 70.3 (s, 1C, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 54.1 (s, 1C, NCH₂Et), 20.82 (s, 1C, NCH₂CH₂Me), 11.9 (s, 2C, NCH₂CH₂Me).

$RMN^{19}F$ ($CDCl_3$, 282 MHz): δ -124.6 (m).

16. Synthèse du 1-*i*Pr-3,5-bis(*p*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane, 16

Expérience A:

Isopropylamine (4.09 ml, 48 mmol) et *p*-fluoroaniline (2.27 ml, 24 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 8 heures à température ambiante un précipité blanc est formé, ce précipité est ensuite filtré et séché sous vide. La recristallisation de ce solide blanc dans l'hexane donne des cristaux incolores de 3.49 g (91%) de ***i*Pr(*p*-FPh)₂TAC**.

Formule brute: C₁₈H₂₁N₃F₂

Masse molaire: 317.38

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

Trouvée: C 68.09, H 6.46, N 13.10.

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.95-6.85 (m, 8H, Ph), 4.58 (s, 2H, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 4.24 (s, 4H, -N(*i*Pr)CH₂N(Ar)-), 3.00 (sep., *J* = 7 Hz, 1H, -CHMe₂), 1.07 (d, *J* = 6 Hz, 6H, -CHMe₂).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 100 MHz): δ 157.6 (d, *J* = 242 Hz, 2C, C_{Ar}F), 145.7 (s, 2C, C_{Ar}N), 119.6 (d, *J* = 8 Hz, 4C, Ar), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, 4C, Ar), 70.9 (s, 1C, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 69.1 (s, 2C, -N(*i*Pr)CH₂N(Ar)-), 49.2 (s, 1C, -CHMe₂), 18.5 (s, 2C, -CHMe₂).

*RMN*¹⁹*F* (CDCl₃, 282 MHz): δ -125.2 (m).

Expérience B:

Isopropylamine (3.5 ml, 41 mmol) et *p*-fluoroaniline (2.26 g, 20.3 mmol) sont dissous dans 16 mL d'éthanol. Une solution aqueuse de formaldéhyde (37%, 2.3 mL, 31 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel. La réaction est agitée pendant 15 h puis gardée une ajourné à -20 °C aucun solide est formé. Le solvant évaporé sous vide et piégé dans l'azote liquide, l'RMN montre que ce dernier contient le réactif *i*PrNH₂ et le composé *i*Pr₃TAC dans un rapport 2 :1. L'analyse (Tableau 1) par RMN du huile resté montre l'existence d'un mélange de 25% d'ArNH₂ (13:8:1 d'aniline et deux anilines comme cycle ouvert les signaux illustrent dans le spectre RMN ¹⁹F sont autour de -126.9, -126.4 et -127.3 ppm, respectivement), 0.3 % Ar₃TAC, 61 % Ar₂*i*PrTAC, 4 % Ar*i*Pr₂TAC et 1% *i*Pr₃TAC. La recristallisation de cette huile dans l'hexane donne le composé **16** pur. L'addition de aniline libre illustre des signaux de ArNH₂ mais aussi un réarrangement de mélange de composés (perte d'*i*Pr₂TAC et l'augmentation du Ar₂*i*PrTAC et quelque trace d'Ar₃TAC) et libre le *i*PrNH₂.

Les signaux d'RMN de tous les composés dans CDCl ₃ à 500MHz							
	ArNH ₂	Ar ₃ TAC	Ar ₂ <i>i</i> PrTAC	Ar <i>i</i> Pr ₂ TAC	<i>i</i> Pr ₃ TAC	<i>i</i> PrNH ₂	(ArNH) ₂ CH ₂
1H: Ar	6.87m (2H) 6.6m (2H)	6.9-7.0m (12H)	6.9-7.0m (8H)	6.9-7.0m (4H)			6.87m (4H) 6.6m (4H)
Cycle CH ₂		4.73s (6H)	4.62s (2H) 4.27s (4H)	4.12s (4H) 3.72s (2H)	3.5br (6H)		4.53s (2H)
<i>i</i> Pr			3.03m (1H) 1.11d (6H)	2.92m (2H) 1.08d (12H)	2.85m (3H) 1.07d (18H)	3.11m (1H) 1.1d (6H)	
¹⁹ F:	- 127.0m	-122.2m	-123.0m	-124.2m			-126.5m
¹³ C: Ar tous d (F)	156.3 142.3 114.8 115.7	157.9 144.9 119.9 115.9	157.7 147.7 119.7 115.6	157.2 146.4 118.9 115.5			156.3 142.4 116.1 115.7
cycle CH ₂		70.4	70.9 (1C) 69.1 (2C)	69.1 (2C) 68.3 (1C)	68.5		56.3
<i>i</i> Pr			49.2 20.3	49.5 20.0	49.8 19.9	42.8 25.9	
¹⁵ N:	52	68	67 (2N)	68 (1N)	56	45	70

			62 (1N)	59 (2N)			
--	--	--	---------	---------	--	--	--

Tableau 1 : Signaux RMN de tous les composés étudiés

Expérience C

Isopropylamine (0.9 ml, 10.5 mmol) et *p*-fluoroaniline (1 ml, 10.5 mmol) sont dissous dans 10 mL d'eau et (0.6 g, 10.7 mmol) d'hydroxyde de potassium, après 5 min d'agitation (37%, 2.3 mL, 31 mmol) de formaldéhyde est ajouté goutte à goutte, l'ensemble est agité à température ambiante. Après 1 heure le mélange est extrait trois fois avec 25 mL de dichlorométhane, la phase organique est séchée sur MgSO₄. Après condensation le solvant est laissé évaporer lentement à température ambiante des cristaux incolores se forme des aiguilles sont isolés 1.9 g (57%) de **(*p*-FPh)₃TAC**.

17. Synthèse du 1-Bu-3,5-bis(*p*-C₆H₄F)-1,3,5-triazacyclohexane, 17

n-Butylamine (1.977 ml, 20 mmol) et *p*-fluoroaniline (0.947 mL, 10 mmol) sont dissous dans l'éthanol (15mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.24 mL, 30 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnelle est agité pendant 8 heures à température ambiante. La solution est condensée jusqu'à 8 mL et laissée une autre nuit. Après l'évaporation du solvant

Le RMN montre un mélange de 3 composés **Bu₃TAC ; Bu₂(*p*-FPh)₁TAC ; Bu(*p*-FPh)₂TAC** dans un rapport de 14:64:22 respectivement.

Après 12 jours le mélange réactionnel montre un rapport de composés **Bu₂(*p*-FPh)₁TAC ; Bu(*p*-FPh)₂TAC** de **40 :60** respectivement

La séparation par recristallisation dans l'hexane à température -20 °C est donnée 0.21 g (63 %) des microcristaux incolores de **Bu(*p*-FPh)₂TAC**.

Le tableau 5 illustre tous les signaux RMN des composés : **Bu₃TAC ; Bu₂(*p*-FPh)₁TAC ; Bu(*p*-FPh)₂TAC**

	Bu₃TAC	Bu₂(<i>p</i>-FPh)₁TAC	Bu(<i>p</i>-FPh)₂TAC
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz): δ			
1H: Ar		6.7-7.0 m (4H)	6.7-7.0 m (8H)
N-CH ₂ -N	3.20 (br, 6H)	3.48 (2H), 3.95 (4H)	4.10 (4H), 4.55 (2H)
N-CH ₂ -C	2.30 (d, 6H)	2.30 (t,4H)	2.45 (t, 2H)
-C-(CH ₂)-C	1.35 (m, 6H)	1.35 (m, 4H)	1.35 (m, 2H)
-C-(CH ₂)-C	1.2 (m, 6H)	1.2 (m, 4H)	1.2 (m, 2H)
CH ₃	0.8 (t, 9H)	0.8 (t, 6H)	0.8 (t,3H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 75.5 MHz): δ			
Ar		157.2 145.8 118.8 115.4	157.5 146.6 119.4 115.7
N-CH ₂ -N	74.71 (s,3C)	74.41 (1C) 71.84 (2C)	71.98 (2C,s) 70.24 (1C, s)
N-CH ₂ -C	52.53 (s, 3C)	51.9 (s, 2C)	52.15 (s, 1C)
-CH ₂ -C	29.12 (s, 3C)	29.61 (s, 2C)	29.74 (s, 1C)
-CH ₂ -C	20.51 (s, 3C)	20.57 (s, 2C)	20.65 (s, 1C)
CH ₃	13.90 (s,3C)	13.95 (s,2C)	14.01 (s,1C)

Tableau 5 : Signaux RMN des composés Bu₃TAC ; Bu₂(*p*-FPh)₁TAC ; Bu(*p*-FPh)₂TAC

18. Synthèse des Pr₂(2,4-F₂Ph)₁TAC et Pr(2,4-F₂Ph)₂TAC, 18

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et 2,4-difluoroaniline (1.22 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnelle est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation de solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C, les produits obtenus sont séparés par cristallisation dans l'hexane.

Le % des produits obtenus par RMN :

Pr₃TAC 4% ; Pr₂(2,4-F₂Ph)₁TAC 24% ; Pr(2,4-F₂Ph)₂TAC 72%

Pr₂(2,4-F₂Ph)₁TAC :

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.20-6.95 (m, 3H, Ar), 3.5 (s, 2H, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 3.3 (s, 4H, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 2.2 (t, 4H, NCH₂Et), 1.45-1.2 (m, 4H, NCH₂CH₂Me), 0.9 (t, 6H, NCH₂CH₂Me).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 156.31 (d, 1C, C_{Ar}F), 153.57 (d, 1C, C_{Ar}F), 131.33 (d, 1C, C_{Ar}N), 121.01 (t, , 1C, Ar), 114.00 (dd, 1C, Ar), 104.16 (dd, 1C, Ar), 73.89 (s, 1C, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 71.72(s, 2C, -N(Pr)CH₂N(Pr)-), 54.57 (s, 2C, NCH₂Et), 20.73 (s, 2C, NCH₂CH₂Me), 11.52 (s, 2C, NCH₂CH₂Me).

Pr(2,4-F₂Ph)₂TAC :

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ 6.8-6.5 (m, 6H, Ar), 4.3 (s, 2H, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 3.8 (s, 4H, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 2.3 (t, 2H, NCH₂Et), 1.45-1.2 (m, 2H, NCH₂CH₂Me), 1 (t, 3H, NCH₂CH₂Me).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75 MHz): δ 156.84 (d, 2C, C_{Ar}F), 153.72 (d, 2C, C_{Ar}F), 134.90 (d, 2C, C_{Ar}N), 121.13 (t, , 2C, Ar), 117.44 (dd, 2C, Ar), 110.94 (dd, 2C, Ar), 75.29 (s, 1C, -N(Pr)CH₂N(Ar)-), 74.27(s, 2C, -N(Ar)CH₂N(Ar)-), 54.84 (s, 1C, NCH₂Et), 22.04 (s, 1C, NCH₂CH₂Me), 15.06 (s, 1C, NCH₂CH₂Me).

19. Synthèse des Oct₂(2-FPh)₁TAC et Oct(2-FPh)₂TAC, 19

Aminooctane (4.02 mL, 24 mmol) et 2-fluoroaniline (1.16 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant, le résidu obtenu est séché sous vide à 40 °C, les produits obtenus sont séparés par cristallisation dans l'hexane. Le % des produits obtenus par RMN (Tableau 6) :

**Oct₃TAC 25% ; Oct₂(2-FPh)₁TAC 44% ; Oct(2-FPh)₂TAC 22% ;
(2-FPh)₃TAC 9%.**

	Ar ₂ OcfTAC	ArOct ₂ TAC	oct ₃ TAC
¹ H: Ar	6.6-7.4m (8H)	6.6-7.0m (4H)	
Cycle CH ₂	4.35s (2H) 4.20s (4H)	4.15s (4H) 3.75s (2H)	3.5br (6H)
¹³ C: Ar d (F)	157.40 138.91 124.90 122.90(S) 115.39	150.96 137.81 124.74 122.19(s) 113.98	
Cycle CH ₂	68.99 (1C, t) 68.79 (2C)	68.44 (2C) 68.03 (1C)	67.87

Tableau 6 : Signaux RMN des composés : Oct₃TAC; Oct₂(2-FPh)₁TAC et Oct(2-FPh)₂TAC.

20. Synthèse de Oct₂(4-FPh)₁TAC et Oct(4-FPh)₂TAC, 20

Aminooctane (4.02 mL, 24 mmol) et 4-fluoroaniline (1.14 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C. Le % des produits obtenus par RMN (Tableau 7) :

Oct₃TAC 17%; Oct₂(4-FPh)₁TAC 50%; Oct(4-FPh)₂TAC 25%;(4-FPh)₂TAC 8%.

Le composé Oct(4-FPh)₂TAC est isolé par distillation du mélange et cristallisation à -80 °C.

	Ar ₂ OctTAC	ArOct ₂ TAC	oct ₃ TAC
1H: Ar	6.7-7.1m (8H)	6.7-7.1m (4H)	
Cycle CH ₂	4.15s (2H) 4.05s (4H)	4.00s (4H) 3.62s (2H)	3.45br (6H)
¹³ C: Ar	157.40	150.96	
d (F)	146.86 119.34 115.68	146.07 119.24 114.93	
Cycle CH ₂	69.34 (1C,) 68.62 (2C)	68.40 (2C) 68.10 (1C)	67.84

Tableau 7 : Signaux RMN des composés : Oct₃TAC; Oct₂(4-FPh)₁TAC et Oct(4-FPh)₂TAC.

21. Synthèse de Oct₂(2,4-F₂Ph)₁TAC et Oct(2,4-F₂Ph)₂TAC, 21

Aminooctane (4.02 mL, 24 mmol) et 2,4-difluoroaniline (1.22 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnelle est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant le résidu obtenu est séché sous vide à 40 °C, les produits obtenus sont séparées par la cristallisation dans hexane. Le % des produit obtenus pas RMN (Tableau 8) :

Oct₃TAC 11% ; Oct₂(2,4-F₂Ph)₁TAC 71% ; Oct(2,4-F₂Ph)₂TAC 18%.

	Ar ₂ OctTAC	ArOct ₂ TAC	oct ₃ TAC
1H: Ar	6.6-7.4m (8H)	6.6-7.0m (4H)	
Cycle CH ₂	4.15 (2H) 4.05 (4H)	4.00 (4H) 3.65 (2H)	3.45br (6H)
¹³ C: Ar	158.44 155.19 135.61 128.71 121.58 110.79	158.29 155.04 135.56 128.56 121.39 104.45	
Cycle CH ₂	69.19 (1C, t) 68.75 (2C,d)	68.45 (2C) 68.05 (1C)	67.87

Tableau 8 : Signaux RMN des composés : Oct₃TAC; Oct₂(2,4-F₂Ph)₁TAC et

Oct(2,4-F₂Ph)₂TAC.**22. Synthèse de (CyHEt)₃TAC, (CyHEt)₂(2-FPh)₁TAC et (CyHEt)(2-FPh)₂TAC, 22**

2-1(Cyclohexenyl)-ethylamine (3.35 mL, 24 mmol) et 2-fluoroaniline (1.16 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnelle est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C. Le % des produits obtenus par RMN (Tableau 9) :

(CyHEt)₃TAC 60% ; (CyHEt)₂(2-FPh)₁TAC 27% ; (CyHEt)(2-FPh)₂TAC 13%.

RMN	Ar ₂ CyHEtTAC	ArCyHEt ₂ TAC	CyHEt ₃ TAC
¹ H: Ar	6.5-7.3m (8H)	6.5-7.3m (4H)	
Sp ² H Alk	5.2(1H)	5.2(2H)	5.2(3H)
Cycle CH ₂	4.5 (2H, s) 4.1 (4H, s)	3.90 (4H, s) 3.35 (2H, s)	3.1 (6H, br)
¹³ C: Ar d (F)	153.96 138.05 124.97 122.14(s) 116.40	153.96 136.25 124.92 122.42(s) 116.13	
Sp ² H Alk	122.49	122.38	122.33
Cycle CH ₂	74.56 (1C) 74.42 (2C)	74.12 (2C) 71.07 (1C)	71.51

N-CH ₂ -C	51.51(1C)	51.00 (2C)	50.39(1C)
C-CH ₂	36.44 (1C)	36.23 (2C)	36.23 (3C)
CH ₂ (Cy)	28.45 (2C)	28.20 (4C)	28.00 (6C)
CH ₂ (Cy)	22.96 (2C)	22.91 (4C)	22.42 (6C)

Tableau 9: Signaux RMN des composés : (CyHEt)₃TAC ; (CyHEt)₂(2-FPh)₁TAC ; (CyHEt)₁(2-FPh)₂TAC.

23. Synthèse de (PhBu)₂(4-FPh)₁TAC et (PhBu)(4-FPh)₂TAC, 23

Phenyl-1-butylamine (3.79 mL, 24 mmol) et *p*-fluoroaniline (1.14 mL, 12 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C. Le % des produits obtenus par RMN (Tableau 10) : **(PhBu)₃TAC 52% ; (PhBu)₂(*p*-FPh)₁TAC 36% ; (PhBu)(*p*-FPh)₂TAC 12%.**

Les produits sont séparés par distillation

	Ar₂PhBu TAC	Ar PhBu₂TAC	PhBu₃TAC
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz): δ			
Ar	6.6-7.4m (8H)	6.6-7.0m (4H)	6.6-7.0m (4H)
N-CH ₂ -N	4.51 (2H) 4.04 (4H)	4.70 (4H) 3.55 (2H)	3.35br (6H)
CH ₂ -Ph	2.65 (t, 2H)	2.68 (t, 4H)	2.72 (t, 6H)
CH ₂ -N	2.59 (t, 2H)	2.52 (t, 4H)	2.48 (t, 6H)
CH ₂ -C	1.54 (m, 2H)	1.48 (m, 4H)	1.4 (t, 6H)

CH ₃	1.36 (t, 2H)	1.36 (t, 4H)	1.3 (t, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 75.5 MHz): δ			
Ar	157.46	157.08	142
	146.41	145.66	-115
	119.25	118.66	
	115.6	115.26	
Ph	142.35(1C)	142.17(2C)	142.16(3C)
	128.26-125.51	128.26-125.51	128.26-125.51
N- CH ₂ -N	72.38 (2C, S)	74.73 (1C)	75.18
	70.50 (2C,d)	72.26 (2C)	
CH ₂ -N	52.60	52.62 (2C)	52.68
CH ₂ -Ph	36.15	36.15 (2C)	36.24
CH ₂ -C	29.51	29.64	29.82
CH ₂ -c	27.51	27.51	27.75
RMN ¹⁹ F (CDCl ₃ , 376 MHz): δ			
	-122.3	-123.1	

Tableau 10: Signaux RMN des composés : (PhBu)₃TA ; (PhBu)₂(p-FPh)₁TAC; (PhBu)(p-FPh)₂TAC.

24. Synthèse de (EtBu)₂(2-FPh)₁TAC et (EtBu)(2-FPh)₂TAC, 24

2-Ethylbutylamine (1.64 mL, 12 mmol) et *o*-fluoroaniline (0.58 mL, 6 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 1.3 mL, 18 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à

température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C et la séparation par distillation sous vide. Le % des produits obtenus sont: **(EtBu)₃TAC66% ;(EtBu)₂(o-FPh)₁TAC22%;(EtBu)(2-FPh)₂TAC 13%.**

Le tableau 11 montre tous les signaux RMN des composés synthétisés

	Ar₂ EtBu TAC	Ar EtBu₂TAC	EtBu₃TAC
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz): δ			
1H: Ar	6.5-7.3 m (8H)	6.5-7.2 m (4H)	
N-CH ₂ -N	4.80 (2H), 4.60 (4H)	4.00 (4H), 3.48 (2H)	3.20 (br, 6H)
N-CH ₂ -C	2.45 (d, 2H)	2.25 (d,4H)	2.20 (d, H)
-CH-(CH ₂) ₂	1.35 (m, 5H)	1.20 (m, 10H)	1.10 (m, 15H)
CH ₃	0.9 (t, 6H)	0.8 (t, 12H)	0.70 (t,18H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 75.5 MHz): δ			
Ar	157.16	153.70	
	139.41	135.18	
	125.02	124.82	
	122.16	122.06	
	120.25	118.87	
	115.45	114.84	
N-CH ₂ -N	72.34 (1C, t) 72.39 (2C,d)	72.96 (2C) 75.22 (1C)	75.78 (s,3C)
N-CH ₂ -C	56.00 (s, 1C)	56.26 (s, 2C)	56.77 (s, 3C)
-CH-C	39.24 (s, 3C)	39.12 (s, 2C)	39.11 (s, 3C)
-CH ₂ -C	24.75 (s, 2C)	24.51 (s, 4C)	24.45 (s, 6C)
CH ₃	11.81 (s,2C)	11.26 (s,4C)	11.17 (s,6C)

Tableau 11: Signaux RMN des composés : (EtBu)₃TAC; (EtBu)₂(o-FPh)₁TAC et (EtBu)(2-FPh)₂TAC.

25. Synthèse de Et₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC et Et(2,6-Me₂Ph)₂TAC, 25

Ethylamine (1.90 mL, 24 mmol) et 2,6-dimethylaniline (1.48 mL, 12 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C les produits obtenus sont séparés par distillation.

Et₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC 76% huile jaune et le **Et(2,6-Me₂Ph)₂TAC** huile blanc 8%.

	Ar₂EtTAC	ArEt₂TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
1H: Ar	7.00 (d, 4H), 6.8 (t, 2H)	6.8-7.0 (m, 3H)
N-CH ₂ -N	3.60 (br,6H)	3.53 (2H), 3.9 (s,4H)
N-CH ₂ -C	2.55 (q,2H)	2.6 (q,2H)
CH ₃ -Ph	2.20 (s, 12H)	2.25 (s, 6H)
CH ₃	1.15 (t, 3H)	1.00 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Ar	143.19	143.13
	128.69	137.41
	122.08	129.36
	118.39	125.41
N-CH ₂ -N	74.38 (1C), 73.18(2c)	71.35(2C), 73.94 (1C)
N-CH ₂ -C	47.06 (s, 1C)	46.38 (s, 2C)
CH ₃ -Ph	18.08 (s, 4C)	20.08 (s, 2C)
CH ₃	13.26 (s,1C)	12.37 (s,2C)

Tableau 12: Signaux RMN des composés : Et₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC et

Et(2,6-Me₂Ph)₂TAC.

26. Synthèse de Pr₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC et Pr(2,6-Me₂Ph)₂TAC, 26

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et 2,6-dimethylaniline (1.48 mL, 12 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après la distillation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C les produits obtenus sont séparés par distillation. Le % des produits obtenus sont: **(Pr)₃TAC 54% ; Pr₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC 1.16g 35%; Pr(2,6-Me₂Ph)₂TAC 10%.**

	Ar₂EtTAC	ArEt₂TAC	Pr₃TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ			
Ar	6.9 (d, 4H), 6.65 (t, 2H)	6.8-7.0 (m, 3H)	
N-CH ₂ -N	4.30 (2H), 4.20 (s, 4H)	3.9 (s, 4H), 3.53 (2H)	3.20 (br, 6H)
N-CH ₂ -C	2.65 (t, 2H)	2.50 (t, 4H)	2.40 (t, 6H)
CH ₃ -Ph	2.20 (s, 12H)	2.10 (s, 6H)	
C-CH ₂ -C	1.5 (t, 2H)	1.5 (t, 4H)	1.4 (t, 6H)
CH ₃	0.9 (t, 3H)	0.9 (t, 6H)	0.9 (t, 9H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ			
Ar	143.12	137.41	
	128.64	129.50	
	122.07	126.00	
	118.37	125.33	

N-CH ₂ -N	74.69 (s, 1C), 71.71 (s, 2C)	72.33(2C), 71.72 (1C)	74.57 (s, 3C)
N-CH ₂ -C	53.80 (s, 1C)	54.39 (s, 2C)	54.66 (s, 3C)
C-CH ₂ -C	21.57 (s, 1C)	21.37 (s, 2C)	20.69 (s, 3C)
CH ₃ -Ph	18.05 (s, 4C)	20.03 (s, 2C)	
CH ₃	12.39 (s,1C)	12.37 (s,2C)	11.87 (s, 3C)

Tableau 13: Les signaux RMN des composés : (Pr)₃TAC; Pr₂(2,6-Me₂Ph)₁TAC ; Pr(2,6-Me₂Ph)₂TAC.

III.II.2 Ligands asymétriques (mélange alkyl/alkyl)

27. Synthèse de Pr₂(4-FBn)₁TAC, Pr(4-FBn)₂TAC et (4-FBn)₃TAC, 27

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et *p*-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans l'éthanol (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnelle est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C, la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler 3 produits (Tableau 14).

Le % des produits obtenus sont: **Pr₂(*p*-FBn)₁TAC (2.74 g) 33%; Pr(*p*-FBn)₂TAC (3.15 g) 47% ; (*p*-FBn)₂TAC 10%.**

	(4-FBn) ₃ TAC	(4-FBn) ₂ PrTAC	(4-FBn)Pr ₂ TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ			
Bn	7.2(m, 6H), 6.8 (m, 6H)	7.2(m, 6H), 6.8 (m, 6H)	7.2(m, 6H), 6.8 (m, 6H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.6 (s, 6H)	3.55 (s, 4H)	3.5 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.3 (br, 6H)	3.25 (br, 6H)	3.2 (br, 6H)

N-CH ₂ -C _{Pr}	-	2.35 (t, 2H)	2.30 (t, 4H)
C-CH ₂ -C	-	1.3 (m, 2H)	1.3 (m, 2H)
CH ₃	-	0.9 (t, 3H)	0.9 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ			
Bn	161.96 (d, J=245Hz, 3C) 134.34 (d, J=3Hz, 3C) 130.66 (d, J=8Hz, 3C) 115.27 (d, J=21.2Hz, 3C)	162.38 (d, J=245Hz, 2C) 134.59 (d, J=3Hz, 2C) 130.5 (d, J=8Hz, 2C) 115.34 (d, J=3Hz, 2C)	159.71 (d, J=245Hz, 1C) 134.85 (d, J=3Hz, 1C) 130.41 (d, J=8Hz, 1C) 115.86 (d, 1C)
N-CH ₂ -N	73.47 (s, 3C)	73.93 (s, 1C), 74.33(2C),	74.81 (s, 2C),75.61(s,1C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	56.57 (s, 3C)	56.57 (s, 2C)	56.23 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Pr}	-	55.18 (s, 1C)	55.18 (s, 3C)
CH ₂ -C	-	21.19 (s, 1C)	20.91 (s, 3C)
CH ₃	-	12.37 (s,2C)	12.37 (s, 3C)

Tableau 14: Signaux RMN des composés : Pr₂(p-FBn)₁TAC ; Pr(p-FBn)₂TAC et (p-FBn)₂TAC.

28. Synthèse de Pr₂(2-FBn)₁TAC, Pr(2-FBn)₂TAC et (2-FBn)₃TAC, 28

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et 2-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler 3 produits (tableau 15).

Le % des produits obtenus sont: **Pr₂(2-FBn)₁TAC 30%**; **Pr(2-FBn)₂TAC 46%** ; **(2-FBn)₂TAC 10%**.

	(2-FBn)₃TAC	(2-FBn)₂PrTAC	(2-FBn)Pr₂TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ			
Bn	7.4- 6.8 (m, 12H)	7.4- 6.8 (m, 8H)	7.4- 6.8 (m, 4H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.7 (s, 6H)	3.7 (s, 4H)	3.7 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.3 (br, 6H)	3.3 (br, 6H)	3.3 (br, 6H)
N-CH ₂ -C _{Pr}	-	2.25 (t, 2H)	2.30 (t, 4H)
C-CH ₂ -C	-	1.35 (m, 2H)	1.35 (m, 2H)
CH ₃	-	0.82 (t, 3H)	0.82 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ			
Bn	163.41 (d, 3C) 131.56 (3C) 129.16-115.50(4C)	163.39 (d, 2C) 131.50 (2C) 129.16-115.50(4C)	163.39 (d, 1C) 132.88 (1C) 129.16-115.50(4C)
N-CH ₂ -N	73.44 (s, 3C)	73.80 (s, 2C), 74.79(1C),	74.40 (s, 2C),75.46 (s,1C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	55.20 (s, 3C)	55.20 (s, 2C)	55.17 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Pr}	-	50.11 (s, 1C)	50.20 (s, 2C)
CH ₂ -C	-	20.97 (s, 1C)	21.20 (s, 2C)
CH ₃	-	12.37 (s,2C)	12.39 (s, 2C)

Tableau 15: Signaux RMN des composés : Pr₂(2-FBn)₁TAC ; Pr(2-FBn)₂TAC ; (2-FBn)₃TAC.

29. Synthèse de *i*Pr₂(4-FBn)₁TAC, *i*Pr(4-FBn)₂TAC, 29

isoPropylamine (4 mL, 48 mmol) et 4-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 5.36 mL, 72 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant le produit obtenu est séché sous vide à 40 °C la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler 2 produits (Tableau 16).

Huile $iPr_2(4-FBn)_1TAC$ (16%), huile incolore $iPr(4-FBn)_2TAC$ (70%).

	$(4-FBn)_2 iPrTAC$	$(4-FBn)iPr_2TAC$
RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
Bn	7.2 (dd, 4H), 6.8 (dd, 4H)	7.2 (dd, 2H) , 6.8 (dd, 2H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.5 (s, 4H)	3.6 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.25 (br, 6H)	3.5 (br, 6H)
N-CH-C	2.75 (m, 2H)	2.85 (m, 4H)
CH ₃	0.95 (t, 3H)	1 (t, 6H)
RMN ^{13}C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Bn	163.53 (d, 2C) 134.18 (d, 4C), 130.37 (d, 4C), 115.09 (d, 2C,)	163.46 (d, 1C) 130.40 (d, 2C) 128.20 (d, 2C) 115.11 (d, 1C)
N-CH ₂ -N	73.45 (2C) 71.01 (1C)	70.95 (s,1C) 68.47 (s, 2C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	56.10 (s, 2C)	56.14 (s, 1C)
N-CH-C _r	50.31 (s, 1C)	50.06 (s, 2C)
CH ₃	19.50 (s,1C)	19.86 s, 2C)

Tableau 16: Signaux RMN des composés : $iPr_2(4-FBn)_1TAC$; $iPr(4-FBn)_2TAC$.

isoPropylamine (4 mL, 48 mmol) et 2-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 5.36 mL, 72 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C, la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler 2 produits (Tableau 17) : Huile de $iPr_2(2-FBn)_1TAC$ 30%, solide blanc $iPr(2-FBn)_2TAC$ 59%.

	$(2-FBn)_2 iPrTAC$	$(2-FBn)iPr_2TAC$
RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
Bn	7.3 -6.9 (m, 10H)	7.3- 6.8 (m, 5H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.65 (s, 4H)	3.6 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.4 (br, 6H)	3.4 (br, 6H)
N-CH-C	2.75 (m, 2H)	2.7 (m, 4H)
CH ₃	0.95 (t, 3H)	0.9 (t, 6H)
RMN ^{13}C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Bn	163.41 (d, 2C)	163.38 (d, 2C)
	131.65 (d, 2C)	131.68 (d, 2C)
	129.12 (d, 2C)	129.12 (d, 2C)
	125.96 (d, 2C)	125.96 (d, 2C)
	124.27 (d, 2C)	124.24 (d, 2C)
	115.78 (d, 2C)	115.78 (d, 2C)
N-CH ₂ -N	73.81(1C), 71.46 (2C)	71.36 (s, 2C) 69.15 (s,1C)
	50.80 (s, 2C)	50.46 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	50.09 (s, 1C)	50.16 (s, 2C)

CH ₃	19.98 (s,1C)	20.11 (s, 2C)
-----------------	--------------	---------------

Tableau 17: Signaux RMN des composés : *i*Pr₂(2-FBn)₁TAC ; *i*Pr(2-FBn)₂TAC.

31. Synthèse du Pr(2,5-FBn)₂TAC, 31

n-Propylamine (3.94 mL, 48 mmol) et 2,5-difluorobenzylamine (2.9 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 5.4 mL, 72 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant le produit obtenu est séché sous vide à 40 °C. Après distillation on isole 4.20 g (45%) de **Pr(2,5-FBn)₂TAC**

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 300 MHz): δ

7.5-7.2 (m, 6H, Bn), 3.7 (s, 4H, N-CH₂-C_{Bn}), 3.45 (br, 6H, N-CH₂-N), 2.45 (t, 2H, N-CH₂-C), 1.5 (m, 2H, C-CH₂-C), 1.2 (t, 3H, CH₃).

*RMN*¹³*C* (CDCl₃, 75.5 MHz): δ

162.9 (s, 4C, C_{Ar}F), 138.19 (d, *J* = 11 Hz, 2C, -C_{Bn}-N), 128.89 (d, *J* = 15 Hz, 4C, Ph), 128.06 (d, *J* = 8 Hz, 4C, Ph), 126.66 (d, *J* = 22 Hz, 2C, Ph), 74.22 (s, 1C, -N_{Bn}-CH₂-N_{Bn}), 73.55 (s, 2C, -N_{Bn}-CH₂-N_{Pr}), 59.67 (s, 2C, N-CH₂-C_{Bn}), 56.68 (s, 1C, N-CH₂-C_{Pr}), 20.37 (s, 1C, C-CH₂-C_{Pr}), 11.84 (s, 3C, CH₃).

32. Synthèse de Et₂(4-FBn)₁TAC, Et(4-FBn)₂TAC, 32

Ethylamine (1.9 mL, 30 mmol) et *p*-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation de solvant les produits obtenus sont séchés sous vide à 40 °C.

Le % des produits obtenus sont (Tableau 18): **Et₂(*p*-FBn)₁TAC 42%; Et(*p*-FBn)₂TAC 14% ; (*p*-FBn)₂TAC 44%.**

	(4-FBn) ₂ EtTAC	(4-FBn)Et ₂ TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
Bn	7.4-6.9 (m, 8H)	7.4-6.9 (m, 4H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.60 (s, 4H)	3.58 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.25 (br, 6H)	3.2 (br, 6H)
N-CH ₂ -C _{Et}	2.5 (q, 2H)	2.45 (q, 4H)
CH ₃	1.2 (t, 3H)	1.1 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Bn	164.00- 115.27 (18C)	164.00- 115.27 (18C)
N-CH ₂ -N	73.96 (s, 1C), 74.30 (2C),	74.30 (s, 2C), 74.85 (s,1C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	56.57 (s, 2C)	56.57 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Pr}	47.07 (s, 1C)	47.01 (s, 3C)
CH ₃	13.18 (s,2C)	13.02 (s, 3C)

Tableau 18: Signaux RMN des composés : Et₂(*p*-FBn)₁TAC; Et(*p*-FBn)₂TAC;

33. Synthèse du Et(2-FBn)₂TAC, 33

Ethylamine (1.9 mL, 30 mmol) et *o*-fluorobenzylamine (2.75 mL, 24 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant le produit obtenu est séché sous vide à 40 °C. Après distillation on isole 2.56 g (32%) de **Et₁(2-FBn)₂TAC**

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ

7.3-6.8 (m, 12H, Bn), 3.65 (s, 6H, N-CH₂-C_{Bn}), 3.3 (br, 6H, N-CH₂-N), 2.35 (q, 2H, N-CH₂-C_{Et}), 1.2 (t, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ

163.37 (d, *J* = 246 Hz, 2C, C_{Ar}F), 131.55 (d, *J* = 6 Hz, 2C, -C_{Bn}-N), 129.15 (d, *J* = 8 Hz, 2C, Ph), 125.70 (d, *J* = 14 Hz, 2C, Ph), 124.28 (d, *J* = 4 Hz, 2C, Ph), 115.78 (d, *J* = 22 Hz, 2C, Ph), 74.52 (s, 1C, -N_{Bn}-CH₂-N_{Bn}), 73.81 (s, 2C, -N_{Bn}-CH₂-N_{Et}), 50.10 (s, 2C, N-CH₂-C_{Bn}), 47.08 (s, 1C, N-CH₂-C_{Pr}), 13.02 (s, 3C, CH₃).

34. Synthèse de Pr₂(Bn)₁TAC, Pr(Bn)₂TAC, 34

n-Propylamine (3.94 mL, 48 mmol) et benzylamine (3.6 mL, 33 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 7.34 mL, 90 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant l'huile obtenue est séchée sous vide à 40 °C. Après la distillation ont isolée 2.52 g (29%) de **Pr₂(Bn)₁TAC.2**.

74 g (27%) de **Pr(Bn)₂TAC** (Tableau 19).

	(Bn) ₂ PrTAC	(Bn)Pr ₂ TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
Bn	7.0- 7.3 (m, 10H)	7.4- 7.1 (m, 5H)
N-CH ₂ -C _{Bn}	3.6 (s, 4H)	3.6 (s, 2H)
N-CH ₂ -N	3.3 (br, 6H)	3.25 (br, 6H)
N-CH ₂ -C _{Pr}	2.25 (t, 2H)	2.30 (t, 4H)
C-CH ₂ -C	1.35 (m, 2H)	1.35 (m, 4H)
CH ₃	0.82 (t, 3H)	0.82 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Bn	138.42 (s, 2C, C _{ph} CH ₂), 128.55 (s, 4C, <i>o</i> - C _{ph} CH ₂) 127.91 (s, 4C, <i>m</i> - C _{ph} CH ₂) 126.67 (s, 2C, <i>p</i> - C _{ph} CH ₂)	138.63 (s, 1C, C _{ph} CH ₂) 128.74 (s, 2C, <i>o</i> - C _{ph} CH ₂) 128.14 (s, 2C, <i>m</i> - C _{ph} CH ₂) 126.87 (s, 1C, <i>p</i> - C _{ph} CH ₂)
N-CH ₂ -N	74.23(1C), 73.44 (2C)	74.59 (s, 2C) 73.98 (s,1C)
N-CH ₂ -C _{Bn}	56.69 (s, 2C)	56.90 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Pr}	54.49 (s, 1C)	54.67 (s, 2C)
CH ₂ -C	20.37 (s, 1C)	20.69 (s, 2C)
CH ₃	11.67 (s,1C)	11.86 (s, 2C)

Tableau 19: Signaux RMN des composés : Pr₂(Bn)₁TAC ; Pr(Bn)₂TAC.

35. Synthèse de Pr(PhPr)₂TAC, 35

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et phenylpropylamine (1.7 mL, 12 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant le produit obtenu est séché sous vide à 40 °C, la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler 2.2g (50%) un huile 1,3-di(phenylpropyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane **Pr(PhPr)₂TAC**

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ

7.15-7.25 (m, 4H, Ph), 7.10 (m, 6H, Ph), 3.25 (br, 6H, N-CH₂-N), 2.55 (t, 4H, N-CH₂-C_{Ph}), 2.45 (m, 4H, C-CH₂-C_{Ph}), 2.30 (t, 2H, N-CH₂-C_{Pr}), 1.7 (t, 2H, CH₂-C_{Ph}), 1.35 (m, 2H, C-CH₂-C_{Pr}), 0.8 (t, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ

141.97 (s, 2C, C-C_{Ph}), 128.15 (s, 4C, o-C_{Ph}), 128.01 (s, 4C, o-C_{Ph}), 125.44 (s, 2C, o-C_{Ph}), 74.30 (s, 1C, -N-CH₂-N), 74.23 (s, 2C, -N-CH₂-N_{Pr}), 54.49 (s, 1C, N-CH₂-C_{Pr}), 51.77 (s, 2C, N-CH₂-C_{PrPh}), 33.31 (s, 2C, C-CH₂-C_{PrPh}), 29.00 (s, 2C, N-CH₂-C_{PrPh}), 20.53 (s, 1C, C-CH₂-C_{Pr}), 11.69 (s, 1C, CH₃).

36. Synthèse de Pr₂(PhEt)₁TAC, Pr(PhEt)₂TAC, 36

n-Propylamine (1.97 mL, 24 mmol) et phenylethylamine (1.5 mL, 12 mmol) sont dissous dans le toluène (20 mL). Une solution aqueuse de formaldéhyde dans l'eau (37%, 2.7 mL, 36

mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Après l'évaporation du solvant le résidu obtenu est séché sous vide à 40 °C, la séparation par distillation sous vide a permis d'isoler deux produits (Tableau 20):

1.17g (35%) Pr₂(PhEt)₁TAC

1.7g (43%) Pr(PhEt)₂TAC.

	Pr(PhEt)₂TAC	Pr₂(PhEt)₁TAC
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ		
Ph	7.2 (m, 4H), 7.1 (m, 6H),	7.2 (m, 2H), 7.10 (m, 3H)
N-CH ₂ -N	3.3 (br,6H)	3.3 (br,6H)
N-CH ₂ -C _{Ph}	2.7 (t,4H)	2.7 (t,2H)
N-CH ₂ -C _{Pr}	2.6 (t, 2H)	2.6 (t, 4H)
C -CH ₂ -C _{Ph}	2.3 (t, 4H)	2.3 (t, 2H)
C -CH ₂ -C _{Pr}	1.4 (m, 2H)	1.4 (m, 4H)
CH ₃	0.8 (t, 3H)	0.8 (t, 6H)
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ		
Ph	140.32 (s, 2C) 128.65 (s, 4C, <i>o</i> -C _{Ph}) 128.28 (s, 4C, <i>m</i> -C _{Ph}) 125.95 (s, 2C, <i>p</i> -C _{Ph})	140.17 (s, 1C) 128.51 (s, 2C, <i>o</i> -C _{Ph}) 128.14 (s, 2C, <i>m</i> -C _{Ph}) 125.81 (s, 1C, <i>p</i> -C _{Ph})
N-CH ₂ -N	74.49 (s, 1C), 74.37 (s, 2C)	74.34 (s, 2C),74.22 (s, 1C)
N-CH ₂ -C _{Pr}	54.67 (s, 1C)	54.57 (s, 2C)
N-CH ₂ -C _{Ph}	54.56 (s, 2C)	54.44 (s, 1C)
C-CH ₂ -C _{Ph}	34.51 (s,2C)	34.38 (s,1C)
C-CH ₂ -C _{Pr}	20.75 (s, 1C)	20.59 (s, 1C)
CH ₃	11.9 (s, 1C)	11.77 (s, 2C)

Tableau 20: Signaux RMN des composés : Pr₂(PhEt)₁TAC ; Pr(PhEt)₂TAC

CHAPITRE 2

SYNTHESES DES COMPLEXES DES LIGANDS

TRIAZACYCLOHEXANES

III.II.1 SYNTHESSES DES COMPLEXES DU CHROME (III)

TRIAZACYCLOHEXANES.

III.II.1.a Préparation des métaux

1. Préparation du CrCl₃, 37

Dans un triol de 250 mL, équipé d'un réfrigèrent, (20 g, 37.5 mmol) de CrCl₃(H₂O)₆ et (16.35) de SOCl₂ dans 40 mL de SOCl₂ (utilisé comme solvant) sont chauffés à reflux sous agitation magnétique pendant 11 h, après refroidissement du mélange réactionnel un précipité mauve est formé. Ce précipité est ensuite filtré sous vide et à la présence d'atmosphère d'azote, puis lavé avec l'hexane et séché sous vide. 27g de CrCl₃ anhydre est obtenu avec un rendement 67%.

2. Préparation de CrCl₃(THF)₃, 38 [71]

Dans une Soxhlet et sous atmosphère d'azote, (17.73 g, 0.112 mol) de CrCl₃ anhydre et (30 mL, 0.336 mol) de THF, et une petite quantité de Zn (10 mg) sont chauffés à reflux sous agitation magnétique pendant 12h, nous observons la formation d'un précipite mauve qui est

filtré après refroidissement à température ambiante. Le précipité est alors lavés 2x20 mL d'hexane puis il est séché sous vide. Nous obtenons 33.7 g de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ avec un rendement de 80%.

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{CrCl}_3$; *Masse molaire* : 374.67 g/mol

Analyse élémentaire %: Calculée: C 38.47, H 6.46.

Trouvée: C 37.89, H 6.42.

III.II.1.b Préparation des complexes $\text{Ar}_3\text{TACCrCl}_3$

3. Essai de préparation du complexe $(\text{ph})_3\text{TACCrCl}_3$

Dans la boîte agent ont réagi (23.5 mg, 0.06 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et (33.2 mg, 0.09 mmol) de Ph_3TAC dans une solution de 10 mL de DCM. Après 1h d'agitation, la solution a diminué et un précipité vert est formé. Nous avons constaté qu'il y a une décomposition.

4. Préparation du complexe $(o\text{-FPh})_3\text{TACCrCl}_3$, **39**

Dans schlenk de 25 mL, (23.5 mg, 0.06 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et 7 mL de dichlorométhane (DCM) sont agités sous atmosphère d'azote, après 5 minutes (36.9 mg, 0.1 mmol) de $(o\text{-FPh})_3\text{TAC}$ **2** sont ajoutée au mélange réactionnel, la suspension mauve foncée est mise sous agitation magnétique pendant 12h, un précipité mauve est formé, ce dernier est alors filtré et lavé 3 fois avec 8 mL d'éther di éthylique anhydre afin d'éliminer toutes traces du ligand libre. Après ce lavage la poudre mauve est séchée sous vide. On trouve 7 mg de complexe proposé avec un rendement de 22%

$\text{RMN } ^{19}\text{F}$ (CDCl_3 , 376.50 MHz): δ ppm -123.17 (2F,a) , -123.57 (1F, e)

5. Essai de préparation du complexe $(p\text{-FPh})_3\text{TACCrCl}_3$

Dans schlenk de 25 mL, (23.5 mg, 0.06 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et 7mL de THF sont agités sous atmosphère d'azote, après 5 minutes une solution de (33.2 mg, 0.09 mmol) de (P-

FPh)₃TAC **3** dans 5 mL THF est ajoutée au mélange réactionnel, la solution mauve foncée est mise sous agitation magnétique pendant 12h, un précipité mauve est formé, ce dernier est alors filtré et lavé 3 fois avec 8 mL d'éther diéthylique anhydre. Après lavage le complexe a changé de couleur du mauve au vert, on présume une décomposition vite du complexe.

III.II.1.c Préparation des complexes RAr₂TACCrCl₃

6. Préparation de Pr(*o*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃, **40**

Sous atmosphère d'azote, a une suspension de (35 mg, 0.11 mmol) CrCl₃(THF)₃ dans 10 mL de CH₂Cl₂ on a ajoutés (41 mg, 0.11 mmol) de Pr(*o*-FPh)₂TAC **13** dissous dans 5 mL d'DCM. Après 20 h sous agitation à 25 °C, le précipité mauve est filtré, lavé trois fois avec 8 mL de diéthyle éther puis séché sous vide. On obtient 3.0 mg de Pr(*o*-FPh)₂TACCrCl₃ solide mauve avec un rendement 57%.

Formule brute : C₁₈H₂₁N₃F₂CrCl₃

Masse molaire : 475.73 g/mol

Analyse élémentaire %: Calculée : C 45.44, H 4.45, N 8.83

Trouvée : C 45.04, H 4.30, N 8.91.

7. Préparation de *i*Pr(*o*-C₆H₄F)₂TACCrCl₃, **41**

Sous atmosphère d'azote, a une suspension de (1.6 g, 4.28 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, dans 10 mL de CH_2Cl_2 , (1.8 g, 5.68 mmol) de $i\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TAC}$ **14** dissous dans 10 mL d'DCM sont ajoutés. Après 20 h, sous agitation à 25 °C, le précipité mauve est filtré, lavé trois fois avec 8 mL de diéthyle d'éther puis séché sous vide. On isole 0.98 g de $i\text{Pr}(o\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ solide mauve avec un rendement de 48%.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{F}_2\text{CrCl}_3$

Masse molaire : 475.73 g/mol

Analyse élémentaire %: Calculée : C 45.44, H 4.45, N 8.83

Trouvée pour CH_2Cl_2 : C 40.70, H 4.13, N 7.49.

8. Préparation de $\text{Pr}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{TACCrCl}_3$, **42**

Dans un schlenk et sous atmosphère d'azote, A une suspension de (1.6 g, 4.28 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et une petite quantité du Zn dans 15 mL de toluène, (180 mg, 0.57 mmol) de $\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TAC}$ **15** dissous dans le toluène sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux sous agitation magnétique pendant 12h, puis refroidi à température ambiante. Après filtration du précipité forme, ce solide mauve est alors lavé trois fois avec 8 mL de diéthyle d'éther et séché sous vide. 147 mg du complexe $\text{Pr}(p\text{-FPh})_2\text{TACCrCl}_3$ sont obtenus avec un rendement de 54%.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{F}_2\text{CrCl}_3$

Masse molaire : 475.73 g/mol

Analyse élémentaire %: Calculée: C 45.44, H 4.45, N 8.83

Trouvée: C 45.37, H 4.10, N 8.33.

9. Préparation de $iPr(p-C_6H_4F)_2TACCrCl_3$, **43**

Dans un schlenk et sous atmosphère d'azote, a une suspension de (0.2 g, 1.3 mmol) $CrCl_3(THF)_3$ et une petite quantité du Zn dans 15 mL de toluène, (0.45 g, 1.4 mmol) de $iPr(p-FPh)_2TAC$ **16** dissous dans le toluène sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux sous agitation magnétique pendant 12h, puis refroidi à température ambiante. Après filtration du précipité formé, ce solide mauve est alors lavé trois fois avec 8 mL de diéthyle éther et séché sous vide. 0.20 g du complexe $iPr(p-FPh)_2TACCrCl_3$ sont obtenus avec un rendement de 32%.

Formule brute : $C_{18}H_{21}N_3F_2CrCl_3$

Masse molaire : 475.73 g/mol

Analyse élémentaire %: Calculée: C 45.44, H 4.45, N 8.83

Trouvée : C 44.97, H 4.80, N 8.63.

10. Préparation de $(CyHEth)_3TACCrCl_3$ et $(CyHEth)_2(o-Fph)TACCrCl_3$, **44 et 45**

Dans schlenk de 50 mL, (0.28 g, 0.06 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ et 10 mL de dichlorométhane (DCM) sont agités sous atmosphère d'azote, après 5 minutes 0.58 g du mélange [0.6 $(\text{CyHEt})_3\text{TAC}$, 0.27 $(\text{CyHEt})_2(2\text{-FPh})_1\text{TAC}$ et 0.13 $(\text{CyHEt})(2\text{-F-Ph})_2\text{TAC}$] 22 dissous dans le DCM sont ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel, la suspension mauve foncée est mise sous agitation magnétique pendant 12h, un précipité mauve est formé, ce précipité est alors filtré et lavé 3 fois avec 10 mL d'éther diéthylique anhydre afin d'éliminer toutes traces du ligand libre. Après ce résidu est passé sur chromatographie sur une colonne de gel de silice en éluant avec DCM. 3 fractions sont séparées, la première fraction est une solution mauve du $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ la deuxième est $(\text{CyHEt})_2(o\text{-Fph})\text{TACCrCl}_3$ et la troisième $(\text{CyHEt})(o\text{-Fph})_2\text{TACCrCl}_3$ est séparée lentement (elle passe difficilement sur gel de silice) mais elle décompose juste après la collection. Les rendements sont quantitatifs.

L'évaporation lente de DCM à température ambiante et à l'air libre de la première fraction donne des cristaux mauve sous forme des aiguilles $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$.

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 376.50 MHz) du Fraction 2 :

- Tube 1: la solution contient des signaux à -82ppm (large), il s'agit clairement d'une étroite *o*FPh au chrome paramagnétique et un signal à -136 ppm excès est probablement un ligand libre
- Tube 2 : solide contient un pic à -146 ppm indique un autre complexe possible dans la fraction 2 $(\text{CyHEt})_2(o\text{-Fph})\text{TACCrCl}_3$

L'analyse élémentaire du deuxième complexe $(\text{CyHEt})_2(o\text{-Fph})\text{TACCrCl}_3$ indique une décomposition.

III.II.2 SYNTHÈSES DES COMPLEXES DU CUIVRE (I)

TRIAZACYCLOHEXANES

III.II.2.a Préparation des complexes $\text{Ar}_3\text{TAC Cu(I)}$

1. Préparation du complexe $[(o\text{-FPh})_3\text{TACCu}(\text{PPh})_3]\text{BF}_4$ ₂₄₆

(31.6 mg, 1.01 mmol) de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$, (26.2 mg, 1 mmol) PPh_3 , (36.9 mg, 1 mmol) (*o*- FPh)₃**2** sont mélangés dans 10 mL de CH_2Cl_2 . Après 12 h d'agitation à température ambiante est sous atmosphère d'azote la solution est concentrée puis laissée pour cristalliser

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.50-7 (m, 30H, Ph), 7-6.5 (m, 12H, Ar), 4.1 (br, 2H, - NCH_2N -), 4.65 (br, 4H, - NCH_2N -).

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 376.50 MHz) : δ -124.07 (s, 3F, F-ph), -153.357 (s, 4F, 1BF₄).

2. Essai de préparation du complexe [(*p*-MePh)₃TACCu(PPh)₃]BF₄

(31.6 mg, 1.01 mmol) de [Cu(MeCN)₄]BF₄, (26.2 mg, 1 mmol) PPh₃, (33.6 mg, 1 mmol) (*p*-MePh)₃TAC **5** sont mélangés dans 10 mL de CH₂Cl₂. Après 12 h d'agitation à température ambiante est sous atmosphère d'azote la solution est concentrée puis laissée pour cristallisée. Des cristaux jaune sou forme des aiguilles sont obtenus. L' RX montre une décomposition et nous avons obtenu le complexe bimétallique [CuCH(*p*-MePh-N)₂]₂ **47**.

III.II.2.b Préparation des complexes R'R₂TAC Cu(I)

3. Préparation du complexe [Pr₂(*o*-FBn)TACCu(PPh)₃]BF₄ **48**

(16.9 mg, 0.54 mmol) de [Cu(MeCN)₄]BF₄, (14.1 mg, 0.54 mmol) PPh₃, (25.1 mg, 0.9 mmol) Pr₂(*o*-FBn)TAC **28a** sont mélangés dans 10 mL de CH₂Cl₂. Après 12 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, le solvant est évaporé et le résidu est lavé avec l'hexane pour éliminer le ligand qui n'a pas réagi.

RMN¹H (*CDCl*₃, 400 MHz): δ

7.50-7 (m, 30H, Ph), 7-6.8 (m, 4H, Ar), 3.75 (s, 2H, N-CH₂-C_{Bn}), 3.65 (s, 4H, -NCH₂N-), 3.6 (s, 2H, -NCH₂N-), 2.5 (bs, 2H, N-CH₂-C_{Pr}), 2.4 (s, 2H, N-CH₂-C_{Pr}), 1.5-1.2 (m, 4H, C-CH₂-C), 1.5-1.2 (m, 4H, C-CH₂-C), 0.8 (m, 6H, C-CH₃).

RMN¹⁹F (*CDCl*₃, 376.50 MHz) : δ

-117.66 (m, 1F, F-Bn), -152.36 (s, 4F, BF₄).

4. Préparation du complexe [Pr(PhPr)₂TACCu(PPh)₃]BF₄ **49**

(50.7 mg, 1.62 mmol) de [Cu(MeCN)₄]BF₄, (42 mg, 1.6 mmol) PPh₃, (0.545 g, 1.62 mmol) **35**, mélangé dans 6 mL du DCM pendant 1 h, la RMN de cette solution a montré la formation du complexe [Pr(PhPr)₂TACCu(PPh)₃]BF₄ **49**

RMN¹H (*CDCl*₃, 400 MHz) : les mêmes signaux du **35** plus les pics de ph.

RMN³¹P (*CDCl*₃, 121.52 MHz) : δ 7.88 (s, 1P, PPh).

III.II.3 SYNTHÈSES DES COMPLEXES DU NICKEL (II)

TRIAZACYCLOHEXANES

III.II.3.a Préparation des complexes $\text{Ar}_3\text{TAC Ni(II)}$ et $\text{R}_3\text{TAC Ni(II)}$

1. Préparation $[(o\text{-FPh})_3\text{TACNi(MeCN)}_3]$ **50**

(95.7 mg, mmol) de $[\text{Ni(MeCN)}_6](\text{PF}_6)_3$, et (63.4 mg, mmol) $(o\text{-FPh})_3\text{TAC}$ **2** sont mélangés dans 6 mL de CH_2Cl_2 7 mL de MeNO_2 . Après 12 h d'agitation à température ambiante et

sous atmosphère d'azote, une solution verte est obtenue avec un rendement 36% du complexe $[(o\text{-FPh})_3\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_3$ **50**.

RMN^1H (*none*, 300 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 0-10 (m, 12H, Ar) et solvant 4.1 (br, 2H, -NCH₂N-libre), 22 (br, 4H, -NCH₂N-).

RMN^{19}F (D_2O , 376.50 MHz): δ

-74 (s, 3F, F-ph), -122.44 (s, 3F, F-ph ligand libre) , -130.76 (s, 18F, PF₆).

2. Préparation $[(p\text{-FPh})_3\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_3$ **51**

(32.9 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{PF}_6)_3$, et (18.45 mg, mmol) $(p\text{-FPh})_3\text{TAC}$ **3** sont mélangés dans 7 mL de CH₂Cl₂ et 7 mL de MeNO₂. Après 1 h d'agitation sous atmosphère d'azote, une solution marron est obtenue avec un rendement de 31% du **51** $[(p\text{-FPh})_3\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_3$,

RMN^{19}F (D_2O , 376.50 MHz) : δ

-111.37 d, -110.37 d, -109.64d, (d, 3F, F-ph), -121.22(s, 3F, F-ph ligand libre),

3. Essai de préparation $[(p\text{-MeOPh})_3\text{TACCu}(\text{PPh})_3](\text{BF}_4)_2$ **52**

(95.7mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (63.4 mg, mmol) $(p\text{-MeOPh})_3\text{TAC}$ **4** sont mélangés dans 10 mL de CH_2Cl_2 . Après 1h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution verte est obtenue, le RMN montre que le complexe n'est pas formé

RMN^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ -30 (br, 3H, MeCN), et 3-12 ppm (m, Ar).

4. Essai de préparation de $[(p\text{-MePh})_3\text{TACCu}(\text{PPh})_3](\text{PF}_6)_3$ **53**

(131 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (67.2 mg, mmol) $(p\text{-MePh})_3\text{TAC}$ **5** sont mélangés dans 5 mL de CH_2Cl_2 . Après 1 h d'agitation à température ambiante est sous atmosphère d'azote, une solution marron est obtenue, Puis la couleur devienne noire, est décomposée. Le RMN ^1H : les mêmes pics du Ligand libre.

5. Préparation du $[\text{Pr}_3\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ **54**

(46.4 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (23.8 mg, mmol) Pr_3TAC **3b** sont mélangés dans 6 mL de MeCN. Après 1 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue.

RMN^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ -30 (br, 3H, MeCN), 130 (br, 6H, $-\text{CH}_2$), 32 (br, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-N}$), 6.23, 6.00 et 5.81 (3s, 6H, C-CH_2), 3 (s, 9H, CH_3).

RMN^{19}F (CDCl_3 , 376.50 MHz) : δ -152.48 (s, 8F, BF_4).

III.II.3.b Préparation des complexes $\text{RAr}_2\text{TACNi(II)}$

6. Préparation du $[iPr(p\text{-FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ **55**

(95.7 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (63.4 mg, mmol) $iPr(p\text{-FPh})_2\text{TAC}$ **5** sont mélangés dans 16 mL de CH_2Cl_2 . Après 1 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue. 25% du $iPr(p\text{-FPh})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3](\text{BF}_4)_2$ **55** est trouvé.

RMN^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 32 (br, 4H, $\text{Ar-N-CH}_2\text{-N}_{iPr}$), 52 (br, 2H, $iPr\text{-N-CH}_2\text{-N}_{iPr}$), 12 (br, 6H, CH_3), 7 (d, 4H, m-ph), 5(s, 4H, o-ph).

RMN^{19}F (CDCl_3 , 376.50 MHz): δ -89.07 (s, 2F, F-ph), -122.75 (s, 2F, F-ph libre), -153.357 (s, 8F, 2 BF_4).

7. Préparation du $[iPr(o\text{-FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ **56**

(95.7 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (63.4 mg, mmol) $iPr(o\text{-FPh})_2\text{TAC}$ **5** sont mélangés dans 6 mL de CH_2Cl_2 et 7 mL de MeNO_2 . Après 12 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue. 67% du $iPr(o\text{-FPh})_2\text{TACCu}(\text{PPh})_3](\text{BF}_4)_2$ **56** est trouvé.

RMN¹H (*CDCl*₃, 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 25 (br, 4H, _{Ar}N-CH₂-N_{iPr}), (br, 2H, CH₂-N), 17.02 (br, 6H, CH₃), 11.6- 5.3(m, 8H, Ph).

RMN¹⁹F (*CDCl*₃, 376.50 MHz) : δ

-88.64 (s, 2F, F-ph), -119.78 (s, 2F, F-ph libre), -153.7 (s, 8F, 2BF₄).

8. Préparation du [Pr(*p*-FPh)₂TACNi(MeCN)₃](PF₆)₃ **57**

(138 mg, mmol) de [Ni(MeCN)₆](PF₆)₃, et (100 mg, mmol) Pr(*p*-FPh)₂TAC **5** sont mélangés dans 6 mL de CH₂Cl₂ et 7 mL de MeNO₂. Après 1 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue. 28% du Pr(*p*-FPh)₂TACCu(PPh)₃ (BF₄)₂ **57** est trouvé.

RMN¹H (*CDCl*₃, 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 140 (br, 2H, CH₂), 30 (br, 2H, N-CH₂-N), 42 (br, 4H, N-CH₂-N), 17.02 (br, 6H, CH₃), 11.6-5.5 (m, 8H, Ph), 5.3(s, 2H, CH₂), 3.3 (s, 3H, CH₃).

RMN¹⁹F (*CDCl*₃, 376.50 MHz) : δ

-87 (s, 2F, F-ph), -127 (s, 2F, F-ph libre), -145 (br, 8F, PF₆).

III.II.3.c Préparation des complexes R'R₂TACNi(II)

9. Préparation du [Pr₂(*p*-FBn)TACNi(MeCN)₃](BF₄)₂ **58**

(29.28 mg, mmol) de [Ni(MeCN)₆](BF₄)₂, et (17.07 mg, mmol) Pr₂(*p*-FBn)TAC **5** sont mélangés dans 6 mL de MeCN. Après 1/2 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue avec un rendement de 38% du [Pr₂(*p*-FBn)TACNi(MeCN)₃](BF₄)₂ **58**.

*RMN*¹*H* (CDCl₃, 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 200 (br, 2H, CH₂-N), 133 (br, 2H, Bn-CH₂), 37 (br, 6H, _{Ar}N-CH₂-N_{*i*Pr}), 8.7 (d, 2H, *m*-Ph), 5.1 (s, 2H, *o*-Ph), 4.8 (s, 4H, C-CH₂), 2.3 (s, 6H, CH₃).

*RMN*¹⁹*F* (CDCl₃, 376.50 MHz): δ

-110.49 (s, 1F, F-ph), -116.21 (s, 1F, F-ph libre), -149.96 (br, 8F, BF₄).

*RMN*¹³*C* (none, 400 MHz) : δ

2 (s, 3C, MeCN libre), 13 (s, 2C, 2CH₃), 22.5 (s, 2C, 2CH₂), 56 (s, 2C, 2CH₂), 58 (s, 1C, Bn-CH₂ libre), 74-77 (m, 3C, N-CH₂-N), 116 (d, 2C, *o*-Ph), 120 13 (s, C, CN), 132 (d, 2C, *m*-Ph), 138 (d, 1C, Ph), 163-166 (J = 226 Hz).

10. Préparation du [Pr(Bn)₂TACNi(MeCN)₃](BF₄)₂ **59**

(40 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (30.9 mg, mmol) $\text{Pr}(\text{Bn})_2\text{TAC}$ **34b** sont mélangés dans 6 mL de MeCN. Après 1/2 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue.

RMN^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 200 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 130 (br, 4H, Bn- CH_2), 37 (br, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-N}$), 10 (s, 2H, p-Ph), 8.2 (s, 4H, m-Ph), 4.9 (s, 4H, o-Ph), 4.2 (s, 2H, C- CH_2), 3 (s, 3H, CH_3).

RMN^{19}F (CDCl_3 , 376.50 MHz) : δ -147.66(br, 8F, BF_4).

RMN^{13}C (none, 400 MHz): δ

420(br, 2C, ph-CN), 204 (br, 3C, MeCN), 120 13 (s, C, CN libre), 128.54 (br, 3C, m,p-Ph), 138.18 (d, 2C,o- Ph), 74-77 (br, 3C, N- $\text{CH}_2\text{-N}$), 13 (br, 1C, 1CH_3), 22.5 (br, 1C, CH_2), -136.38 (br, 2C, Ph- CH_2), -147.77 (bs, 1C, 1CH_2).

Préparation du $[\text{Pr}(\text{PhEt})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ **60**

(46.4 mg, mmol) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, et (23.8 mg, mmol) $\text{Pr}(\text{PhEt})_2\text{TAC}$ **34b** sont mélangés dans 6 mL de MeCN. Après 1/2 h d'agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, une solution bleu est obtenue.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ

-30 (br, 3H, MeCN), 200 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 136.35 (br, 4H, $\text{N-CH}_2\text{ph}$), 126.51 (br, 2H, $\text{N-CH}_2\text{ph}$), 96.52 (br, 4H, $\text{CH}_2\text{-ph}$), 36.02 (br, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-N}$), 11.06 (s, 2H, p-Ph), 8.77 (s, 4H, m-Ph), 4.86 (s, 4H, o-Ph), 4.22 (s, 2H, C- CH_2), 2.39 (s, 3H, CH_3).

III.III DONNES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 21	
Les donnes cristallographiques et les paramètres structurale d'affinement du ligand 13	
Formule générale	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$
Masse Molaire (g/mol); d_{calcd} .	317.38; 1.318
Couleur et forme du cristal	incolores prisme
dimensions (mm)	0.35 x 0.25 x 0.18
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1
les paramètres de la Maille (Å) et (°)	a = 6.8130 (6) b = 10.4780 (8) c = 12.322 (1) α = 114.089 (4)

	$\beta = 94.033 (4)$ $\gamma = 91.320 (5)$
Volume (\AA^3); Z	V = 799.74(11);2
Densité (calculée) (g/cm^3)	1.318
Coefficient d'Absorption μ (mm^{-1})	0.096
F(000)	336
θ range ($^\circ$) / completeness	3.32 -25.00 / 96.4 %
Réflexions collectée / unique / R _{int}	9398 / 2713/ 0.0836
Data / restraints / paramètres	2713 / 0 / 208
Largest diff. peak & hole (e.\AA^{-3})	0.288 et -0.284 e.\AA^{-3}
R indices [$I > 2 \sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1375
R indices (tous data) ^a	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1474
coefficient d'extinction ^b	0.039(8)
Goodness-of-fit on F^2 ^c	1.092
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (k : overall scale factor), ^c GOF = $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (n : numéro de réflexions, p : numéro de paramètres)	

Tableau 22	
Les données cristallographiques et les paramètres structurale d'affinement du ligand 14	
Formule générale	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_3$
Masse Molaire (g/mol); d_{calcd} .	317.38; 1.291
Couleur et forme du cristal	incolores prisme
Dimensions (mm)	0.6 x 0.33 x 0.15
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P n m a (62)

paramètres de la Maille (Å) et (°)	a = 13.28000(10) b = 13.02000(10) c = 9.4440(2)
Volume (Å ³); Z	V = 1632.92(4); 4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.291
Coefficient d'Absorption μ (mm ⁻¹)	0.094
F(000)	672
θ range (°) / completeness	3.07- 27.57/ 98 %
Réflexions collectée / unique / R _{int}	7973 / 1929 / 0.0341
Data / restraints / paramètres	1929 / 0 / 116
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.399 et -0.340 e.Å ⁻³
R indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0912, wR2 = 0.2013
R indices (tous data) ^a	R1 = 0.0980, wR2 = 0.2042
Goodness-of-fit on F^2 ^c	1.250
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (k : overall scale factor), ^c $GOF = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (n : numéro de réflexions, p : numéro de paramètres)	

Tableau 23	
Les données cristallographiques et les paramètres structurels d'affinement du ligand 15	
Formule générale	C ₁₈ H ₂₁ F ₂ N ₃
Masse Molaire (g/mol); d_{calcd} .	317.38; 1.299
Couleur et forme du cristal	incolores
Dimensions (mm)	0.40 x 0.25 x 0.10
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1

paramètres de la Maille (Å)	a = 6.0610(2) b = 10.0150(3) c = 13.5200(4) $\alpha = 91.4440(10)$ $\beta = 92.4060(10)$ $\gamma = 98.1090(17)$
Volume (Å ³); Z	811.35(4) ; 2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.299
Coefficient d'Absorption (mm ⁻¹)	0.094
F(000)	336
θ range (°) / completeness	3.02 - 25.75 / 98.7 %
Réflexions collectée / unique / R _{int}	20031 / 2172 / 0.0459
Data / restraints / paramètres	3081 / 0 / 208
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.295 et -0.284 e.Å ⁻³
R indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0697, wR2 = 0.1665
R indices (tous data) ^a	R1 = 0.0803, wR2 = 0.1718
coefficient d'extinction ^b	0.039(8)
Goodness-of-fit on F^2 ^c	1.148
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (k : overall scale factor), ^c GOF = $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (n : numéro de réflexions, p : numéro de paramètres)	

Tableau 24	
Les données cristallographiques et les paramètres structurels d'affinement du ligand 16	
Formule générale	C ₁₈ H ₂₁ F ₂ N ₃
Masse Molaire (g/mol); d_{calcd} .	317.38; 1.288
Couleur et forme du cristal	incolores plaquette
Dimensions (mm)	0.50 x 0.40 x 0.20
Système cristallin	Orthorhombique

Groupe d'espace	Pcmn (62)
paramètres de la Maille (Å)	a = 6.3167(2)
	b = 13.4579(4)
	c = 19.2516(5)
Volume (Å ³); Z	1636.69(8); 4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.288
Coefficient d'Absorption μ (mm ⁻¹)	0.093
F(000)	672
θ range (°) / compétences	3.03 - 28.67 / 99.1 %
Réflexions collectée / unique / R _{int}	20031 / 2172 / 0.0459
Data / restraints / paramètres	2172 / 0 / 116
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.26 and -0.21 e.Å ⁻³
R indices [I>2sigma(I)] ^a	R ₁ = 0.053 wR ₂ = 0.123
R indices (tous data) ^a	R ₁ = 0.064 wR ₂ = 0.129
coefficient d'extinction ^b	0.039(8)
Goodness-of-fit on F ² ^c	1.109
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (k: overall scale factor), ^c GOF = $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (n: numéro de réflexions, p: numéro de paramètres)	

Tableau 25	
Les données cristallographiques et les paramètres structurale d'affinement du CrCl ₃ (THF) ₃	
Formule générale	C12 H24 Cl3 Cr1 O3
Masse Molaire (g/mol); <i>d</i> _{calcd.}	475.73; 1.440
Couleur et forme du cristal	Mauve, plaquette
Dimensions (mm)	0.05 x 0.04 x 0.03
Système cristallin	monoclinique

Groupe d'espace	P2(1)/c
paramètres de la Maille (Å)	a = 8.0693(7) b = 12.5300(13) c = 16.2955(15) $\alpha = 90$ $\beta = 92.559 (4)$ $\gamma = 90$
Volume (Å ³); Z	1646.0(3); 4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.440
Coefficient d'Absorption μ (mm ⁻¹)	0.911
<i>F</i> (000)	729
θ range (°) / completeness	2.05 - 25.55 / 95.9 %
Réflexions collectée / unique / <i>R</i> _{int}	23354 / 2357 / 0.0912
Data / restraints / paramètres	2942 / 0 / 172
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.49 and -0.45 e.Å ⁻³
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0798 w <i>R</i> ₂ = 0.2351
<i>R</i> indices (tous data) ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0924 w <i>R</i> ₂ = 0.2464
Goodness-of-fit on <i>F</i> ^{2c}	1.055
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (<i>k</i> : overall scale factor), ^c $GOF = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (<i>n</i> : numéro de réflexions, <i>p</i> : numéro de paramètres)	

Tableau 26	
Les données cristallographiques et les paramètres structurale d'affinement du ligand 44	
Formule générale	C ₂₇ H ₄₅ Cl ₃ CrN ₃
Masse Molaire (g/mol); <i>d</i> _{calcd.}	570.01; 1.318
Couleur et forme du cristal	Mauve, aiguillés
Dimensions (mm)	0.1 x 0.1 x 0.12

Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R 3 c (161)
paramètres de la Maille (Å) et (°)	a = 19.1490(5) b = 19.1490(5) c = 13.4410(5) $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$
Volume (Å ³); Z	V = 4268.3(2); 6
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.318
Coefficient d'Absorption μ (mm ⁻¹)	0.096
<i>F</i> (000)	336
θ range (°) / completeness	3.59 -27.45 / 96.4 %
Réflexions collectée / unique / <i>R</i> _{int}	18241 / 2164 / 0.0640
Data / restraints / paramètres	2164 / 71 / 167
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.452 et -0.581 e.Å ⁻³
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^a	R1 = 0.0667, wR2 = 0.1432
<i>R</i> indices (tous data) ^a	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1505
coefficient d'extinction ^b	0.11(7)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ^{2 c}	1.158
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (<i>k</i> : overall scale factor), ^c $GOF = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (<i>n</i> : numéro de réflexions, <i>p</i> : numéro de paramètres)	

Tableau 27	
Les données cristallographiques et les paramètres structurale d'affinement du ligand 47	
Formule générale	C ₃₀ H ₃₀ Cu ₂ N ₄
Masse Molaire (g/mol); <i>d</i> _{calcd.}	573.66; 1.422
Couleur et forme du cristal	Jaune, prismes

Dimensions (mm)	0.38 x 0.28 x 0.08
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P n a a (56)
les paramètres de la Maille (Å) et (°)	a = 7.03500(10) b = 13.1430(2) c = 28.9830(4)
Volume (Å ³); Z	V = 2679.80(7) ; 4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1.422
Coefficient d'Absorption μ (mm ⁻¹)	1.612
<i>F</i> (000)	1184
θ range (°) / completeness	4.19 a 27.47 / 99.5 %
Réflexions collectée / unique / R _{int}	31057 / 3053 / 0.0535
Data / restraints / paramètres	3053 / 0 / 165
Largest diff. peak & hole (e.Å ⁻³)	0.298 et -0.330 e.Å ⁻³
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^a	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0767
<i>R</i> indices (tous data) ^a	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0822
Goodness-of-fit on <i>F</i> ^{2 c}	1.051
^a $R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$; $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$. ^b $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ (<i>k</i> : overall scale factor), ^c GOF = $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ (<i>n</i> : numéro de réflexions, <i>p</i> : numéro de paramètres)	

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de ce travail, consacré aux synthèses et caractérisations des nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques d'une part et l'étude de leur coordination avec trois métaux qui sont le Cr(III), Cu(I), Ni(II) d'une autre part, nous pouvons rappeler les principaux résultats obtenus.

La réaction d'un mélange d'arylamine et d'alkylamine dans un rapport (2:1) avec le formaldéhyde donne un mélange de quatre composés à différents pourcentages, deux symétriques (R_3TAC et Ar_3TAC) et deux asymétriques (R_2ArTAC et RAr_2TAC). Le produit majoritaire de cette réaction RAr_2TAC est surprenant, Les études NMR détaillées ont montré que le haut rendement est dû au comportement de la cristallisation favorable associée avec la redistribution rapide de N-substituée catalysée par l'aniline libre et haute volatilité du propylamine pendant le travail sous vide. Dans les mêmes conditions, les substituants d'alkyles sont favorisés thermodynamiquement que les aryles substitués dans les triazacyclohexane.

La conformation des triazacyclohexanes asymétriques est réalisée par diffraction des RX, ce qui montre une conformation chaise de ces composés avec l'orientation di-axiales des deux groupements aryles et équatoriale du groupe alkyle.

De nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques ont été synthétisés à partir d'un mélange, deux différents alkyles amine primaire avec le formaldéhyde.

La coordination des 1,3,5-trisaryl-1,3,5-triazacyclohexanes avec les métaux de transition (Cr(III), Cu(I), Ni(II)) est impossible en raison des interactions des doublets libres et les orbitales des cycles phényles. exception du ligand 1,3,5-tris(*o*-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane qui forme des complexes instables.

Le ligand 1,3,5-tris(*p*-tolyl)-1,3,5-triazacyclohexane qui a une conformation différente des autres Ar_3TAC forme un complexe bimétallique, dû à la défragmentation du ligand.

La coordination des ligands triazacyclohexanes asymétriques de type $R(FPh)_2TAC$ (**13**,**14**,**15** et **16**) avec le Cr(III) donne des complexes insolubles dans les solvants organiques et décomposés dans les solvants polaires tels que le THF ou acétonitrile. L'étude théorique confirme que ces complexes adoptent une géométrie octaédrique avec une coordination k^3 .

La séparation par chromatographie sur colonne de mélange de complexes donne un complexe symétrique $(\text{CyHEt})_3\text{TACCrCl}_3$ très stable. La structure de ce dernier illustre une géométrie octaédrique de coordination k^3 où tous les substituents adoptent des orientations équatoriales, avec des angles N-M-N de 67° .

La réaction de coordination des triazacyclohexanes asymétriques avec le $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ forme des complexes de sels sensibles à l'air, le changement d'un groupement acétonitrile (CH_3CN) par un groupe triphénylphosphine (PPh_3) rend ces complexes un peu stables. Les complexes $[\text{Pr}_2(o\text{-FBn})\text{TACCu}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ **48** et $[\text{Pr}(\text{PhPr})_2\text{TACCu}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ **49** sont diamagnétiques, la caractérisation de ces derniers par l'RMN indique une coordination k^3 avec un seul ligand triazacyclohexane dans une géométrie octaédrique.

Des complexes de type $[\text{R}(\text{FPh})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{+2}$ et $[\text{R}'(\text{R})_2\text{TACNi}(\text{MeCN})_3]^{+2}$ sont formés. Ces derniers sont paramagnétiques, montrent une coordination octaédrique semblable à celle illustrée dans la littérature.

Références

REFERENCES

- [1] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, and S. H. Dale, *Inorg. Chem.*, 23 (2007) 46 9988-9997

- [2] I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams, and A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 16 (2005), 127 6012-6020
- [3] R. D. Köhn, L. T. Tomas, Z. Pan, and G. Kociok-Köhn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2009) 4556-4568.
- [4] R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn and A. C. Filippou, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 6064-6069.
- [5] H. Braband, S. Imstepf, M. Felber, B. Spingler and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, (2010)
- [6] C. Wellington and Tollens, *T. Chem. Ber.*, 18 (1885) 3298–3311.
- [7] **L. Henry**, *Bull. Acad. Belg.*, 3 26 (**1893**) 200.
- [8] **L. Henry**, *Bull. Acad. Belg.*, 3 29 (**1895**) 23.
- [9] **A. Brochet** and **R. Cambier**, *Comfit. rend.*, 120 (1895) 452.
- [10] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky and M. Snarey, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1970**) 135.
- [11] J. G. Jwett, J. J. Breetear, J. H. Brown and C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 308.
- [12] Allen, F. H. , *Acta. Cryst.* , B58 (2002). 380-388.
- [13] D. C. Bradley, H. Dawer, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, and B. Husain, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1987) 325.
- [14] M. V. Baker , P. J. Barnard, S. J. Berners-Price , S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Organometallic Chem.*, 690 (2005) 5625-5635.
- [15] R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 4337.
- [16] R. D. Köhn, D. Smith, Z. Pan, M. F. Mahon, M. Prinz, S. Mihan and G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.*, 683(2003) 200-208.
- [17] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc., Trans.*, **125** (1924) 2283.
- [18] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1931**) 1490-1494.
- [19] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1932**) 1353-1357
- [20] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1935**) 865-866
- [21] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1938**) 1311-1313.
- [22] J. Graymore, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1941**) 39-41.

- [23] C. W. Hoerr, E. Rapkin, A. E. Brake, K. N. Warner, H. J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 18,78 (1956) 4667–4670.
- [24] M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 11,97 (1975) 3244–3246.
- [25] T. A. Crabb and A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl.Chem.*, 36 (1984) 3.
- [26] K. B. Wiberg, J. D. Hammer, H. Castejon, W. F. Bailey, E. L. DeLeon and R. M. Jarret, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 2085-2095.
- [27] C. H. Bushweller, M. Z. Lourandos and J. A. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1591.
- [28] V. J. Baker, I. J. Ferguson, A. R. Katritzky, R. C. Patel and S. J. Rahimirastgoo, *J. Chem. Soc. Pekin Trans. II*, 11 (1970) 377.
- [29] J. W. Larson and T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 517-521
- [30] A. Bouchemma, P. H. McCabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C44 (1989) 1469
- [31] G. A. Sim, *J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN.*, (1987) 1118.
- [32] A. Bouchemma, P. H. McCabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C46 (1990) 671-674.
- [33] D. Adam, P. H. McCabe, G. A. Sim. et A. Bouchemma, *Acta Cryst.*, C49 (1993) 837–841.
- [34] **A.G. Giumanini**, G. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor and P. Traldi, *J. Prakt. Chem.*, 327 (1985) 739–748.
- [35] A. Bouchemma, P. H. McCabe and G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1989) 583.
- [36] A. Bouchemma, P. H. McCabe and G. A. Sim, *Acta. Cryst.*, C46 (1990) 410.
- [37] D. Adam, P. H. McCabe and G. A. Sim, A. . Bouchemma, *Acta. Cryst.*, C51 (1995) 246-249.
- [38] R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon and G. Kociok- Köhn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2003) 2269.
- [39] S. Mihan, D. Lilge, G. Schweier, R. Köhn and G. Seifert. (2000).
- [40] S. Mihan, D. Lilge, G. Schweier, R. Köhn and G. Seifert. (2004).
- [41] A. Flores-Parra and S. A. Sanchez-Ruiz, *Heterocycles* 51 (1999) 2079.
- [42] T. Dinadayalane and J. Leszczynski, *Struct. Chem.* 20 (2009) 11.
- [43] 43 E. C. Lee, D. Kim, P. Jurečka, P. Tarakeshwar, P. Hobza and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 3446.

- [44] S. J. Grimme, *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1787.
- [45] M.B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, and J.R. Walsh, *Organometallics.*, 10 (1991) 3196.
- [46] J.L. Atwood, F. R. Bennett, C. A. Koutsantonis, C. L. Raston, and K. D. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992) 541.
- [47] R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon, and G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.*, (2003) 1272-1.
- [48] R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, and G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 793.
- [49] D. C. Bradley, D. M. Frigo, I. S. Harding, M. B. Hursthouse, and M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992) 557
- [50] D. C. Bradley, and I. S. Harding, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 4637.
- [51] P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, and M. Schoder, *J. Organomet. Chem.*, 71 (2000) 600.
- [52] N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. R. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 1363.
- [53] G. R. Willey, T. J. Woodman, U. Somasundaram, D. R. Aris, and W. Errington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 2573.
- [54] N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B.W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 1363.
- [55] N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B.W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 1145.
- [56] M. V. Baker, M. R. North, *J. organomet. Chem.*, 565 (1998) 225.
- [57] N.D. Frenton and M. Gerloch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 2201.
- [58] F. A. Cotton, E. V. Dikarev and S. Herrero, *Inorg. Chem.*, 37 (1988) 5862.
- [59] R. G. Abbott, F. A. Cotton and L. R. Flvello, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 514.
- [60] R. D. Köhn, and G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 18877.
- [61] R. D. Köhn, G. Seifert, M. Houfe, S. Mihaan and D. Lilge, *Chem. Commun.*, (2000) 1927
- [62] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Houfe, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 303.
- [63] R. D. Köhn, Z. Pan, J. Sun and C. Liang, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 33-37.
- [64] S. M. Augustine and J. P. Blitz, *J. Catal.*, 161 (1996) 641-650.
- [65] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E.B. Lobkovsky and G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 3229-3238.

- [66] G.Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A.L.Rheingold and k. Theopold, *organometallics.*, 14 (1995) 738.
- [67] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), 15224.
- [68] K.A. Kreisel, G. P. A. Yap, and K. H. Theopold, *Inorg. Chem.*, 12 (2008) 47 5293-5303.
- [69] P. Wasserscheid, S. Grimm, R. D. Köhn and M. Haufe, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 814-818.
- [70] Grdenic, D.; Gjorgjevic, M. Univ. Zagreb, Yugoslavia. *Croatica Chemica Acta*, 30 (1958) 105-6.
- [71] H. Heiss and W. Herwig, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1404.
- [72] F.A.Cotton, S.A.Duraj, G.L.Powell, W.J.Rothmontre, *Inorg.Chim.Acta.*, 113 (1986) 81
- [73] M. V. Baker, M. R. North, , *J. Chem. Soc. Falton Trans.*, (2000) 763-768.
- [74] S. J. Wu, G. P. Stahlty, F.R. Fronczek and S. F. Watkins,*Acta Crystallogr. C.*, 51 (1995)18.
- [75] K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.*, 35 (1987) 219-328.
- [76] N. kitajima, Y.Maro-oka, *Chem. Rev.*, 94 (1994)737-758.
- [77] R. D. Köhn, G. Seifert and G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* 129 (1996)1327-1333.
- [78] R. D. Köhn, Z. Pan, M. Houfe and G. Kociok-Köhn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2005) 2793-2797.
- [79] G. Seifert, Thesis Doctort a berlin 1999.
- [80] W. Bradley, I. Wright, *J. Chem. Sor.*, (1956) 640.
- [81] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7077-7083.
- [82] R. D. Köhn, M. Houfe and G. Kociok-Köhn, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10682-10683.
- [83] DENZO-SCALEPACK : Z. Otwinowski and W. Minor. in (C. W. Carter, J. and Sweet, R.M., eds.) *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography*, Academic Press 1997, pp. 307.
- [84] APEX2, Release 2.1-0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2006.
- [85] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [86] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*64 (2008) 112.

- [87] E. vertesi, B. Nagy, A. Vass, L. Kulcsar, J. Besan, V. Mihalyfi, *Hung. Teljes.*, (1985), 15 p.
- [88] S. J. Buck, *J.A.Chem.Soc.*, 54 (1932) 3661-5.
- [89] T. Nishimura, M. Kurokawa, *Jpn.Kokai,Tokkyo Koho*, (1985) 3pp.
- [90] X. Xu, G. Chen, *Huaxue Xuebao.*, 40, 5 (1982) 463-8.
- [91] M. Shiozaki, H. Masuko, *Heterocycles.*, 22, 8 (1984) 1727-8.
- [92] J. E. Baldwin, A. Scott and S. E. Branz, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2427-2431.
- [93] L. Stefaniak, T. Urbanski, M. Witanowski, H. Januszewski, *Rocz.Chem.*, 43 (1969)1687-1693.
- [94] M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 204515-4521.

Annexe

PUBLICATION PARUES

1. Unsymmetrically Substituted Triazacyclohexanes and their Chromium Complexes
Saïda Latreche, Abdelhamid Mousser, Gabriele Kociok-Köhn, Randolph D. Köhn, Frank Schaper
Polyhedron, (2010)
2. 1-propyl-3,5-bis(p-fluorophenyl)-1,3,5-triazacyclohexane
Saïda Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel and A. Mousser
Acta Cryst. (2006). E62, o4674-o4676.
3. *1,3-bis(o-fluorophenyl)-5-propyl-1,3,5-triazacyclohexane*
Saïda Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel and A. Mousser
Acta Cryst. (2006). E62, o4676-o4678.
4. *1,3-bis(o-fluorophenyl)-5-isopropyl-1,3,5-triazacyclohexane*
Saïda Latreche, A. Bouchemma, S. Bouacida, M. Bouhenguel and A. Mousser
Acta Cryst. (2006). E62, o4960-o4962.
5. Reaction of 1,3,5-triazacyclohexane with copper : formation of other complex
Saïda Latreche, A. Bouchemma, A. Mousser, R. D. Köhn, G. Köhn
24th European Crystallographic Meeting, ECM24, Marrakech,
Acta Cryst. (2007). A63, s198
6. **Saïda Latreche**, A. Bouchemma, H. Mousser et A. Mousser, 23rd European
Crystallographic Meeting, ECM, Leven,
Acta Cryst. (2006). A62, s296.

هذه الأطروحة تتعلق بالتحضير ، التحليل الطيفي و البنية الهيكلية للمرتبطات الجديدة ثلاثي آزا حلقي الهكسان غير متناظرة ومعقداتها مع عدد من المعادن كالكروم (الثلاثي) والنحاس (الأولي) والنيكل (الثانوي).

المركبات ثلاثي آزا حلقي الهكسان غير متناظرة يمكن الحصول عليها بمرود جيد عن طريق مرحلة واحدة للتفاعل التكتيفي بمزج اثنان من الأمينات الأولية والالديهيد. هذا التفاعل يحلل بالطرق الحركية و الطيفية. الدراسات البنوية لثلاثي آزا حلقي الهكسان تبين أن حلقة الهكسان تأخذ هيئة كرسي مع توجيهات محورية للمجموعتين الأروماتية و الاستوائية للالكينات.

إنشاء روابط بين المركبات 1,3,5-أريل-1,3,5- ثلاثي آزا حلقي الهكسان والكروم, النحاس والنيكل صعبة. تفاعل الربط والنحاس يؤدي إلى معقد ثنائي النواة مع تجزئة ثلاثي آزا حلقي ال هكسان. المركبات ثلاثي آزا حلقي $(MePh)_3TAC$ بين المركب مع الكروم, النحاس والنيكل.معقدات الكروم ثلاثي آزا حلقي K^3 الهكسان غير متناظرة يمكنها تشكيل معقدات ثمانية الوجوه من النوع للمعقدات تؤكد على DFT الهكسان غير متناظرة غير قابلة للذوبان في المذيبات القطبية و تتحلل بالمذيبات الرابطة. الدراسات النظرية . البنية الفراغية لمعقدات الكروم ثلاثي آزا حلقي الهكسان متناظرة تبين ربط ثلاثي أين ذرات الأروت الثلاثة مرتبطة K^3 نوعية الربط C_3 . بمعدن واحد مع تغطية استوائية لكل المستبدلات التي تشير إلى تناظر

معقدات جديدة النحاس ثلاثي آزا حلقي الهكسان غير متناظرة تم تحضيرها . النحاس الأولي ديامغناطيسي وبالتالي فهو مثالي للتحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي.

معقدات أخرى من النيكل ثلاثي آزا حلقي الهكسان غير متناظرة ذات نوعية بارا مغناطيسي تم تحضيرها . هذه المركبات أقل ربط من نظائرها الالكيلية.

الكلمات المفتاحية

ثلاثي آزا حلقي الهكسان غير متناظرة/متناظرة, التشكيل, معادن انتقالية, ربط, تحضير, تحليل, حركية, بنوية, ديامغناطيسي, بارا مغناطيسي.

ABSTRACT

This thesis describes the synthesis, spectroscopic and structural characterization of new unsymmetric triazacyclohexane ligands and their coordination complexes with chromium (III), copper (I) and nickel (II).

The unsymmetric triazacyclohexanes can be obtained in good yields from a one-step condensation reaction with mixture to two primary amines and formaldehyde. The condensation reactions were characterized by kinetic investigations and spectroscopical analysis. A crystal structures for these systems shows that triazacyclohexanes rings adopts a chair conformation with di-axial orientation of the two aryl groups and equatorial of the alkyl group.

Coordination of 1,3,5-triaryl,1,3,5-triazacyclohexane (Ar_3TAC) with Cr (III), Cu (I) and Ni (II) are difficult. Therefore Coordination of $(MePh)_3TAC$ ligand to Cu (I) leads to a binuclear complex with a fragmentation of triazacyclohexane. The unsymmetric triazacyclohexanes are tripodal ligands, which tend to adopt a K^3 coordination in octahedral geometry chromium, copper and nickel complexes. The chromium complexes are insoluble in non-polar solvents and decompose under decomplexation in coordinating solvents. Therefore the structure and bonding of unsymmetric triazacyclohexane was further investigated by DFT methods which were confirmed a k^3 fashion. A crystal structure of the symmetric triazacyclohexanes chromium complexes $((CyHEt)_3TACCrCl_3)$ revealed k^3 binding mode, in which the three nitrogen atoms are bound to one metal with all its substituents in equatorial position and indicates a C_3 symmetry.

The new unsymmetric triazacyclohexanes copper complexes were prepared. The Cu (I) complexes are diamagnetic and therefore ideal for NMR spectroscopical analysis.

Another unsymmetric triazacyclohexanes nickel paramagnetic complexes were prepared. These are less suitable for coordination chemistry than their trialkyl analogues.

Keywords:

Triazacyclohexane symetrique/unsymetrique ; Conformation ; Metals ; Complexes ; Coordination ; Synthesis ; characterization ; DFT ; Structure ; Diamagnetic ; Paramagnetic.

RESUME

Cette thèse porte sur la synthèse et les caractérisations spectroscopiques et structurales de nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques et de leurs complexes de coordination avec les métaux lourds de la première série de transition: Cr(III), Cu(I), Ni(II).

Les triazacyclohexanes asymétriques ont été préparés, en une seule étape de réaction de condensation d'un mélange de deux amines primaires et du formaldéhyde, avec de bons rendements. Les réactions ont été élucidées par les méthodes cinétiques et spectroscopiques. Les études structurales montrent que les triazacyclohexanes asymétriques adoptent une conformation chaise avec une orientation di-axiale des deux groupements aryle et équatoriale du groupement alkyle (aae).

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes (Ar_3TAC) avec les métaux : Cr(III), Cu(I), Ni(II) s'avère difficile. Cependant, la complexation du ligand $(MePh)_3TAC$ par le Cu(I) conduit à un complexe binucléaire avec une fragmentation du triazacyclohexane.

Les triazacyclohexanes asymétriques sont tripodaux et peuvent former des complexes de coordination en k^3 octaédrique avec le chrome, le cuivre et le nickel. Les complexes du chrome sont insolubles dans les solvants non polaires et se décomposent dans les solvants coordinants. L'étude théorique par la DFT de ces complexes, confirme leur mode de coordination en k^3 . La structure du complexe du chrome triazacyclohexane symétrique $((CyHEt)_3TACCrCl_3)$ montre un mode de coordination en k^3 de l'azote dans lesquels tous les substituants sont en positions équatoriale dans une symétrie C_3 .

De nouveaux complexes de Cu(I) diamagnétique et du Ni (II) paramagnétique des triazacyclohexanes asymétriques ont été synthétisés, caractérisés et discutés.

Mots Clés :

Triazacyclohexane symétriques/asymétriques ; Conformation ; Métaux de transition. Complexe ; Coordination ; Synthèse ; Caractérisation ; Cinétique ; DFT ; Structure ; Diamagnétique ; Paramagnétique.

RESUME

Cette thèse porte sur la synthèse et les caractérisations spectroscopiques et structurales de nouveaux ligands triazacyclohexanes asymétriques et de leurs complexes de coordination avec les métaux lourds de la première série de transition: Cr(III), Cu(I), Ni(II).

Les triazacyclohexanes asymétriques ont été préparés, en une seule étape de réaction de condensation d'un mélange de deux amines primaires et du formaldéhyde, avec de bons rendements. Les réactions ont été élucidées par les méthodes cinétiques et spectroscopiques. Les études structurales montrent que les triazacyclohexanes asymétriques adoptent une conformation chaise avec une orientation di-axiale des deux groupements aryle et équatoriale du groupement alkyle (aae).

La coordination des 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes (Ar_3TAC) avec les métaux : Cr(III), Cu(I), Ni(II) s'avère difficile. Cependant, la complexation du ligand $(MePh)_3TAC$ par le Cu(I) conduit à un complexe binucléaire avec une fragmentation du triazacyclohexane.

Les triazacyclohexanes asymétriques sont tripodaux et peuvent former des complexes de coordination en k^3 octaédrique avec le chrome, le cuivre et le nickel. Les complexes du chrome sont insolubles dans les solvants non polaires et se décomposent dans les solvants coordinants. L'étude théorique par la DFT de ces complexes, confirme leur mode de coordination en k^3 . La structure du complexe du chrome triazacyclohexane symétrique $((CyHEt)_3TACCrCl_3)$ montre un mode de coordination en k^3 de l'azote dans lesquels tous les substituants sont en positions équatoriale dans une symétrie C_3 .

De nouveaux complexes de Cu(I) diamagnétique et du Ni (II) paramagnétique des triazacyclohexanes asymétriques ont été synthétisés, caractérisés et discutés.

Mots Clés :

Triazacyclohexane symétriques/asymétriques ; Conformation ; Métaux de transition. Complexe ; Coordination ; Synthèse ; Caractérisation ; Cinétique ; DFT ; Structure ; Diamagnétique ; Paramagnétique.