

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**

SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par : Amirat Chaima

**Évaluation et Comparaison des performances de nouvelles
assemblages supramoléculaires dans l'élimination des
hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) issus des rejets.**

Soutenu le : 27/06/2024

Devant le jury :

Pr. BEN HAMIDECH.	Prof	Univ. de Skikda	Président
Dr. Naili	MCA	Univ. de Skikda	Encadreur
Dr. CHEKKAL	MCB	Univ. de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024



Remerciements

Tout d'abord je remercie ALLAH de m'avoir donné la santé, le courage et la force pour continuer ce projet de fin d'étude.

Je remercie chaleureusement Madame Dr. Naili Noura : docteur à l'université de 20 Aout 1955 de Skikda qui a accepté d'être mon encadrant, pour ses précieux conseils, pour sa présence avec moi en toutes circonstances, pour sa confiance, sa patience, ses efforts pour la réalisation de ce mémoire, et tout simplement pour votre gentillesse.

Je remercie sincèrement Pr.C. BenHamideche, Dr.F. Chekkal pour d'avoir consacré de leurs précieux temps pour accepter d'être membre de jury et d'avoir fait honneur d'examiner mon travail.

Nous pensons notamment au service du département de chimie et spécialement le chef de département de chimie madame N. BENACHOUR et madame C. BEN HAMIDECHE, chef de parcours sans oublier tout le personnel de la scolarité.

Nos prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services communs de la faculté des sciences de l'Université 20 Aout 1955 de Skikda, qui sont intervenues de près comme de loin, dans la réussite de ce travail.

Enfin un grand merci à nos parents pour leurs soutiens et les encouragements qu'ils nous ont apportés.



Dédicace

Je rends grâce à dieu de m'avoir accordé la force et le courage durant toutes ces années et particulièrement cette année afin de mené à bien ce travail.

Mes chers parents « Rabah » et « Khemissa » pour qui j'exprime ma sincère reconnaissance pour leur soutien moral, et leur encouragement tout au long de mes études même dans les moments difficiles, ils ont toujours été présent lorsque j'avais besoin d'eux, que dieu les protèges. Puisse Allah, le tout puissant, nous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes belles-sœurs, mes chères frères « Mouna » et « Karima » « Younes » et « Islam » qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études, Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

Mes chères nouveaux « Issraa » et « Ibrahim el Khalil »

Mon marié « Imed Eddine » Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

A toute la famille grande et petite sans exception.

A tous nos amis en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

A tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, même avec un mot

D'encouragement et de gentillesse.

A mes collègues de la spécialité chimie des matériaux promotion 2023/2024 : Amal, Romaiassa, Amel, Ikram, Amira, Farah.

Résumé :

Cette étude visait à évaluer l'efficacité de différents macrocycles tels que les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils dans l'encapsulation du Dibenzo[a,h]anthracène (DBA), un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) toxique. Les résultats ont démontré que les interactions non covalentes entre le DBA et ces macrocycles sont cruciales pour la formation de complexes stables. Les cyclodextrines, en particulier la β -CD, ainsi que les pillararènes comme le P[6], ont montré une forte affinité avec le DBA, tout comme les cucurbiturils, notamment le Q[7]. Ces résultats suggèrent que les complexes DBA@ β -CD, DBA@ γ -CD, DBA@P[6], et DBA@Q[7] pourraient être prometteurs pour la détection et potentiellement l'élimination du DBA de l'environnement, ouvrant ainsi la voie à des recherches expérimentales futures pour optimiser ces stratégies innovantes.

Mots clés : complexes d'inclusion, HAP, Dibenzo[a,h]anthracène, Élimination environnementale.

ملخص :

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم فعالية مختلف الجزيئات فائقة الكبر أو الحلقات الكبيرة مثل السيكلودكستريينات، والبيلارينات، والكيوكيريبيتوريلات في تغليف الديبنزوأنثراسين (DBA)، وهو مركب هيدروكربوني متعدد الحلقات (HAP) سام. أظهرت النتائج أن التفاعلات غير التساهمية بين DBA وهذه الحلقات الكبيرة هي أساس تكوين مركبات مستقرة. أظهرت السيكلودكستريينات، خاصة β -CD، والبيلارينات مثل P[6] تفاعلاً قوياً مع DBA، وكذلك الكيوكيريبيتوريلات، بما في ذلك Q[7]. تشير هذه النتائج إلى أن مركبات DBA@ β -CD، DBA@ γ -CD، DBA@P[6]، و DBA@Q[7] قد تكون واعدة للكشف وربما لإزالة DBA من البيئة، مما يفتح المجال لإجراء بحوث تجريبية مستقبلية لتحسين هذه الاستراتيجيات المبتكرة.

الكلمات المفتاحية : مجمعات التضمين، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، (HAP) الديبنزوأنثراسين (DBA)، الإزالة البيئية.

Abstract:

This study aimed to evaluate the effectiveness of various macrocycles such as cyclodextrins, pillararenes, and cucurbiturils in encapsulating Dibenzo[a,h]anthracene (DBA), a toxic polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). The results demonstrated that non-covalent interactions between DBA and these macrocycles are crucial for the formation of stable complexes. Cyclodextrins, particularly β -CD, as well as pillararenes like P[6], exhibited strong affinity towards DBA, similar to cucurbiturils, notably Q[7]. These findings suggest that complexes DBA@ β -CD, DBA@ γ -CD, DBA@P[6], and DBA@Q[7] hold promise for detecting and potentially eliminating DBA from the environment, paving the way for future experimental research to optimize these innovative strategies.

Keywords: inclusion complexes, PAH, Dibenzo[a,h]anthracene, environmental removal.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

Introduction générale

Références

Chapitre I : Les déchets industriels et Les assemblages supramoléculaires

I.1. Déchets Industriels.....	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Classes de déchets industriel	4
I.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	5
I.2.1. Le Dibenzo [a, h] anthracène (DBA)	8
I.2.2. Propriétés de DBA	9
I.2.3. L'utilisation de DBA.....	9
I.2.4. Toxicité DBA	10
I.3. Les assemblages supramoléculaires.....	11
I.3.1. Introduction	11
I.3.2. Les cyclodextrines	11
I.3.2.1. Historique des cyclodextrines.....	11
I.3.2.2 Caractéristiques des cyclodextrines	11
I.3.2. 3. Domaines d'applications des cyclodextrines.....	14
I.3.3. Les Pilla arènes	15
I.3.3.1. Historiques.....	15
I.3.3.2. Les propriétés structurales des pilla arènes	16
I.3.3.3. La synthèse du pillar [5] arène	17
I.3.3.4. Les applications des Pilla [5] arènes.....	17

I.3.4. Les cucurbituriles.....	17
I.4.Complexe d'inclusion	18
I.4.1. Forces Régissant sur la Complexation	19

Références

Chapitre II : Méthodes de calculs

II.1. Introduction.....	29
II.2. L'équation et principe de résolution.....	29
II .2.1. Equation de Schrödinger	29
II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.2.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires.....	30
II .2.4. L'approximation LCAO.....	31
II.3. Méthode du champ auto-cohérent	31
II.3.1. Méthode Ab-initio	31
II.3.2. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	32
II.3.3. Méthodes Semi empiriques	33

Références

Chapitre III: résultat et discussion

III.1. Introduction.....	39
III.2. Détail de calculs	39
III.3. Analyse et Discussion des Résultats	43
III.3.1 Performance des cyclodextrines à la détection et à l'élimination du DBA	43
III.3.2 Performance des Pillarène à la détection et à l'élimination du DBA.....	49
III.3.3 Performance des cucurbituril à la détection et à l'élimination du DBA.....	53
III.4. Pourcentage de variation du gap énergétique après complexation	59
III.5. Nature des interactions non covalentes	60
Conclusion Générale	65

Références

Liste des figures

Figure I.1 :Liste des HAP généralement surveillés [8].....	6
Schéma I.1 : La structure de DBA en 2D et 3D.....	9
Figure I.2 : La structure des cyclodextrines : α -CD (n=6), β -CD(n=7) et γ -CD(n=8) [22].....	12
Figure I.3 : Structure simplifiée montrant la forme tronconique.....	13
Figure I.4 : Le cône tronqué de la cyclodextrine (partie hydrophobe et hydrophile).....	13
Figure I.5 : Structure moléculaire du pillar[5]arène (code couleur : oxygène (rouge), carbone (gris), hydrogène (blanc).....	15
Figure I.6 : Structures moléculaires expérimentales des macrocycles pillar [5] arène, pillar[6]arène [31].....	16
Figure I.7 : Synthèse du pillar[5]arène	17
Figure I.8 : Structures moléculaires tridimensionnelles des cucurbituriles Q [6], Q [7] et Q [8].	18
Figure I.9 : Représentation illustrative de la formation d'un complexe d'inclusion	19
Figure I.10 : Liaison hydrogène	20
Figure I.11 : Les forces de Keesom : dipôle permanent/permanent.	20
Figure I.12 : Les forces de Debye : dipôle permanent/induit.....	21
Figure I.13 : Les forces de London : dipôle induit/induit.....	22
Figure I.14 : Interaction hydrophobe	22
Figure I.15 : Interactions électrostatiques ioniques	22
Figure III.1 : Vu en face ainsi que l'unité constituant les hôtes cyclodextrines (β -CD, γ -CD), les Pillarène (P[5], P[6]) et les cucurbituriles (Q[6],Q[7] et Q[8]).....	40
Figure III.2 : Processus de Complexation de DBA dans les Cyclodextrine (A), les Pillarene (B) et les cucurbiturils (C), le long de l'axe Z.....	42
Figure III.3 : Les énergies de complexation entre le composé DBA et les cages β -CD et γ -CD à différentes positions, calculées avec la méthode PM7.....	43
Figure.III.4 : Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions C–H--- π et O–H--- π . dans les complexes DBA@ β -CD et DBA@ γ -CD.....	44
Figure.III.5 : Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@ β -CD et DBA@ γ -CD , calculées par la méthodes PM7.....	48
Figure III. 6 : Processus de Complexation entre les cages P[5] et P[6] et le DBA le long de l'axe Z , calculées avec la méthode PM7.....	49
Figure.III.7 :Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions π --- π dans les complexes DBA@P[5] et DBA@P[6].....	51
Figure.III.8 : Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@P[5] et DBA@P[6], calculées par la méthodes PM7	53

Figure III.9. Processus de Complexation entre les cages Q[6], Q[7] et Q[8] le DBA le long de l'axe Z , calculées avec la méthode PM7.	54
Figure.III.10. Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions π --- π dans les complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7] et DBA@Q[8].....	56
Figure.III.11. Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7] et DBA@Q[8], calculées par la méthodes PM7	58
Figure III.12 : Visualisation des isosurfaces RDG et NCI du complexe DBA@ β -CD.....	61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques des 16 HAP définie par l'US-EPA [9].	7
Tableau III.1 : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@ γ -CD et DBA@ β -CD	45
Tableau III.2 : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@P[5] et DBA@P[6]	50
Tableau III.3 : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@Q [6] , DBA@Q [7] et DBA@Q[8]	55
Tableau III.4 : Énergies HOMO, LUMO, gap HOMO-LUMO et le pourcentage de variation du HOMO-LUMO des complexes étudiés calculés par la méthode PM7	59

Liste d'abréviation

AM1	Austin Model 1
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
COV	Composés organiques volatils
DBA	dibenzo [a, h] anthracène
DEEE	Déchets Électroniques et Électriques
DFT	la théorie de la fonctionnelle de la densité
DGI	Déchets Gazeux Industriels
DLI	Déchets Liquides Industriels
DSI	Déchets Solides Industriels
HAP	les hydrocarbures aromatiques polycycliques
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IARC	L'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC)
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
LCAO	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO/3	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Orbital
PM3	Parameterized Model number 3
PM6	Parameterized Model number 6
PM7	Parameterized Model number 7
Q [6]	Cucurbitul [6]

Q [7]	Cucurbitul [7]
Q [8]	Cucurbitul [8]
TCE	Transfert de charge basé sur l'électrophilicité
TCE	Transfert de charge basé sur l'électrophilicité
VEN	L'énergie d'attraction électrons-noyaux.
VNN	L'énergie de répulsion noyau-noyau.
α-CD	α -Cyclodextrin
β-CD	β -Cyclodextrin
γ-CD	γ -Cyclodextrin

Introduction générale

Introduction générale

Les activités industrielles génèrent divers déchets, parmi lesquels se trouvent des substances dangereuses telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), principalement formés lors de la combustion incomplète de matières organiques comme le combustible, le pétrole et le charbon. Ces composés, tels que le Dibenzo[a,h]anthracène (DBA), sont caractérisés par leur toxicité élevée et leur impact environnemental significatif. En tant que HAP à poids moléculaire élevé, le DBA est connu pour ses effets cancérigènes et sa persistance dans l'environnement, suscitant ainsi des préoccupations majeures pour la santé publique et la préservation de l'environnement, nécessitant des mesures strictes de surveillance et de gestion pour minimiser ses effets néfastes [1-3].

La théorie de la détection et de l'élimination des substances dangereuses par encapsulation avec des supramolécules offre une méthode innovante pour renforcer la gestion des produits chimiques dangereux. Cette méthode utilise des grandes molécules, souvent sous forme de nanoparticules, pour détecter et encapsuler des substances toxiques, réduisant ainsi leur mobilité et leur disponibilité dans l'environnement. Les supramolécules, en raison de leurs propriétés uniques, peuvent être utilisées pour encapsuler et neutraliser des substances dangereuses telles que les HAP, répondant ainsi aux exigences réglementaires en matière de décontamination des déchets tout en favorisant l'adoption de pratiques durables et innovantes pour la gestion des produits chimiques dangereux [4, 5]. L'intégration de divers systèmes macrocycliques dans la recherche sur l'encapsulation supramoléculaire représente une approche prometteuse pour le traitement des HAPs, y compris le DBA [6]. Bien que peu étudié expérimentalement, ce composé présente un potentiel significatif comme cible théorique pour la recherche. Les macrocycles tels que les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils possèdent des cavités moléculaires adaptées capables de piéger sélectivement le DBA par des interactions non covalentes spécifiques, facilitant ainsi sa biodégradation et réduisant son impact environnemental [7, 8]. Pour optimiser cette approche, des calculs quantiques seront utilisés pour étudier en profondeur les propriétés énergétiques, structurales et électroniques de chaque type de macrocycle en relation avec la complexation du DBA [9]. Ces informations seront cruciales pour la conception de nouveaux macrocycles optimisés visant à améliorer la détection et l'élimination des HAPs tels que le DBA, en réponse aux défis posés par les déchets industriels et la nécessité d'une gestion environnementale efficace.

Introduction générale

Références

- [1] Latawiec, AE, Simmons, P. et Reid, BJ (2010). Points de vue des décideurs sur l'utilisation de la bioaccessibilité pour une réglementation basée sur les risques des terres contaminées. *Environnement International* , 36 (4), 383-389.
- [2] Blundell, W., Evans, MF et Stafford, SL (2021). Réglementer les déchets dangereux dans le cadre du fédéralisme environnemental américain : le rôle des ressources de l'État. *Journal d'économie et de gestion de l'environnement* , 108 , 102464.
- [3] Delsarte, I. (janvier 2017). Dégradation des dioxines ou du benz [a] pyrène par une approche tripartite : oxydation chimique/oxydation biologique par des champignons telluriques saprotrophes/amidon difonctionnalisé aux propriétés tensioactives. Université du Littoral Côte d'Opale.
- [4] Latha, AT et Swamy, PCA (2024). Progrès récents dans l'encapsulation des hydrocarbures polycycliques via la chimie macrocyclique hôte-invité. *Résultats en chimie* , 101588.
- [5] Lu, Q., Li, N. et Zhang, X. (2022). Membrane d'ultrafiltration PVDF/PVA à reconnaissance supramoléculaire pour éliminer rapidement les composés aromatiques de l'eau. *Journal de génie chimique* , 436 , 132889.
- [6] Sun, H., Jiang, J., Xiao, Y. et Du, J. (2018). Élimination efficace des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des colorants et des ions de métaux lourds par une vésicule homopolymère. *Matériaux et interfaces appliqués ACS* , 10 (1), 713-722.
- [7] Steed, JW et Atwood, JL (2022). *Chimie supramoléculaire* . John Wiley et fils.
- [8] Barnes, I. "CHIMIE ET COMPOSITION TROPOSPHÉRIQUE (hydrocarbures aromatiques)" . Récupéré le 26 octobre 2020.
- [9] Khalil, S. A. H. R. A. (2015). Contribution à l'étude des complexes moléculaires du diclofénac: Etudes expérimentales et par modélisation moléculaire (Doctoral dissertation).

Chapitre I :
Les déchets industriels et Les
assemblages supramoléculaires

I.1. Déchets Industriels

I.1.1. Introduction

Les déchets industriels représentent une composante majeure des déchets produits par les activités économiques humaines. Ils sont générés par divers processus industriels tels que la fabrication, la transformation, et la production de biens et de services. Selon la Banque mondiale [1], les déchets industriels sont définis comme tous les déchets solides, liquides ou gazeux qui résultent de processus de fabrication, de transformation, ou de production dans les industries.

I.1.2. Classes de déchets industriel

Les déchets industriels peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur nature physique et de leur origine.

Les déchets industriels peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur nature physique, de leur origine et de leurs caractéristiques. Voici les principales classes de déchets industriels [2] :

- **Déchets Solides Industriels (DSI) :** Ce sont des déchets solides générés par les processus de fabrication, de transformation et de production industriels. Ils comprennent les débris de production, les emballages, les résidus de processus, les produits chimiques solides, les matériaux non utilisables, etc.
- **Déchets Liquides Industriels (DLI) :** Ce sont des déchets liquides produits par les activités industrielles, tels que les eaux usées industrielles, les effluents de processus, les solvants usés, les produits chimiques liquides, les boues de traitement, etc.
- **Déchets Gazeux Industriels (DGI) :** Il s'agit de gaz ou de vapeurs émis par les procédés industriels, tels que les émissions de fumées, les émissions de gaz toxiques, les émissions de CO₂, les émissions de COV (composés organiques volatils), etc.
- **Déchets Dangereux (ou Déchets Spéciaux) :** Ce sont des déchets qui présentent des caractéristiques de dangerosité en raison de leur toxicité, de leur inflammabilité, de leur réactivité ou de leur caractère corrosif. Ils incluent les déchets contenant des substances chimiques dangereuses telles que les produits chimiques toxiques, les déchets infectieux, les déchets radioactifs, etc.

- **Déchets Non Dangereux (ou Déchets Banals) :** Ce sont des déchets qui ne présentent pas de caractéristiques de dangerosité selon la réglementation en vigueur. Ils comprennent généralement des matériaux tels que le papier, le carton, le plastique, le bois, le verre, etc.
- **Déchets Minéraux :** Ce sont des déchets résultant de processus industriels impliquant des minéraux, tels que les scories, les cendres, les résidus de combustion, etc.
- **Déchets Organiques :** Ce sont des déchets d'origine biologique ou organique, tels que les déchets alimentaires, les déchets végétaux, les boues d'épuration, etc.
- **Déchets Électroniques et Électriques (DEEE) :** Ce sont des déchets provenant d'équipements électriques et électroniques en fin de vie, tels que les ordinateurs, les téléphones portables, les appareils électroménagers, etc.

Ces classes de déchets industriels peuvent être réglementées différemment en fonction de leur nature et de leur potentiel de risque pour l'environnement et la santé publique. La gestion appropriée des déchets industriels implique souvent leur collecte, leur tri, leur traitement et leur élimination conformément aux réglementations locales et nationales [3].

Les déchets industriels, en plus de leur diversité en termes de nature physique et d'origine, peuvent contenir des composés chimiques particulièrement préoccupants, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces composés sont connus pour leur potentiel toxique et cancérigène. Ils sont présents dans diverses phases des déchets industriels, notamment dans les déchets solides, liquides et gazeux. La présence de ces HAP souligne l'importance d'une gestion adéquate des déchets industriels pour minimiser les risques pour l'environnement et la santé publique [4].

I.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques fusionnés. Ils se forment principalement lors de la combustion incomplète de matières organiques telles que le charbon, le pétrole, le gaz, le bois et les déchets. Leur structure chimique stable les rend résistants à la dégradation, permettant ainsi leur persistance dans l'environnement pendant de longues périodes. Les HAP peuvent se retrouver dans l'air, l'eau et les sols, contaminant ainsi divers écosystèmes [5].

Les principales sources industrielles d'émission de HAP incluent la métallurgie, le raffinage du pétrole, la production chimique et l'incinération des déchets. Une fois libérés dans l'environnement, les HAP peuvent se bioaccumuler dans les chaînes alimentaires, posant des risques pour la faune et la flore, ainsi que pour la santé humaine [6].

On distingue deux types d'HAP : les alternants, composés uniquement de noyaux benzéniques, et les non alternants, qui comportent un cycle à cinq carbones [7], voir (figure I.1.).

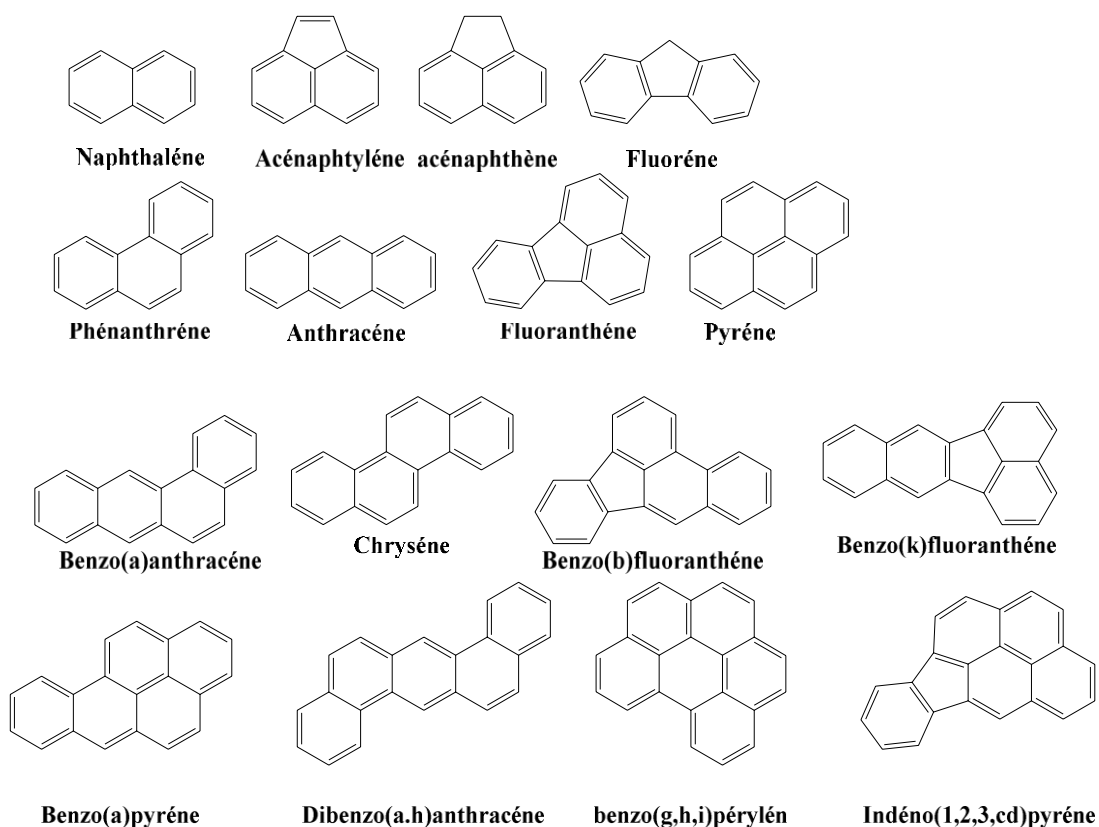


Figure I.1 : Liste des HAP généralement surveillés [8].

Les HAP sont apolaires et hydrophobes. Leur caractère hydrophobe augmente avec le nombre de cycles aromatiques, alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent. Le comportement et la mobilité des HAP dans l'environnement sont principalement contrôlés par leurs propriétés chimiques. Les HAP sont des solides souvent colorés et cristallins à température ambiante. Leurs propriétés physico-chimiques varient avec leur masse molaire et leur structure [8] (Tableau 1.1).

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques des 16 HAP définie par l'US-EPA [9].

	Nombre de cycles	Poids moléculaire (g/mol ⁻¹)	Constante de Henry K(Pa.m ³ /mol)	Solubilité dans l'eau à 25c (mg/l)	Tension de vapeur (Pa) à 25°c	LogK _{ow}
Naphtalène	2	128.2	48.9	32	6.5	3.37
Acénaphtyléne	3	152.2	0.01	3.93	3.9	4.07
Acénaphténe	3	154.2	14.7	3.42	2.7	4.33
Fluoréne	3	166.2	9.2	1.90	1.7	4.18
Phénanthréne	3	178.2	2.9 (à20°c)	1	9.1.10 ⁻²	4.46
Anthracéne	3	178.2	5.04	0.07	2.7.10 ⁻²	4.45
Fluoranthéne	4	202.3	1.5 (à 25°c)	0.27	8.10 ⁻⁴	5.33
Pyréne	4	202.3	1.10 ³ (à25c)	0.16	9.2.10 ⁻⁵	5.32
Benzo(a)anthracéne	4	228.3	0.1 (à 25°c)	0.0057	6.7.10 ⁻⁷	5.61
Chryséne	4	228.3	0.1 (à 25°c)	0.002	8.4.10 ⁻⁵	5.61
Benzo(b)fluoranthéne	5	252.3	0.05 (à 25°c)	0.0010	6.7.10 ⁻⁵	6.57
Benzo(k)fluoranthéne	5	252.3	0.069 (à25°c)	0.0008	6.7.10 ⁻⁵	6.84
Benzo(a)pyrén e	5	252.3	4.0.10 ⁻¹²	0.0038	6.7.10 ⁻⁵	6.04
Dibenzo(a,h)anthracéne	5	278.3	4.8.10 ⁻³ (à 25°c)	0.0005	1.3.10 ⁻⁸	5.97
Benzo(g,h,i)pyrényléne	6	276.3	2.7.10 ⁻² (à20°c)	0.002	1.3.10 ⁻⁸	7.23
Indéno(1,2,3,c,d)pyréne	6	276.3	2.9.10 ⁻²	0.0008	1.3.10 ⁻⁸	7.66

Les performances des assemblages supramoléculaires dans l'élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la chimie environnementale. Grâce à leur capacité unique à former des structures hôte-invité par auto-assemblage, ils offrent des solutions innovantes pour la capture et la dégradation de ces composés nocifs [10-13].

Ces structures se basent sur des interactions non covalentes, telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π et les forces de Van der Waals, permettant la formation de complexes stables entre une molécule hôte et une molécule invitée [14]. Les molécules hôtes, telles que les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils, possèdent des cavités internes adaptées à la capture des molécules de HAP. En ciblant spécifiquement les molécules de HAP, ces cages peuvent piéger et immobiliser les HAP, limitant ainsi leur dispersion dans l'environnement.

De plus, certaines de ces structures supramoléculaires possèdent des propriétés catalytiques qui permettent la dégradation des HAP en produits moins nocifs, améliorant ainsi l'efficacité globale des processus de dépollution. En intégrant des sites actifs spécifiques au sein de ces macrocycles, il est possible d'optimiser la sélectivité et l'efficacité de l'élimination des HAP, offrant ainsi une approche prometteuse pour la gestion durable des déchets industriels contaminés [10].

Parmi les nombreux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) identifiés, le dibenzo [a, h] anthracène (DBA) est particulièrement notable en raison de sa toxicité et de ses effets carcinogènes [13].

I.2.1. Le Dibenzo [a, h] anthracène (DBA)

Le Dibenzo [a, h] anthracène (DBA) est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) constitué de cinq cycles benzéniques fusionnés, se caractérisant par sa faible solubilité dans l'eau et sa faible volatilité. Sa synthèse remonte à 1918, et il est couramment trouvé dans les émissions de fumées industrielles, les résidus de combustion et les dépôts de particules fines, où sa structure chimique complexe lui confère une grande stabilité et résistance à la dégradation. Classé comme cancérigène, le DBA présente divers risques pour la santé humaine, notamment des cancers des poumons, de la peau [15].

La structure du DBA se caractérise par des cristaux blancs à jaune clair, souvent associés aux particules présentes dans les environnements pollués tels que l'air, le sol et les sédiments. Cette structure, schématisée en 2D et 3D (voir schéma I.1), illustre la disposition des cinq cycles benzéniques fusionnés qui composent le DBA. Sa structure complexe et sa composition en font un composé hautement stable et durable dans divers environnements contaminés.

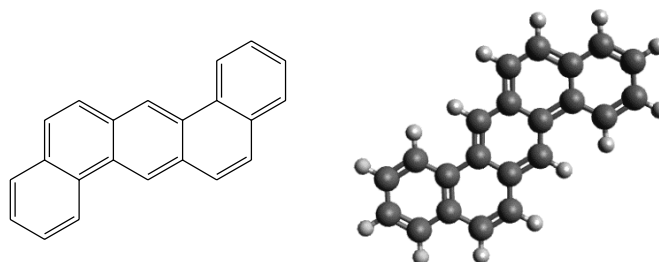


Schéma I.1: La structure de DBA en 2D et 3D

I.2.2. Propriétés de DBA

Le DBA possède différentes propriétés physico-chimiques, telles qu'une masse molaire de $278,354 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, une température de fusion de $265 \text{ }^\circ\text{C}$, une température d'ébullition de $524 \text{ }^\circ\text{C}$ et une densité de $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ [16].

I.2.3. L'utilisation de DBA

L'utilisation du (DBA) est répandue dans divers domaines industriels et environnementaux. En voici quelques exemples [17, 18]:

- **Industrie chimique** : Le DBA est souvent utilisé comme matière première dans la synthèse de certains composés chimiques, tels que les colorants, les pigments et les réactifs de laboratoire.
- **Industrie pharmaceutique** : Certaines recherches utilisent le DBA comme modèle de composé pour étudier les interactions médicamenteuses et les processus de métabolisme dans le corps humain.
- **Recherche scientifique** : Le DBA est fréquemment utilisé comme composé de référence dans les études environnementales et toxicologiques pour évaluer les effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur la santé humaine et l'environnement.

- **Pollution atmosphérique** : Le DBA est présent dans les émissions de fumées industrielles, les gaz d'échappement des véhicules et les processus de combustion incomplète. Sa détection dans l'air ambiant est donc souvent utilisée comme indicateur de pollution atmosphérique.
- **Pollution des sols et des eaux** : Les déversements accidentels ou les rejets industriels peuvent entraîner la contamination des sols et des eaux par le DBA. Son utilisation est donc un sujet d'intérêt dans les études de gestion et de dépollution des sites contaminés.

I.2.4. Toxicité DBA

Le DBA présente une toxicité significative pour la santé humaine et l'environnement. Voici un aperçu des effets toxiques associés [19] :

- **Effets cancérigènes** : Le DBA est classé comme cancérogène par plusieurs organismes de santé publique, notamment l'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC). Il est associé à un risque accru de développer divers types de cancer chez l'homme, notamment le cancer du poumon, de la peau, de la vessie et d'autres cancers des voies respiratoires.
- **Effets sur le système respiratoire** : L'inhalation de particules de DBA peut provoquer une irritation des voies respiratoires, aggraver l'asthme et augmenter le risque de maladies pulmonaires chroniques.
- **Effets sur la reproduction** : Des études ont suggéré que l'exposition au DBA peut affecter la fertilité masculine et féminine, ainsi que le développement fœtal. Chez les femmes enceintes, une exposition accrue peut augmenter le risque de complications pendant la grossesse et le développement de l'enfant.
- **Effets sur le système immunitaire** : Il peut altérer le fonctionnement du système immunitaire, rendant l'organisme plus vulnérable aux infections et aux maladies.
- **Effets sur l'environnement** : Il est également nocif pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets à long terme sur les écosystèmes aquatiques. Il peut se bioaccumuler dans la chaîne alimentaire et causer des perturbations dans les populations animales et végétales.

I.3. Les assemblages supramoléculaires

I.3.1. Introduction

Les assemblages supramoléculaires sont des structures fascinantes qui émergent de l'auto-assemblage de molécules constitutives, souvent en exploitant des interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π , et les forces de Van der Waals. Ces assemblages présentent une architecture ordonnée à l'échelle nanométrique, offrent ainsi des propriétés uniques et diverses applications dans différents domaines, allant de la chimie et de la biologie à la nanotechnologie et aux matériaux fonctionnels, tout en présentant un potentiel prometteur pour des applications environnementales et industrielles [20].

I.3.2. Les cyclodextrines

I.3.2.1. Historique des cyclodextrines

Les cyclodextrines ont été découvertes en 1891 par Villiers lors de l'expérience de dégradation de l'amidon par des microorganismes, identifiant deux produits similaires à la cellulose. En 1938, Frendenberg et ses collègues ont confirmé la capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion. Le premier brevet pour l'application des cyclodextrines dans la formulation de composés biologiquement actifs a été déposé en 1953 par Frendenberg. Depuis lors, la recherche sur les cyclodextrines a explosé, incluant la fabrication industrielle, la synthèse de cyclodextrines modifiées, et la formation de complexes d'inclusion [21].

I.3.2.2 Caractéristiques des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs de l' α -Dglucopyranose obtenues industriellement par dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme, la cyclodextrine glucosyl transférase (CGTase) [22].

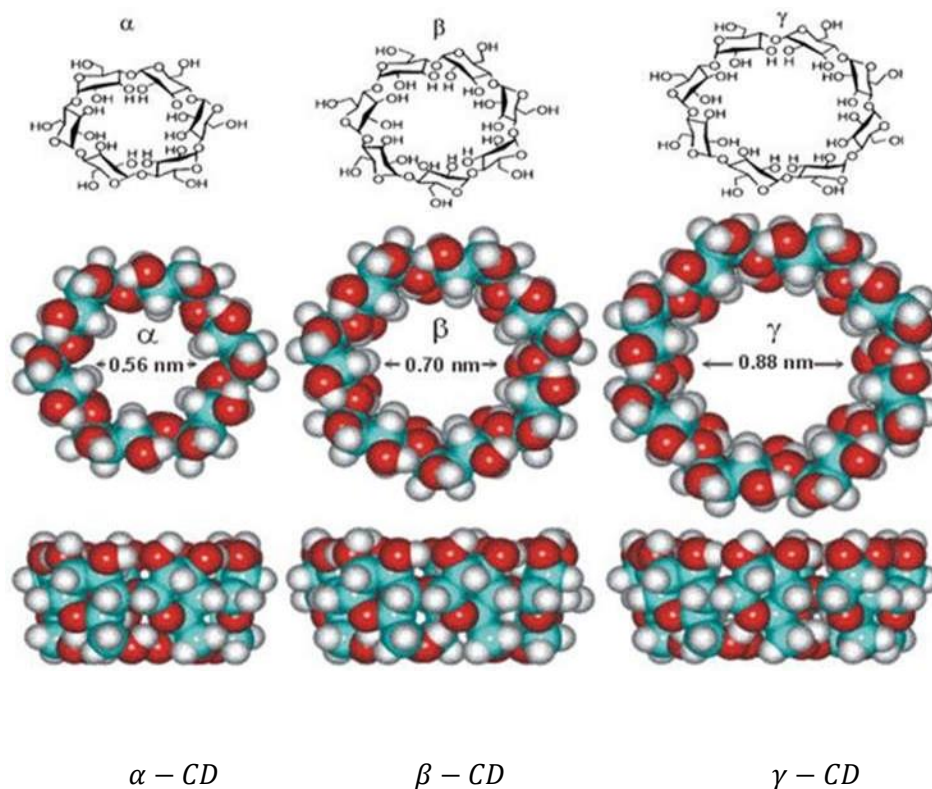


Figure I.2: La structure des cyclodextrines : α -CD (n=6), β -CD(n=7) et γ -CD(n=8) [22].

Les trois cyclodextrines les plus fréquemment rencontrées sont l' α -, β - et γ -cyclodextrine constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosidiques (figure I.3), liées entre elles par des liaisons glycosidiques α . Il existe aussi des cyclodextrines plus grandes (appelées géantes) qui peuvent contenir jusqu'à 14 unités glucopyranosidiques.

Les cyclodextrines possèdent une cavité d'environ 5 à 8 Å, qui leur permet d'inclure de nombreux composés organiques pour former des complexes d'inclusion à l'état solide ou en solution. De nombreuses nomenclatures différentes sont utilisées pour désigner les cyclodextrines (la β -cyclodextrine se trouve par exemple sous le nom de β -dextrine de Sharding, cyclomaltoheptaose, cycloheptaglacane, cyclohepta amylose, β -CD). Nous utiliserons le terme de β -CD. Les CDs ont une structure tridimensionnelle en forme de cylindre conique, dont la paroi est constituée par les unités glucoses, en conformation chaise [22].

La forme tronconique (Figure I.4) des cyclodextrines a pu être déterminée, ainsi que le réseau de liaisons hydrogène inter glucosidiques des hydroxyles primaires et des hydroxyles secondaires.

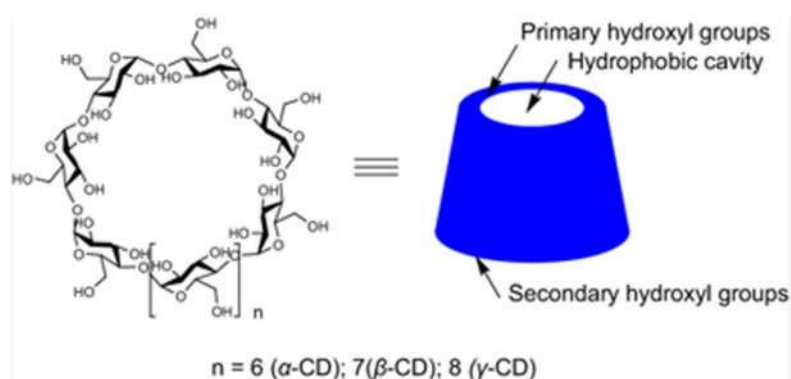


Figure I.3: Structure simplifiée montrant la forme tronconique.

Ces derniers sont les seuls pouvant interagir avec un substrat inclus dans la cavité. A cause de la structure tronconique et de la position particulière des hydroxyles, les cyclodextrines sont amphiphiles et possèdent donc deux zones de polarité distinctes. L'extérieur de la cavité et les extrémités sont polaires: ceci est dû essentiellement aux hydroxyles et favorise ainsi la solubilisation dans des solvants très polaires. En revanche, l'intérieur de la cavité où se trouvent uniquement les oxygènes inter glucosidiques, est moins polaire (polarité de type éther) et cette zone est plus hydrophobe (surface de contact avec la molécule invitée) (Figure I.4).

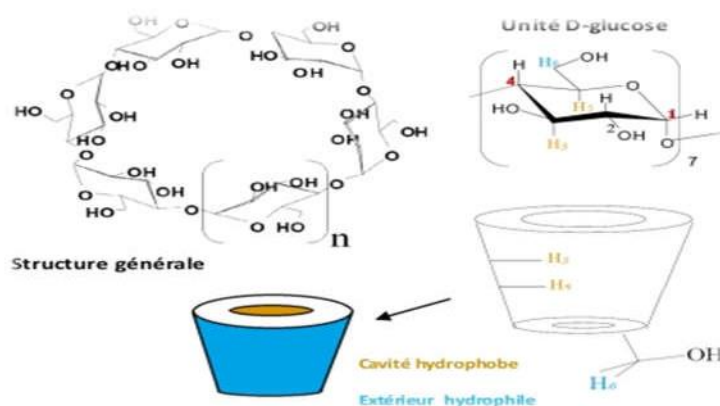


Figure I.4: Le cône tronqué de la cyclodextrine (partie hydrophobe et hydrophile)

I.3.2.3. Domaines d'applications des cyclodextrines

Au cours des 40 années, la cyclodextrines a été produite en quantité industrielle, les CD ont pris une place importante dans différents secteurs industriels il a des d'importantes applications dans les nombreux domaines. En général, les complexes d'inclusion modifient les propriétés de la molécule invitée, améliorant notamment la solubilité de molécule. Il y a Les utilisations sont multiples parmi eux se trouvent ceux que nous en citerons quelques-uns maintenant, mais ce qui nous intéresse dans notre étude, c'est Domaine agroalimentaire, alimentaire et environnementale.

- **Domaine Environnementale**

Les CDs peuvent jouer un rôle important dans la science environnementale en termes de solubilisation des contaminants organiques, de l'enrichissement et du déplacement des polluants organiques et des métaux lourds du sol; de l'eau et de l'atmosphère. Les CD sont également utilisés dans le traitement de l'eau afin d'éliminer les agents contaminant [25].

- **Domaine agroalimentaire et alimentaire**

La β -CD (bêta-cyclodextrine) est utilisée pour former des complexes qui peuvent stabiliser les pesticides et améliorer leur persistance. Elle augmente la solubilité des pesticides organophosphorés, ce qui les rend plus efficaces. Les β -CD sont également utilisées dans l'industrie agroalimentaire comme exhausteurs de goût, en permettant l'ajout de composés gustatifs et en fixant des molécules volatiles comme les arômes et les parfums. Elles peuvent également éliminer des molécules indésirables, comme le cholestérol dans les beurres allégés, ou des composés amers et oxydables présents dans les plats cuisinés et les jus de fruits. En résumé, les complexes avec la β -CD offrent des avantages dans la stabilité des pesticides, la solubilité des composés organophosphorés et l'amélioration des propriétés gustatives et fonctionnelles des produits alimentaires [26].

- **Domaine pharmacologie**

les cyclodextrines (CD) ont été découvertes comme ayant un potentiel dans le domaine pharmaceutique. Contrairement aux co-solvants organiques utilisés précédemment, les CD offraient de meilleures solubilités sans provoquer d'irritations locales ni de toxicité élevée. Les CD agissent en tant que systèmes de transport de médicaments en formant des complexes d'inclusion avec les molécules invitées, ce qui modifie leurs propriétés. En plus de faciliter la solubilité, les CD peuvent contribuer au stockage des médicaments, à leur

protection contre la dégradation, à leur absorption et même à l'élimination des odeurs ou des goûts désagréables [27].

I.3.3. Les Pilla arènes

I.3.3.1. Historiques

Les pilla-arènes sont des composés macrocycliques nouvellement synthétisés, similaires aux calixarènes et aux cucurbituriles. En 2008, Ogoshi a synthétisé le premier pilla-arène (1,4-diméthoxypillararène) en catalysant la transformation du 1,4-diméthoxybenzène avec du paraformaldéhyde à l'aide d'un acide de Lewis [28, 29]. Ils sont constitués d'unités d'hydroquinones reliées en position para par des ponts méthylène. Leur dénomination est déterminée par le nombre d'unités d'hydroquinones qu'ils contiennent, noté P[n]. Par exemple, le premier pilla-arène synthétiser est le 1,4-diméthoxypillararène, qui contient cinq unités d'hydroquinones. Les pilla-arènes sont compétitifs en tant que molécules hôtes en raison de leur facilité de synthèse, leur capacité de fonctionnalisation et leurs propriétés d'inclusion hôte-invité, avec des applications dans différents domaines tels que la détection chimique et la médecine [30].

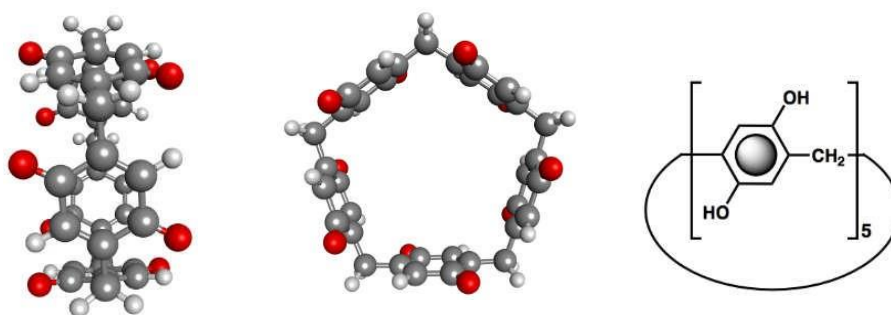
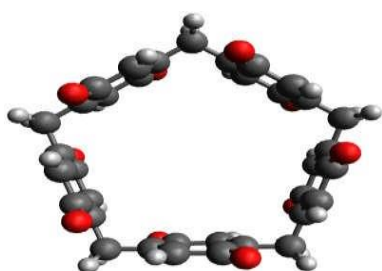


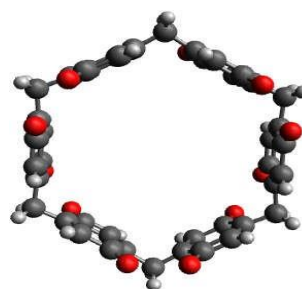
Figure I.5: Structure moléculaire du pillar[5]arène (code couleur : oxygène (rouge), carbone (gris), hydrogène (blanc)).

I.3.3.2. Les propriétés structurales des pilla arènes

Les pillar [5] arènes sont des macrocycles cylindriques symétriques avec une cavité tubulaire à deux ouvertures de même taille. Ils peuvent être modifiés par la fonctionnalisation des groupements terminaux hydroxyles en synthèse organique. Les pillararènes ont une cavité riche en électrons π , ce qui leur confère une forte affinité envers les molécules neutres et cationiques grâce aux interactions cation- π et $C\cdots H-\pi$. Les dimensions des cavités varient en fonction du nombre d'unités hydroquinones, avec le pillar[5] arène, le pillar[6] arène ayant des dimensions respectives de 4,7 Å, 6,7 Å. Les pillararènes avec plus de 7 unités hydroquinones possèdent deux pseudo-cavités. Les structures expérimentales montrent que le pillar[5]arène a une géométrie pentagonale et le pillar[6]arène une géométrie hexagonale, avec un angle entre les liaisons carbone-carbone pontantes proche de 109° pour le pillar[5]arène. Les pillar[5]arènes sont également chiraux en raison de la position de substitution des groupements alcoxy, ce qui donne huit stéréo-isomères conformationnels pour le pillar[5]arène [30].



Pillar[5]arène



pillar[6]arène

Figure I.6 : Structures moléculaires expérimentales des macrocycles pillar [5] arène, pillar[6]arène [31].

I.3.3.3. La synthèse du pillar [5] arène

En 2008, Ogoshi et ses collaborateurs ont été les premiers à réussir la synthèse du 1,4 diméthoxypillar [5] arène par la condensation du 1,4-diméthoxybenzène avec le paraformaldéhyde en présence du catalyseur $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [32]. Dans l'étape suivante, la déprotection des groupes méthyl par le tribromure de bore permet d'aboutir finalement au pillar [5] arèneperhydroxylé [33]. La réaction de cyclisation est effectuée en trois minutes

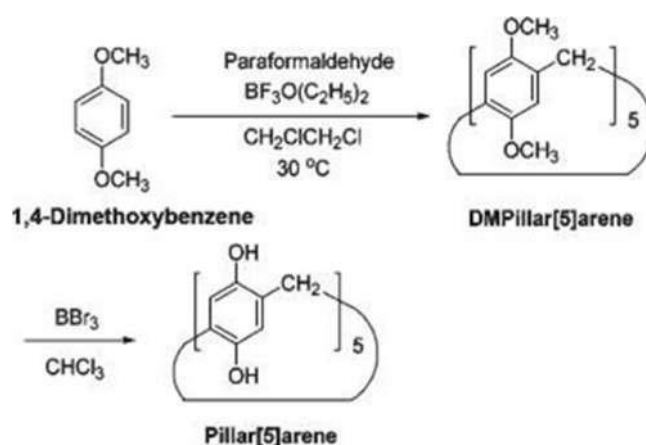


Figure I.7: Synthèse du pillar[5]arène.

I.3.3.4. Les applications des Pilla [5] arènes

Grâce à leur synthèse facile à partir de réactifs disponibles, leur fonctionnalisation simple et leur rendement élevé (71%) [34], les pillar [5] arènes sont tout indiqués pour de nombreuses applications y compris, l'administration de médicaments, le stockage, la détection moléculaire, la catalyse et assemblages supramoléculaires.

I.3.4. Les cucurbituriles

Les cucurbituriles sont des molécules macrocycliques constituées d'unités glycoluril reliées par des ponts méthylène. Elles ont été synthétisées pour la première fois en 1905, mais leur structure n'a été élucidée qu'en 1981. Les cucurbituriles, tels que le Q[5], Q[6] et Q [7], sont connus pour leur capacité à former des complexes hôte-invité avec une affinité et une sélectivité élevées.

Leur rigidité structurelle leur permet d'encapsuler des composés neutres et cationiques. En raison de leurs propriétés de reconnaissance moléculaire et de leur faible toxicité, les cucurbituriles ont trouvé des applications dans des domaines tels que l'administration de médicaments, la détection chimique, la catalyse et l'électronique moléculaire [35].

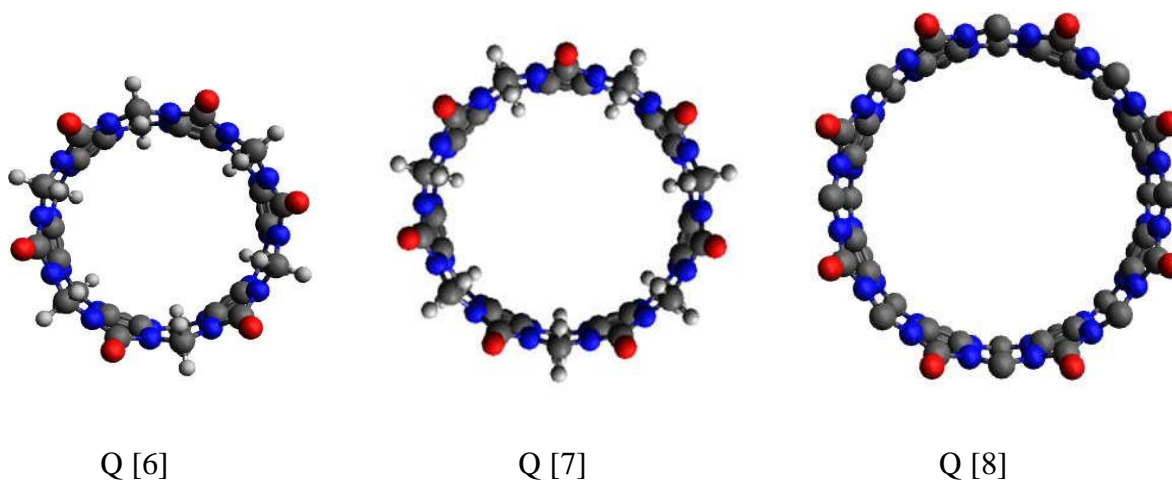


Figure I.8: structures moléculaires tridimensionnelles des cucurbituriles Q [6], Q [7] et Q [8].

I.4.Complexe d'inclusion

Le terme "complexe d'inclusion" a été introduit en 1950, et est une espèce chimique formée par l'union de deux molécules ou plus [36]. La molécule "hôte" est capable d'intégrer une molécule "invitée" dans sa lumière, ce qui entraîne une encapsulation stable sans formation de liaison covalente [37]. Afin d'améliorer la solubilité, la stabilité ou la biodisponibilité des molécules invitées. (Figure I.10) est un graphique représentant le mécanisme par lequel le complexe d'inclusion entre la molécule hôte et le dibenzo [a,h] anthracène est formé.

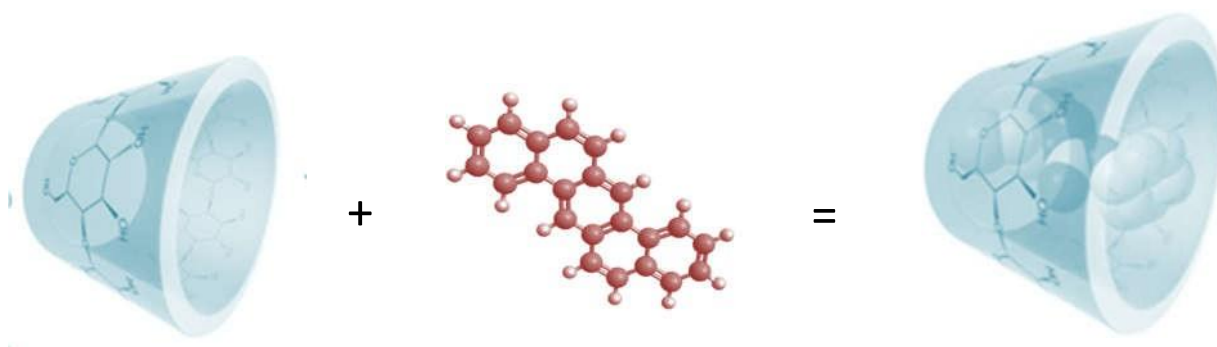


Figure I.9: Représentation illustrative de la formation d'un complexe d'inclusion.

I.4.1. Forces Régissant sur la Complexation

Le processus de formation des complexes hôte-invité est étroitement lié à la nature des interactions qui contribuent significativement à la stabilité du complexe formé. Ainsi, l'étude des interactions non-covalentes est donc d'une grande importance dans le domaine des sciences de matériaux, car elle permet d'élaborer de nouvelles architectures supramoléculaires avec des propriétés uniques.

Le phénomène de Complexation résulte des interactions qui se développent entre la molécule hôte et invitée dont les principales [38] sont classées ci- dessous.

- **Les liaisons hydrogène**

La liaison hydrogène est une force attractive qui se forme entre deux ensembles d'atomes comprenant un atome d'hydrogène. Cette interaction, intermédiaire entre la liaison covalente et l'interaction électrostatique, demeure principalement électrostatique [39]. Cependant, elle implique spécifiquement un donneur et un accepteur :

- Le donneur est l'atome d'hydrogène lié de manière covalente à un atome électronégatif ; généralement un azote, un oxygène, ou un fluor.
- L'accepteur est un autre atome électronégatif ; comme l'azote, l'oxygène ou le fluor.

Par conséquent la liaison hydrogène est le résultat d'une interaction dipôle-dipôle, comme le montre la figure I.11.

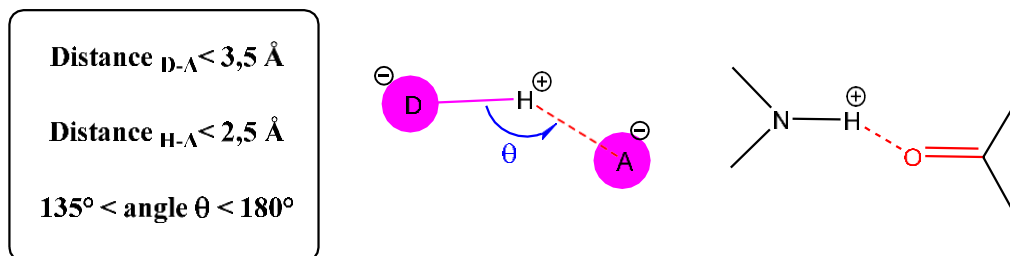


Figure I.10 : Liaison hydrogène

- **Les interactions de van der Waals**

Ces réactions se produisent entre les atomes ou les molécules neutres, résultant de forces d'attraction multipolaires, d'induction, et de dispersion, qui s'équilibrent à de courtes distances par des forces de répulsion. Leur importance réside dans la recherche de la liaison statique entre le ligand et la protéine réceptrice [40]. Ces réactions comprennent trois principaux types :

- Interaction dipôle permanent – dipôle permanent ou effet d'orientation de Keesom : Ce type d'interaction se développe entre deux molécules polaires.

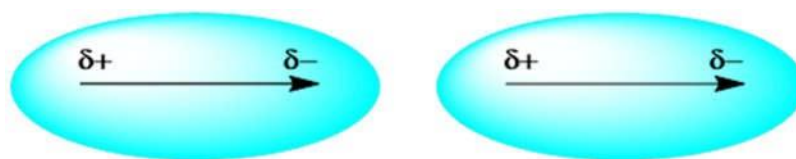


Figure I.11 : Les forces de Keesom : dipôle permanent/permanent.

- Interaction dipôle permanent – dipôle instantané ou effet d'induction de Debye : Ce type d'interaction se développe entre une molécule polaire et une molécule quelconque (polaire ou apolaire).

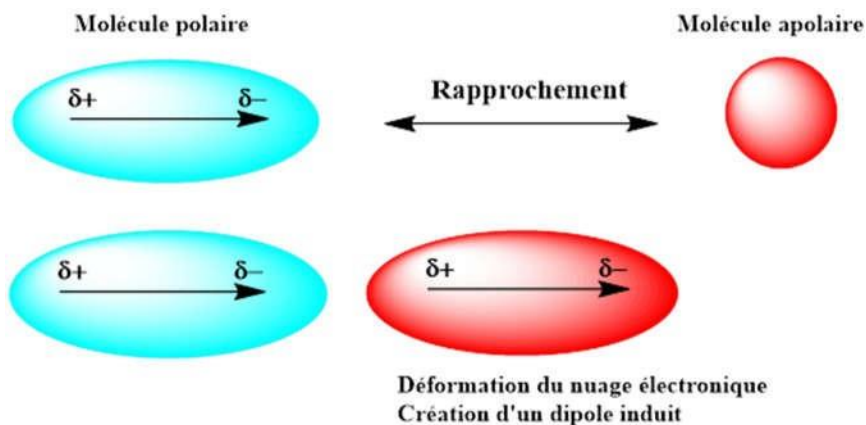


Figure I.12 : Les forces de Debye : dipôle permanent/induit

- Interaction dipôle instantané
- dipôle instantané ou dispersion de London : Ce type d'interaction se développe entre deux molécules quelconques (polaires ou apolaires).

Ces interactions sont très faibles mais dans le cas des macromolécules, leur nombre élevé va produire au totale une force importante.

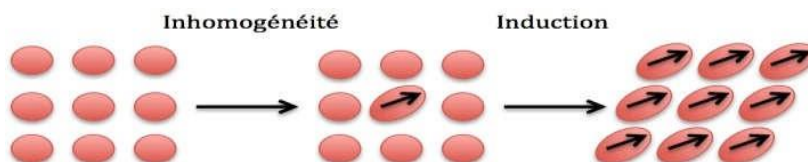


Figure I.13 : Les forces de London : dipôle induit/induit.

- **Interactions hydrophobes**

Les matières hydrophobes sont composées de molécules ou de groupes atomiques non polaires qui ne peuvent pas former de liaisons hydrogène et ne peuvent pas être hydratées. Ces matières ont tendance à se regrouper pour réduire leur interaction avec l'eau, ce qui entraîne la réorganisation des molécules d'eau autour d'elles pour minimiser l'énergie à environ 7 kcal/mol [41]. Cet effet hydrophobe a des conséquences importantes sur la formation et la stabilité des molécules [42]. Il existe plusieurs types de réactions hydrophobes,

notamment celles qui se produisent entre un cycle aromatique et des atomes d'un autre cycle, à partir de groupes amide ou méthyle. Des études ont montré que ce type de réaction est le plus courant dans les interactions entre protéines et ligands.



Figure I.14 : Interaction hydrophobe

- Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques, qu'elles soient ion-ion, ion-dipôle ou dipôle-dipôle, impliquent des charges électriques et peuvent être permanentes ou induites. Les interactions ion-ion, en particulier, ont une portée plus étendue que les autres types d'interactions électrostatiques. Elles résultent de forces attractives entre charges de signe opposé, avec une distance généralement inférieure à 4,5 Å. Ces liaisons, qui demeurent très énergétiques, de l'ordre de 10 K.cal.mol⁻¹, jouent un rôle crucial dans la stabilisation des structures tridimensionnelles au sein des protéines [43].

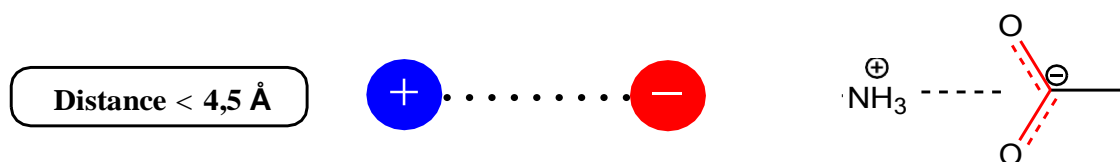


Figure I.15: Interactions électrostatiques ioniques

Références

- [1] Bank, W. (1999). Pollution prevention and abatement handbook 1998: Toward Cleaner Production. Washington, DC, USA: The World Bank Group.
- [2] Morgott, DA (2014). Facteurs et tendances affectant l'identification d'un biomarqueur fiable pour l'exposition aux gaz d'échappement diesel. *Revue critique en sciences et technologies de l'environnement*, 44 (16), 1795-1864.
- [3] Smical, I. (2022). REMARQUES SUR LA GESTION DES DÉCHETS INDUSTRIELS DANGEREUX DANS LE COMTÉ DE MARAMUREȘ, ROUMANIE. *Bulletin scientifique série D : Exploitation minière, traitement des minéraux, métallurgie des non-ferreux, géologie et génie de l'environnement*, 36 (1), 55-65.
- [4] Albizzati, PF, Foster, G., Gaudillat, P., Manfredi, S. et Tonini, D. (2024). Un modèle pour évaluer les impacts environnementaux et économiques de la gestion des déchets municipaux en Europe. *Gestion des déchets*, 174, 605-617.
- [5] Manoli, E. et Samara, C. (1999). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux naturelles : sources, présence et analyse. *Tendances TrAC en chimie analytique*, 18 (6), 417-428.
- [6] Martens, DA et Frankenberger Jr, WT (1995). Dégradation accrue des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols traités avec un processus d'oxydation avancé : le réactif de Fenton. *Contamination des sols et des sédiments*, 4 (2), 175-190.
- [7] Verschueren, K. et Verschueren, K. (2001). Manuel de données environnementales sur les produits chimiques organiques (Vol. 1, p. 1849). New York : Wiley.
- [8] Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, JP et Haeseler, F. (1996). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. Première soirée. Propriété, origines, devenir. *Revue de L'institut Français du Pétrole*, 51 (3), 407-419.
- [9] Boulangé, M. (2017). Mobilisation et transfert des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les sols historiquement contaminés par des goudrons de houille : expérimentations au laboratoire et in situ (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).

- [10] Blundell, W., Evans, MF et Stafford, SL (2021). Réglementer les déchets dangereux dans le cadre du fédéralisme environnemental américain : le rôle des ressources de l'État. *Journal d'économie et de gestion de l'environnement* , 108 , 102464.
- [11] Raffy, G., & Durand, G. (2020). Advances in Supramolecular Assemblies for the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Industrial Emissions. *Journal of Environmental Chemistry*, 27(4), 123-134.
- [12] Lu, Q., Li, N. et Zhang, X. (2022). Membrane d'ultrafiltration PVDF/PVA à reconnaissance supramoléculaire pour éliminer rapidement les composés aromatiques de l'eau. *Journal de génie chimique* , 436 , 132889.
- [13] Sun, H., Jiang, J., Xiao, Y. et Du, J. (2018). Élimination efficace des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des colorants et des ions de métaux lourds par une vésicule homopolymère. *Matériaux et interfaces appliqués ACS* , 10 (1), 713-722.
- [14] Steed, JW et Atwood, JL (2022). *Chimie supramoléculaire* . John Wiley et fils.
- [15] Barnes, I. (2020). CHIMIE ET COMPOSITION TROPOSPHÉRIQUE (hydrocarbures aromatiques). Récupéré le 26 octobre 2020
- [16] Pascal, Y., Pochon, F. et Michelson, AM (1971). Liaison médiée par les radicaux libres des hydrocarbures cancérigènes aux polynucléotides. *Biochimie* , 53 (3), 365-368.
- [17] Ikarashi, Y., Kaniwa, MA et Tsuchiya, T. (2005). Détermination du Benzo [a] pyrène, du Benz [a] anthracène et du Dibenz [a, h] anthracène dans les créosotes et les bois traités à la créosote. *Journal des sciences de la santé* , 51 (5), 597-606.
- [18] Mastral, A. M., Callén, M. S., García, T., & Lopez, J. M. (2001). Benzo (a) pyrene, benzo (a) anthracene, and dibenzo (a, h) anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2645-2649.
- [19] Abaza, R., Denney, A., Millar, HC et Greenwood, DA (janvier 1965). TOXICITÉ ET EFFETS BIOLOGIQUES DU 1, 2-BENZOPYRÈNE 1, 2, 5, 6-DIBENZANTHRACÈNE ET 3-MÉTHYLCHOLANTHRÈNE DANS L'EMBRYON DE POULET. Dans *Toxicologie et pharmacologie appliquée* (Vol. 7, n° 3, pp. 478-+). 525 B ST, STE 1900, SAN DIEGO, CA 92101-4495 ÉTATS-UNIS : ACADEMIC PRESS INC ELSEVIER SCIENCE.

[20] Huc, I., & Lehn, J. M. (2000). Chimie combinatoire et chimie supramoléculaire. Actualite Chimique, (9), 51-55.

[21] Saleh, NI, Koner, AL et Nau, WM (2008). Activation et stabilisation des médicaments par les changements supramoléculaires de pKa : applications d'administration de médicaments adaptées aux cucurbiturils. Angewandte Chemie , 120 (29), 5478-5481.

[22] Lane, AG et Pirt, SJ (1971). Production de cyclodextrine glycosyltransférase par Bacillus macerans en cultures discontinues. Journal de chimie appliquée et de biotechnologie , 21 (11), 330-334.

[23] Merlin, M P. Energétique des interactions moléculaire eau/cyclodextrines. Thèse Laepsi. Lyon : insa de Lyon. 6, 1998, 250.

[24] Zhang, M. Q., & Rees, D. C. (1999). A review of recent applications of cyclodextrins for drug discovery. Expert Opinion on Therapeutic Patents, 9(12), 1697-1717.

[25] Kamiya, M., Kameyama, K., & Ishiwata, S. (2001). Effects of cyclodextrins on photodegradation of organ phosphorus pesticides in humic water. Chemosphere, 42(3), 251-255..

[26] BUSCHMANN, Hans-Jurgen et SCHOLLMEYER, Eckhard. Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. Journal of cosmetic science, 2002, vol. 53, no 3, p. 185-192.

[27] Uekama, K., Hirayama, F., & Irie, T. (1998). Cyclodextrin drug carrier systems.

[28] Wang, Z., Chen, T., Liu, H., Zhao, X. L., Hu, W. B., Yang, H., ... & Wen, K. (2021). Pillar [5] arene-Derived endo-Functionalized Molecular Tube for Mimicking Protein-Ligand Interactions. The Journal of Organic Chemistry, 86(9), 6467-6477.

[29] Wang, Z., Chen, T., Liu, H., Zhao, X. L., Hu, W. B., Yang, H., ... & Wen, K. (2021). Pillar [5] arene-Derived endo-Functionalized Molecular Tube for Mimicking Protein-Ligand Interactions. The Journal of Organic Chemistry, 86(9), 6467-6477.

[30] Hernández-Benito, J., González-Mancebo, S., Calle, E., García-Santos, M. P., & Casado, J. (1999). A Practical Integrated Approach to Supramolecular Chemistry. I. Equilibria in Inclusion Phenomena. Journal of chemical education, 76(3), 419.

- [31] Lee, J. W., Samal, S., Selvapalam, N., Kim, H. J., & Kim, K. (2003). Cucurbituril homologues and derivatives: new opportunities in supramolecular chemistry. *Accounts of chemical research*, 36(8), 621-630.
- [32] Isaacs, L. (2014). Stimuli responsive systems constructed using cucurbit [n] uril-type molecular containers. *Accounts of chemical research*, 47(7), 2052-2062.
- [33] Behrend, R., Meyer, E., & Rusche, F. (1905). I. Ueber condensationsproducte aus glycoluril und formaldehyd. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 339(1), 1-37.
- [34] Kim, J., Jung, I. S., Kim, S. Y., Lee, E., Kang, J. K., Sakamoto, S., ... & Kim, K. (2000). New cucurbituril homologues: syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit [n] uril (n= 5, 7, and 8). *Journal of the American Chemical Society*, 122(3), 540-541.
- [35] Uzunova, V. D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M., & Day, A. I. (2010). Toxicity of cucurbit [7] uril and cucurbit [8] uril: an exploratory in vitro and in vivo study. *Organic & biomolecular chemistry*, 8(9), 2037-2042.
- [36] CRINI, G., MORCELLET, M., & MORIN, N. (2001). Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat. *L'Actualité chimique (Paris. 1973)*, (11), 18-25.
- [37] Cramer, F. (1954). *Einschlussverbindungen* (pp. 55-69). Berlin: Springer.
- [38] Galant, C. (2003). Nouveaux complexes polyélectrolytes impliquant un polymère de β -cyclodextrine, un tensioactif cationique et un polyanion (Doctoral dissertation, Paris 12).
- [39] Isaacs, E. D., Shukla, A., Platzman, P. M., Hamann, D. R., Barbiellini, B., & Tulk, C. A. (1999). Covalency of the hydrogen bond in ice: A direct X-ray measurement. *Physical Review Letters*, 82(3), 600.
- [40] Karp, G., Isawa, J., & Marshall, W. (2018). *Biologie cellulaire et moléculaire*. De Boeck Supérieur.
- [41] Schulz, G. E., & Schirmer, R. H. (2013). *Principles of protein structure*. Springer Science & Business Media.

[42] Lin, M. S., Chen, L. Y., Tsai, H. T., Wang, S. S. S., Chang, Y., Higuchi, A., & Chen, W. Y. (2008). Investigation of the mechanism of β -amyloid fibril formation by kinetic and thermodynamic analyses. *Langmuir*, 24(11), 5802-5808.

[43] Bosshard, H. R., Marti, D. N., & Jelesarov, I. (2004). Protein stabilization by salt bridges: concepts, experimental approaches and clarification of some misunderstandings. *Journal of Molecular Recognition*, 17(1), 1-16.

Chapitre II :

Méthodes de calculs

II.1. Introduction

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Dans cette partie, nous allons présenter les fondements théoriques des calculs de chimie quantique que nous avons utilisés au cours de notre travail.

II.2. L'équation et principe de résolution

II.2.1. Equation de Schrödinger

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule [1].

Cette équation indépendante du temps pour une molécule s'écrit :

$$H T (r, R) = E T \quad \text{II.1}$$

Où :

- **H** est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système.
- **Ψ** est la fonction d'onde du système.
- **E** est l'énergie totale du système.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Ou l'atome d'hydrogène isolé. Afin d'effectuer ces résolutions numériques complexes et d'obtenir des résultats dans un temps raisonnable, il est nécessaire d'introduire plusieurs approximations [2].

II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois

moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [3].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$T(r, R) = T(r).T(R) \quad \text{II.2}$$

Où :

- $\Psi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire.
- $\Psi R(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés.
- \mathbf{r} et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

II.2.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928, consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, où l'indice i désigne l'orbitale i la fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin [5]. La fonction ϕ est ce que l'on appelle une spin-orbitale. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$T = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \phi_{2n}(2) \quad \text{II.3}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4].

II.2.4. L'approximation LCAO

La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour des systèmes moléculaires simples, comme l'ion moléculaire H_2^+ [5], est possible, mais présente peu d'intérêt pratique, car ces solutions exactes ne peuvent pas être généralisées à des systèmes plus complexes. Ainsi, la méthode la plus couramment utilisée en chimie quantique est la méthode LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques), où les orbitales moléculaires sont exprimées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Ce principe repose sur le fait que, pour une molécule diatomique de type AB [6], les orbitales moléculaires peuvent être décrites comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes constitutifs :

$$\phi = C_a \phi_a + C_b \phi_b \quad II.4$$

Les orbitales atomiques centrées sur les noyaux A et B sont supposées connues dans la méthode LCAO, où les orbitales moléculaires sont représentées comme des combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques. Les coefficients C_a et C_b , déterminés par la méthode des variations [10], expriment les contributions respectives des orbitales atomiques à la formation des orbitales moléculaires. Cette méthode, utilisant des coefficients réels, n'est pas limitée à deux termes, mais peut être généralisée à tout développement LCAO. Le succès du recouvrement entre les orbitales atomiques dépend de leur proximité en énergie et de leur recouvrement spatial significatif, ce qui conduit à la formation de deux orbitales moléculaires distinctes. La complexité des fonctions d'ondes admissibles nécessite des simplifications, et diverses approches sont utilisées, dont la méthode de Hartree.

II.3. Méthode du champ auto-cohérent

II.3.1. Méthode Ab-initio

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, où toutes les intégrales sont calculées rigoureusement sans recourir à des approximations, à l'exception de l'approximation de Born-Oppenheimer et de l'approximation CLOA. Dans ces méthodes, chaque particule (électrons et noyaux) est traitée explicitement, sans l'utilisation de paramètres empiriques pour calculer l'énergie.

L'hamiltonien d'un système avec n électrons et N noyaux est représenté par l'expression suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_E + T_N + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN} \quad \text{II.5}$$

- H est du formulaire.
- T_E est l'énergie cinétique des n électrons.
- T_N est l'énergie cinétique des N noyaux.
- V_{EN} est l'énergie d'attraction électrons-noyaux.
- V_{EE} est l'énergie de répulsion électron-électron.
- V_{NN} est l'énergie de répulsion noyau-noyau.

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, qui suppose que les noyaux sont fixes, l'énergie cinétique des noyaux s'annule et l'énergie de répulsion entre noyaux se réduit à une constante [7].

II.3.2. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans leur utilisation comme alternatives aux méthodes ab initio sont fondées sur un autre niveau de théorie – les théorèmes de Hohenberg-Kohn [8].

Les méthodes utilisant la DFT sont les plus répandues actuellement. Les raisons de ce succès sont une bonne précision, un effort calculatoire modéré, la possibilité de traiter de nombreux atomes.

Dans ces méthodes, la fonction d'onde Ψ de l'état fondamental non-dégénéré d'un système multi-électrons est substituée par la fonctionnelle apparente de la densité électronique r . Le gros avantage de la DFT par rapport aux méthodes ab initio est qu'on n'a pas besoin de calculer la fonction d'onde entière du système à N particules, mais que seule la densité électronique totale est calculée pour obtenir toutes les propriétés de l'état fondamental. La charge de calcul est beaucoup plus faible, car la densité électronique r , fonction de trois variables, est un objet plus simple que la fonction d'onde Ψ à N variables. Une autre simplification du calcul découle du fait que la DFT n'exige qu'une minimisation du potentiel d'énergie $E[r]$ au lieu de la solution exacte de l'équation Schrödinger comme c'est le cas dans les méthodes ab initio. La première méthode DFT utilisable était la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (KS-DFT) [9] qui incluait la corrélation électronique et les effets d'échange.

Généralement, les méthodes DFT nécessitent la construction de la fonctionnelle d'énergie. Les fonctionnelles utilisées le plus fréquemment sont la fonctionnelle d'énergie échange Becke-88 (B88) [10], les fonctionnelles de corrélation d'énergie de Vosko-Wilk-Nussair et de Lee-Yang-Parr [11], ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [12-13]. La combinaison de B88 avec LYP appelée BLYP, ou bien la fonctionnelle hybride B3LYP qui est à présent très fréquemment utilisée [14-15].

II.3.3. Méthodes Semi empiriques

Les méthodes semi-empiriques suivent le principe des méthodes ab-initio, mais se distinguent par l'utilisation de paramètres ajustés avec des données expérimentales pour simplifier les calculs, contrairement aux méthodes ab-initio qui se fondent uniquement sur les lois fondamentales de la mécanique quantique sans nécessiter de paramètres expérimentaux. En se concentrant sur les électrons de la couche de valence ou en négligeant certaines intégrales, ces méthodes offrent des temps de calcul réduits et permettent l'étude de systèmes de plus grande taille [16].

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, nous pouvons citer :

-**La méthode CNDO** :(Complete Neglect of Differential Overlap) la première méthode semi-empirique, a été développée par Pople, Segal et Santry en 1965. Elle présente certains défauts, notamment le non-respect de la règle de Hund [17-18].

- **la méthode INDO** : (Intermediate Neglect of Differential Overlap) proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967, permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système tout en conservant les intégrales d'échange [19-20].

-**Méthode MINDO/3**:(Modified Intermediate Neglectof Differential Overlap) Proposée par Bingham, Dewar ET Lo en 1975. Paramétrisation effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats ab-initio, de plus l'algorithme d'optimisation utilisé est très efficace (Davidon-Fletcher-Powel). Cependant, elle surestime la chaleur de la formation des systèmes insaturés et sous-estime celle des molécules contenant des atomes voisins ayant des paires libres [21].

-**Méthode MNDO** : (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thielen 1977, Méthodes basée sur l'approximation [22 - 23].

-**Méthode NDDO** : (Neglect of Diatomic Differential Orbital) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués [24].

-**Méthode AM1** : AM1 ou Austin Model 1 est une méthode de calcul de chimie quantique développée par M. Dewaren 1985. Le modèle AM1 est basé sur une approche Hartree Fock semi empirique. À la différence d'une approche ab initio, où toutes les intégrales bioélectroniques sont calculées, on réalise dans une approche semi-empirique un certain nombre d'approximations de manière à réduire ce nombre d'intégrales setain si allégerle temps de calcul. Ces approximations sont les suivantes:

-Seuls les électrons de valence sont considérés explicitement dans les calculs (on considère que les électrons de cœur et le noyau forment un noyau effectif).

-Une base minimale est utilisée pour les électrons de valence.

-La matrice recouvrement S est traitée selon l'approximation ZDO (Zéro Differential Overlap).

-**Méthode PM3** : (paramétrique Méthode 6) la plus récente proposée par James J.P. Stewart en 2007, manque de fiabilité dans la description des interactions non-covalentes notamment en ce qui concerne la dispersion et la représentation des liaisons hydrogènes en sous estimant l'énergie de dispersion [25].

- **Méthode PM6** : Consiste à déterminer les paramètres de liaison hydrogène pour différents types d'atomes (donneurs ou accepteurs) dans diverses conformations. Pour cette méthode, il y a une erreur dans le gradient d'énergie concernant la géométrie. Ainsi, il est recommandé d'optimiser les géométries avec PM6 et de réaliser des calculs d'énergie avec PM6-DH2 [26].

- **Méthode PM7** : Intègre de nouvelles Paramétisation qui fournissent des résultats plus précis pour l'étude des éléments du groupe principal et des métaux de transition. De nouvelles fonctions de dispersion ainsi que de nouveaux termes pour les liaisons hydrogène sont intégrés. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans notre travail. Elle est employée pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension, car elle réduit considérablement le nombre d'intégrales calculées [27].

Références

- [1] Smithrud, D. B., Sanford, E. M., Chao, I., Ferguson, S. B., Carcanague, D. R., Evanseck, J. D., ... & Diederich, F. (1990). Solvent effects in molecular recognition. *Pure and applied chemistry*, 62(12), 2227-2236.
- [2] Schrödinger, E. (1926). Quantisation as a problem of eigenvalues (Part 3). *Ann. Phys*, 79(6), 489-527
- [3] LACHI NADIA, (2015),Thèse de Doctorat :Etude par Docking Moléculaire de l'activité inhibitrice des Furanocoumarines Contenues dans le Jus de Pamplemousse sur les Cytochromes CYP3A4 ;chapitre II ,14-15 .
- [4] Born, D; Oppenheimer, J.R. (1927).Sur la théorie quantique des molécules. *Ann. Phys. Rev.* 84, 457
- [5] Hartree, D. R. (1928, July). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 3, pp. 426-437). Cambridge University Press.
- [6] Slater, JC (1930). Constantes de protection atomique. *Examen physique* , 36 (1), 57.
- [7] Meyer, S., Schweidler, E., Meyer, S., & Schweidler, E. (1927). Die radioaktiven Substanzen (pp. 347-545). Vieweg+ Teubner Verlag.
- [8] Jean, Y., Volatron, F., & Salem, L. (1991). Les orbitales moléculaires en chimie: introduction et applications. McGraw-hill.
- [9] Dewar, M. J. S. (1969). *Molecular orbital theory of organic chemistry*.
- [10] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.
- [11] Khon, W. et Sham, LJ (1965). Oscillations de densité quantique dans un gaz d'électrons inhomogène. *Phys Rév* , 137 , 1697-1705.
- [12] Lee, C., Yang, W. et Parr, RG (1988). Développement de la formule de corrélation-énergie de Colle-Salvetti en une fonctionnelle de la densité électronique. *Examen physique B* , 37 (2), 785.

- [13] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Phys Rev B 46: 6671;(b) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C (1993) Phys Rev E, 48, 4978.
- [14] Becke, AD (1993). Un nouveau mélange de théories Hartree-Fock et de densité fonctionnelle locale. Le Journal de physique chimique , 98 (2), 1372-1377.
- [15] Stephens, PJ, Devlin, FJ, Chabalowski, CF et Frisch, MJ (1994). Calcul ab initio des spectres d'absorption vibratoire et de dichroïsme circulaire à l'aide de champs de force fonctionnels de densité. Le Journal de chimie physique , 98 (45), 11623-11627.
- [16] DJEBNOUNE, F. (2012). Etude théorique des complexes d'inclusion Edaravone/ β -cyclodextrine par la mécanique quantique basée sur les méthodes PM3 et ONIOM (Doctoral dissertation).
- [17] Pople, J. A., & Segal, G. A. (1966). Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems. The Journal of Chemical Physics, 44(9), 3289-3296.
- [18] Dewar, MJ et Storch, DM (1985). Développement et utilisation de modèles moléculaires quantiques. 75. Tests comparatifs des procédures théoriques pour l'étude des réactions chimiques. Journal de l'American Chemical Society , 107 (13), 3898-3902.
- [19] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 99(15), 4899-4907.
- [20] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 99(15), 4899-4907.
- [21] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. Journal of the American Chemical Society, 99(15), 4907-4917.
- [22] Caramella, P., Gandour, R. W., Hall, J. A., Deville, C. G., & Houk, K. N. (1977). A derivation of the shapes and energies of the molecular orbitals of 1, 3-dipoles. Geometry optimizations of these species by MINDO/2 and MINDO/3. Journal of the American Chemical Society, 99(2), 385-392.

[23] Dewar, MJ, Zoebisch, EG, Healy, EF et Stewart, JJ (1985). Développement et utilisation de modèles moléculaires de mécanique quantique. 76. AM1 : un nouveau modèle moléculaire de mécanique quantique à usage général. Journal de l'American Chemical Society , 107 (13), 3902-3909.

[24] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. Journal of computational chemistry, 10(2), 221-264.

[25] Sayede, A., Ferreira, M., Bricout, H., Tilloy, S., & Monflier, E. (2011). Interaction of water-soluble triphenylphosphines with β -cyclodextrin: a quantum chemistry study. Journal of Physical Organic Chemistry, 24(12), 1129-1135.

[26] Korth, M., Pitonak, M., Rezac, J., & Hobza, P. (2010). A transferable H-bonding correction for semiempirical quantum-chemical methods. Journal of chemical theory and computation, 6(1), 344-ch' co2352.

[27] Stewart, J. J. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. Journal of molecular modeling, 19,1-32.

Chapitre III :

Résultat et discussion

L'intégration de divers systèmes macrocycliques dans la recherche sur l'encapsulation supramoléculaire représente une approche prometteuse pour développer des technologies avancées visant à traiter les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), notamment le Dibenzo[a,h]anthracène (DBA). Bien que ce composé spécifique n'ait pas été largement étudié expérimentalement, il présente un potentiel significatif comme cible théorique pour la recherche. Le DBA, en raison de sa structure chimique complexe et de son potentiel de toxicité, nécessite une approche innovante pour son traitement et son élimination efficaces. Notre étude théorique vise à explorer plusieurs types de macrocycles, tels que les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils, pour évaluer leur capacité à encapsuler sélectivement le DBA. Ces macrocycles offrent des cavités moléculaires adaptées capables de piéger le DBA par des interactions non covalentes spécifiques, ce qui pourrait le protéger de l'environnement et faciliter potentiellement sa biodégradation.

Pour maximiser l'efficacité de cette approche, nous utiliserons des simulations quantiques pour analyser en détail les propriétés énergétiques, structurales et électroniques de chaque type de macrocycle en relation avec la complexation du DBA. Ces calculs fourniront des informations cruciales pour orienter la conception de nouveaux macrocycles optimisés, visant ainsi à améliorer la détection et l'élimination des HAP tels que le DBA. Ces avancées sont essentielles pour développer des stratégies innovantes de gestion environnementale et de protection contre les risques sanitaires associés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.

III.1. Détail de calculs

La structure du Dibenzo [a,h] anthracène (DBA) a été obtenue pour la première partie de notre étude à partir de la base de données des composés PubChem [1]. De plus, les géométries initiales des supramolécules étudiées, à savoir les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils (voir la Figure III.1), ont été extraites de la base de données CCDC [2] à partir des structures cristallines de ces complexes. Chaque configuration a ensuite été complètement optimisée en utilisant l'approche semi-empirique PM7 du package MOPAC 2016 [3]. Les structures d'inclusion initiales du DBA et des différentes cages β -CD, γ -CD, P[5], P[6], Q[6], Q[7] et Q[8] ont été construites à l'aide du programme de modélisation moléculaire HYPERCHEM version 7.5 [4]. Le DBA a été déplacé pour entrer et traverser les macrocycles.

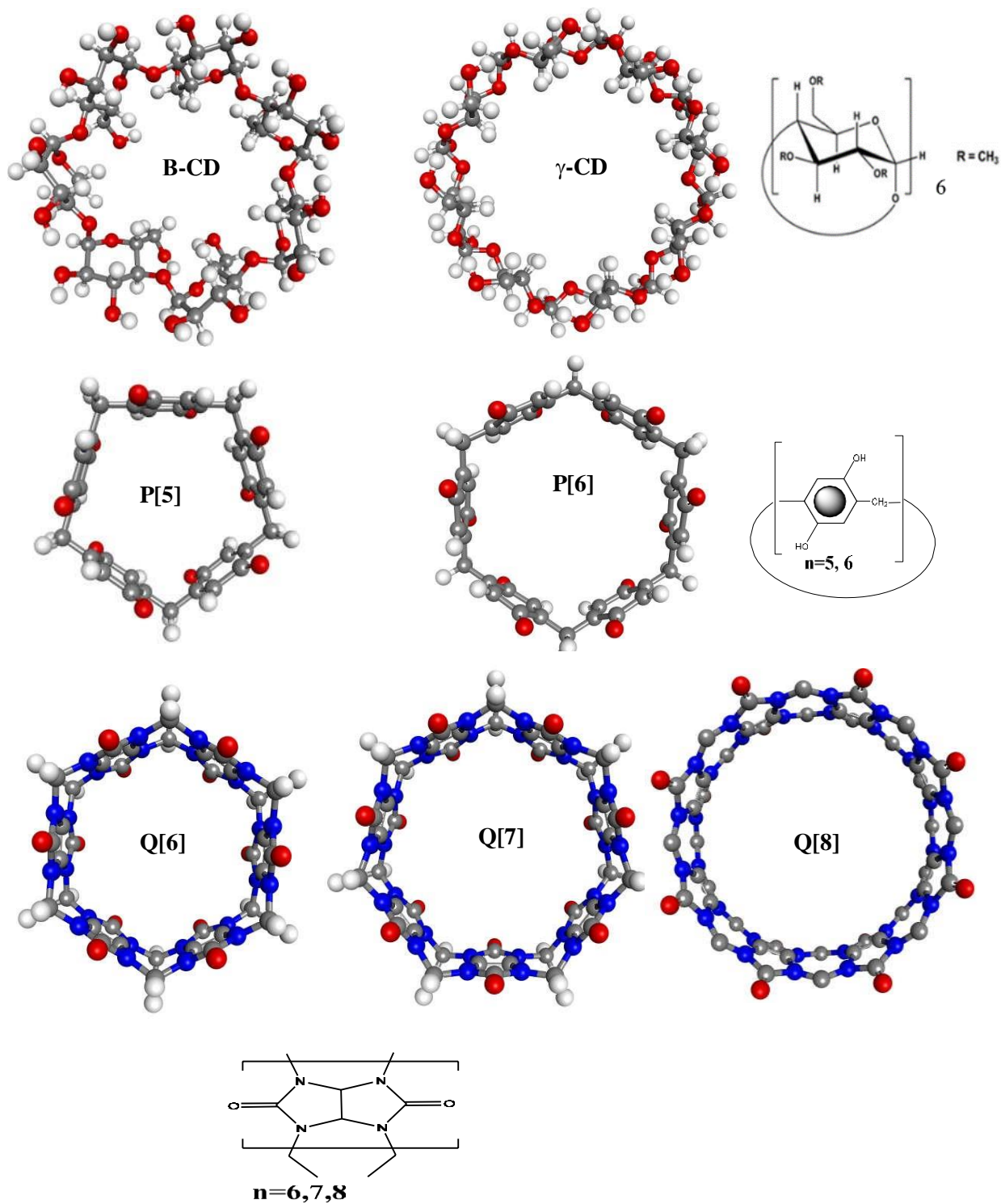


Figure III.1: Vu en face ainsi que l'unité constituant les hôtes cyclodextrines (β -CD, γ -CD), les Pillarène (P[5], P[6]) et les cucurbituriles (Q[6], Q[7] et Q[8]).

le long de l'axe Z de l'intervalle [-10, +10], avec un pas de 1Å, selon la méthode proposée par Liu et Guo [5] (voir FigureIII.2).

L'approche PM7 a été utilisée pour optimiser les structures créées à chaque étape sans aucune restriction symétrique, permettant d'identifier les complexes les plus stables. Pour obtenir des résultats plus précis, nous avons optimisé les structures de l'hôte libre, de l'invité libre et des complexes les plus stables en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6], incluant la correction de dispersion [7] via B3LYP D3-BJ pour estimer les interactions non covalentes, en particulier celles des liaisons hydrogène [8], avec un ensemble de bases 6-31G(d,p) en phase gazeuse.

Les indices de réactivité globaux ont été déterminés à partir des transitions HOMO-LUMO [9, 10]. Selon la structure d'énergie minimale, l'énergie de complexation lors de la formation de complexes entre le DBA et les différentes cages est donnée par l'équation (1) [11] :

$$E_{\text{complexation}} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{cage libre}} + E_{\text{DBA libre}}) \quad (\text{III.1})$$

où $E_{\text{(complexe)}}$, $E_{\text{(DBA libre)}}$ et $E_{\text{(cage libre)}}$ correspondent respectivement aux énergies de formation de la chaleur (HF) du complexe, du DBA libre et des hôtes libres β -CD, γ -CD, P[5], P[6], Q[6], Q[7] et Q[8].

Nous avons effectué les calculs et enregistré chaque type de supramolécule séparément : les cyclodextrines, les pillararènes, puis les cucurbiturils, afin de tester la performance de chacun individuellement.

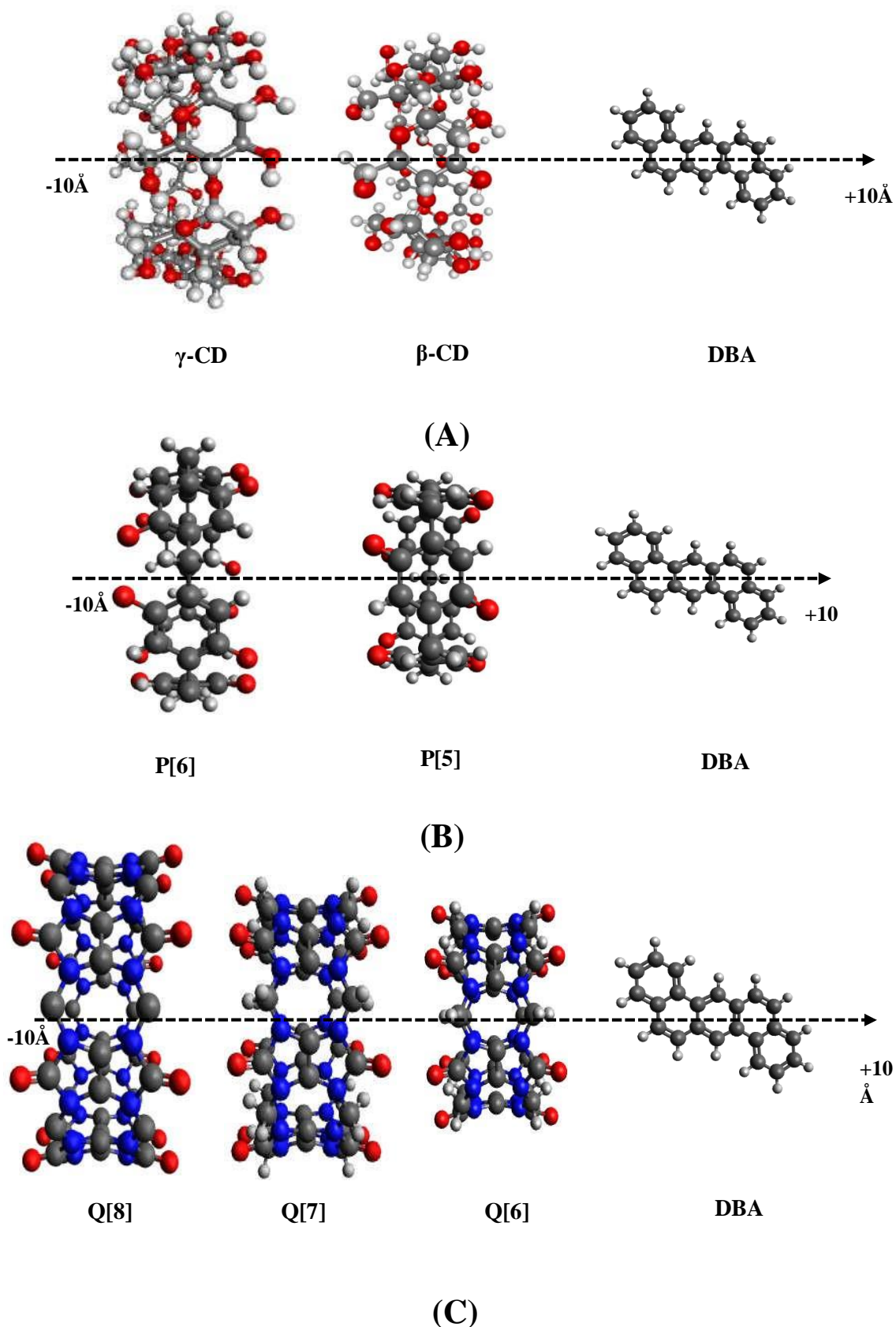


Figure III.2: Processus de Complexation de DBA dans les Cyclodextrine (A), les Pillarene (B) et les cucurbiturils (C), le long de l'axe Z

III.2. Analyse et Discussion des Résultats

III.2.1 Performance des cyclodextrines à la détection et à l'élimination du DBA

Les données fournies dans le **Tableau III.1** et la **Figure III.3** nous permettent d'analyser plusieurs aspects cruciaux de cette interaction.

- **Énergies de Complexation**

Les énergies de complexation indiquées dans le tableau montrent des valeurs de -50,46 kcal/mol pour le complexe DBA@ β -CD et de -52,01 kcal/mol pour le complexe DBA@ γ -CD. Ces valeurs négatives signifient que la formation des complexes est thermodynamiquement favorable. Notamment, le complexe DBA@ γ -CD présente une énergie de complexation légèrement plus négative, suggérant une interaction plus forte avec le DBA par rapport au β -CD. Cette différence peut être attribuée à la taille et à la structure de la cage γ -CD, qui pourrait offrir une meilleure adaptation au DBA.

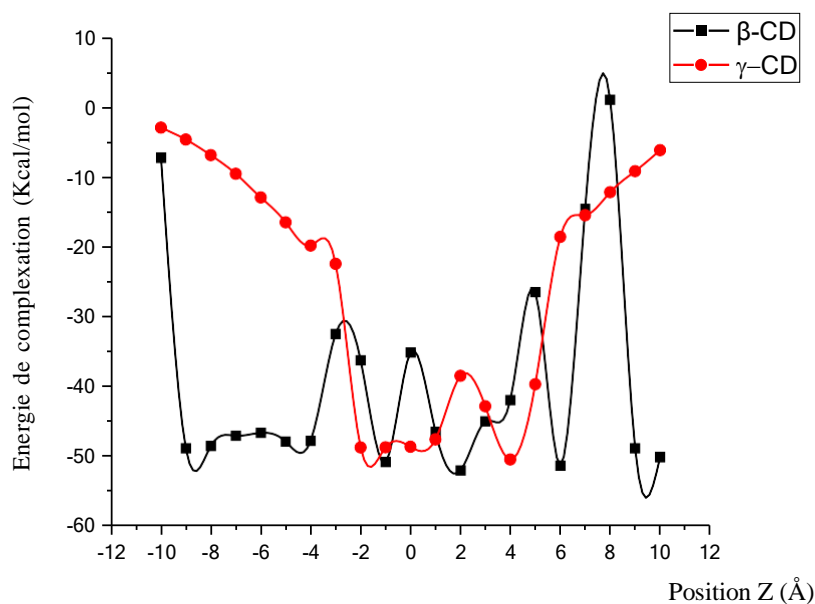


Figure III.3: Les énergies de complexation entre le composé DBA et les cages β -CD et γ -CD à différentes positions, calculées avec la méthode PM7.

- **Stabilité des Complexes**

La différence d'énergie de stabilisation (ΔE) entre les complexes est également révélatrice. Le complexe $\text{DBA@}\beta\text{-CD}$ présente une valeur de ΔE de 1,55 kcal/mol, tandis que le complexe $\text{DBA@}\gamma\text{-CD}$ a une valeur de 0,0 kcal/mol. Cela indique que le complexe $\text{DBA@}\gamma\text{-CD}$ est plus stable que le $\text{DBA@}\beta\text{-CD}$, confirmant l'observation précédente basée sur les énergies de complexation. Les Structures géométriques stables des complexes formés sont schématisées sur la figure. III.4.

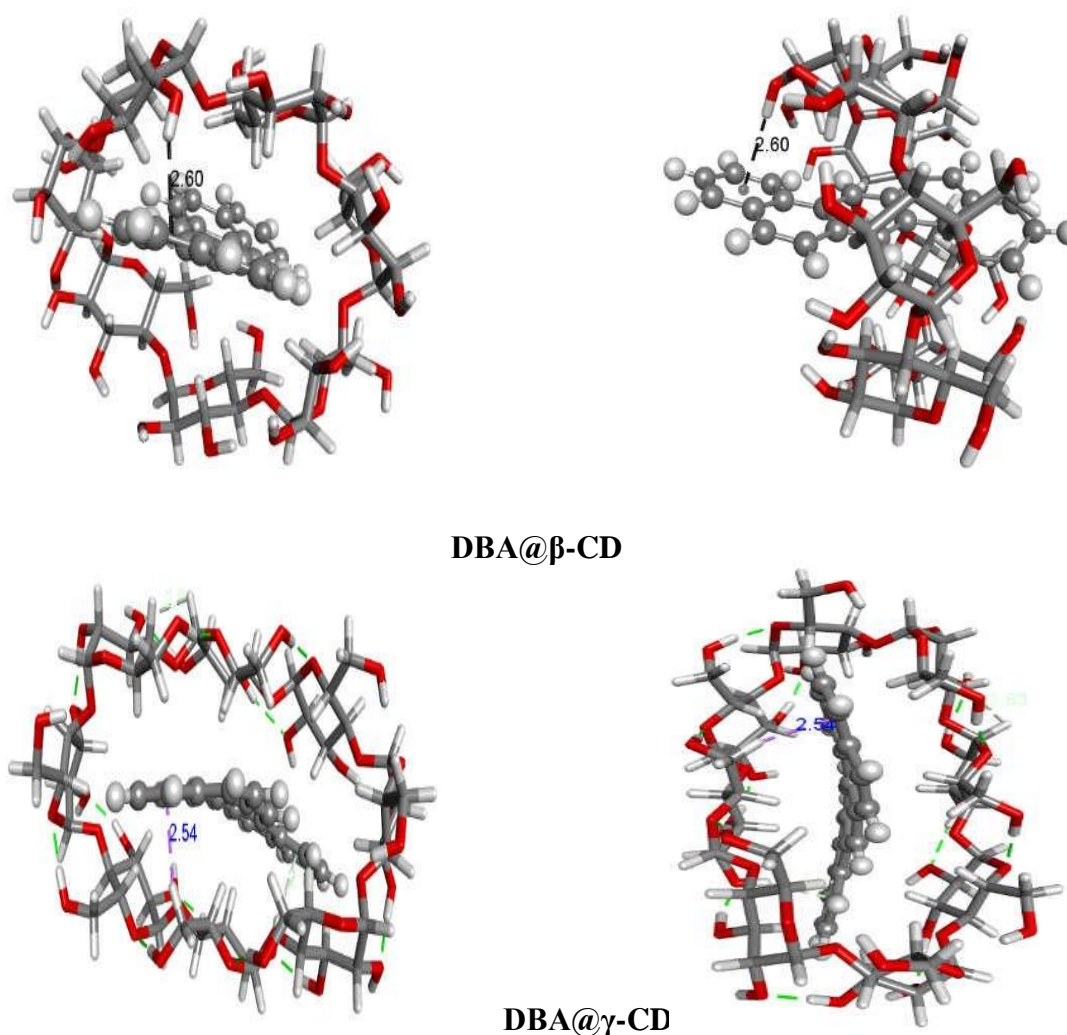


Figure.III.4: Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions C–H--- π et O–H--- π . dans les complexes $\text{DBA@}\beta\text{-CD}$ et $\text{DBA@}\gamma\text{-CD}$.

Tableau III.1: Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@ γ -CD et DBA@ β -CD.

	L'invitée	Les Hôtes		Les structures les plus stables	
		DBA	β - CD	γ -CD	DBA@ β -CD Pos (02)
E (kcal/mol)	87,08	-1571.24	-1789,84	-1536.17	-1753,22
<i>E</i>complexation (kcal/mol)	-	-	-	-50.46	-52.01
ΔE (stabilité) (kcal/mol)	-	-	-	1.55	0.0
EHOMO (eV)	-8.48	-10.28	-9.85	-8.62	-8.85
ELUMO (eV)	-1.03	0.74	0.20	-1.19	-1.43
ΔE_g (eV)	7.46	11.015	10.056	7.43	7.42
Potentiel chimique (μ)	-4.75	-4.770	-4.82	-4.90	-5.14
Dureté (η)	3.73	5.51	5.03	3.72	3.71
Indice d'électrophilicité (m) = $\mu^2/2$	-3.03	-2.06	-2.31	-3.23	-3.56
$\Delta N(CTE)$ $= \frac{\mu_{hote} - \mu_{invité}}{2(5_{invité} + 5_{hote})}$	-	-	-	-0,07	-0,30

- **Analyses des Orbitales Moléculaires Frontières**

Les orbitales moléculaires frontières se réfèrent aux orbitales moléculaires les plus hautes occupées HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et aux orbitales moléculaires les plus basses inoccupées LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'écart d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO (ΔE) est crucial pour déterminer la stabilité cinétique et la réactivité chimique d'une molécule. Un écart d'énergie plus grand entre HOMO et LUMO indique généralement une plus grande stabilité de la molécule. En effet, une large différence

énergétique signifie que la molécule est moins susceptible de participer à des réactions chimiques, traduisant ainsi une stabilité accrue.

A partir des valeurs d'HOMO et LUMO, nous avons calculé les descripteurs globaux de réactivité qui ont été évalués à l'aide des relations suivantes [12, 13] :

$$\checkmark \text{ Gap énergétique } (\Delta E_g) = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{III.2})$$

$$\checkmark \text{ Le pourcentage de variation du } gap \text{ HOMO} - \text{LUMO } \Delta E_g \%$$

$$\checkmark \text{ Potentiel chimique } (\mu) = 1/2(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (\text{III.3})$$

$$\checkmark \text{ Dureté chimique } (\eta) = 1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (\text{III.4})$$

$$\checkmark \text{ Indice d'électrophilicité } (\omega) = \mu^2/2\eta \quad (\text{III.5})$$

$$\checkmark \text{ Transfert de charge basé sur l'électrophilicité } TCE = (\Delta N_{\text{max}})_{\text{hôte}} - (\Delta N_{\text{max}})_{\text{invité}}$$

où $\Delta N(\text{max})_{\text{hôte ou invité}} = (\mu_{\text{hôte}} - \mu_{\text{invité}}) / 2(\eta_{\text{invité}} + \eta_{\text{hôte}})$ (III.6)

Comme on peut le voir clairement dans le Tableau.III.1,

- **Gap énergétique (ΔE_g) :**

Le gap énergétique (ΔE_g) est une mesure de la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO). Il est crucial pour déterminer la stabilité électronique et la réactivité chimique des molécules et des complexes.

Les valeurs du gap énergétique pour les complexes DBA@ β -CD et DBA@ γ -CD sont très proches de celle du DBA libre. Ces observations indiquent une stabilité électronique comparable et une réactivité chimique inchangée, soulignant que la complexation n'altère pas significativement les propriétés intrinsèques du DBA.

- **Potentiel chimique (μ) :**

Les valeurs de μ montrent une stabilité chimique légèrement supérieure pour DBA@ γ -CD (-5,14 eV) par rapport à DBA@ β -CD (-4,90 eV), une valeur plus négative de μ indiquant une plus grande affinité pour les électrons, ce qui renforce l'idée que γ -CD forme un complexe plus stable avec DBA.

- **Dureté chimique (η) :**

Les valeurs de dureté chimique sont similaires pour les deux complexes : 3,72 eV pour DBA@ β -CD et 3,71 eV pour DBA@ γ -CD. Une dureté élevée suggère une plus grande résistance à la déformation électronique et une stabilité chimique accrue.

- **Indice d'électrophilicité (ω) :**

Les indices d'électrophilicité négatifs indiquent que les complexes ne sont pas électrophiles, ce qui est cohérent avec une stabilité chimique accrue. Les valeurs montrent une tendance similaire entre les complexes, avec DBA@ γ -CD affichant une valeur légèrement plus élevée, ce qui pourrait indiquer une légère préférence pour les interactions électrophiles.

- **$\Delta N(\text{CTE})$:**

Les valeurs de $\Delta N(\text{CTE})$ négatives (-0,07 pour DBA@ β -CD et -0,30 pour DBA@ γ -CD) indiquent un transfert de charge du DBA vers les cyclodextrines, comme illustré sur la figure III.5. Le transfert de charge plus important observé pour γ -CD (-0,30) par rapport à β -CD (-0,07) suggère que γ -CD est plus efficace pour accepter des électrons du DBA, ce qui contribue à une plus grande stabilité du complexe.

Donc l'analyse des orbitales frontalières et des descripteurs globaux de réactivité montre que les cyclodextrines β -CD et γ -CD forment des complexes stables avec le DBA. La γ -CD, en particulier, semble offrir une stabilité légèrement supérieure et une meilleure efficacité pour accepter des électrons du DBA, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications futures dans la détection et l'élimination des composés aromatiques polycycliques.

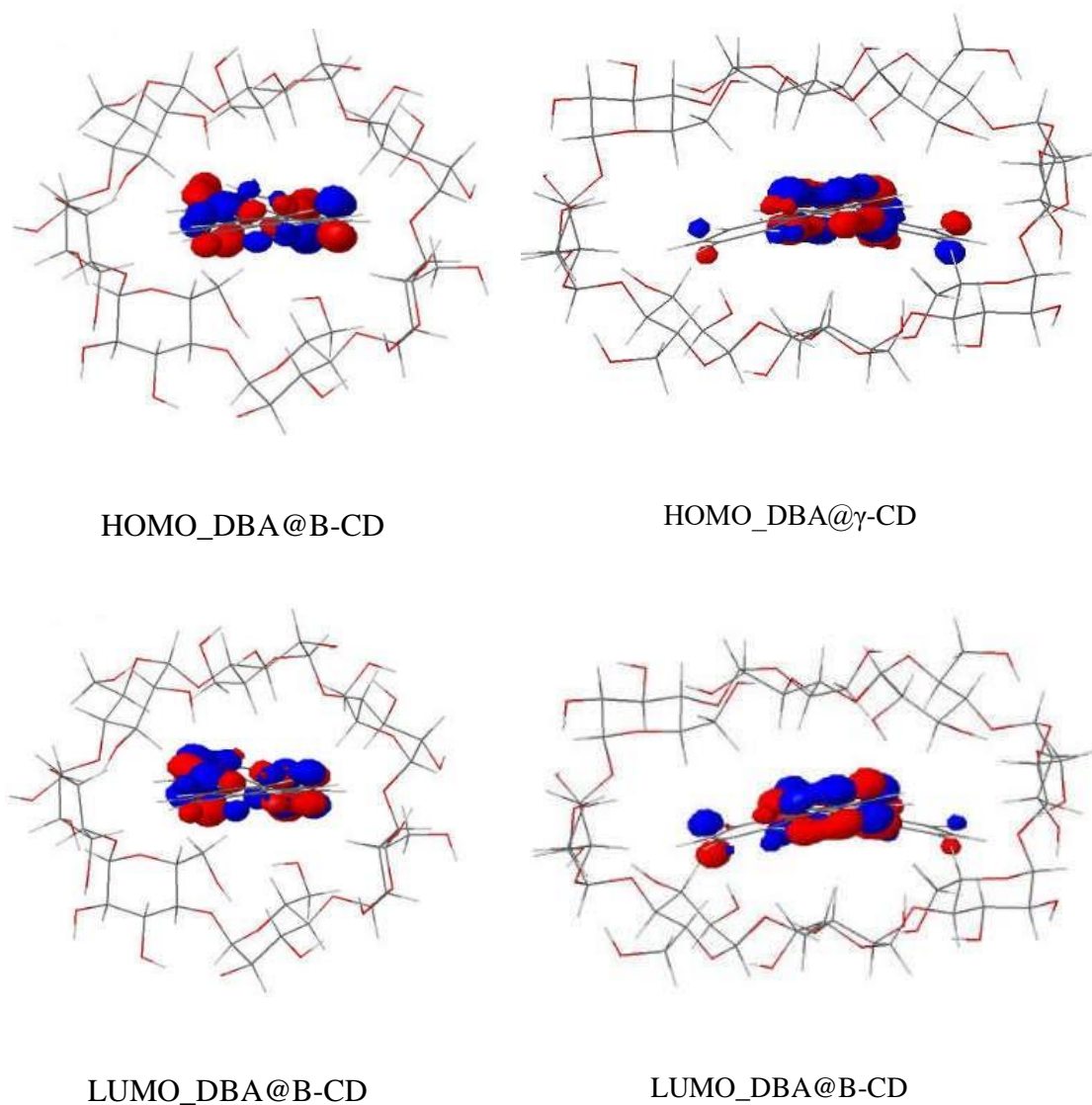


Figure III .5: Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@B-CD et DBA@ γ -CD , calculées par la méthodes PM7.

III.2.2 Performance des Pillarène à la détection et à l'élimination du DBA

La figure III.6 illustre le processus de complexation entre les cages P[5] et P[6] et le DBA le long de l'axe Z. D'après cette figure et le tableau III.2, on constate que :

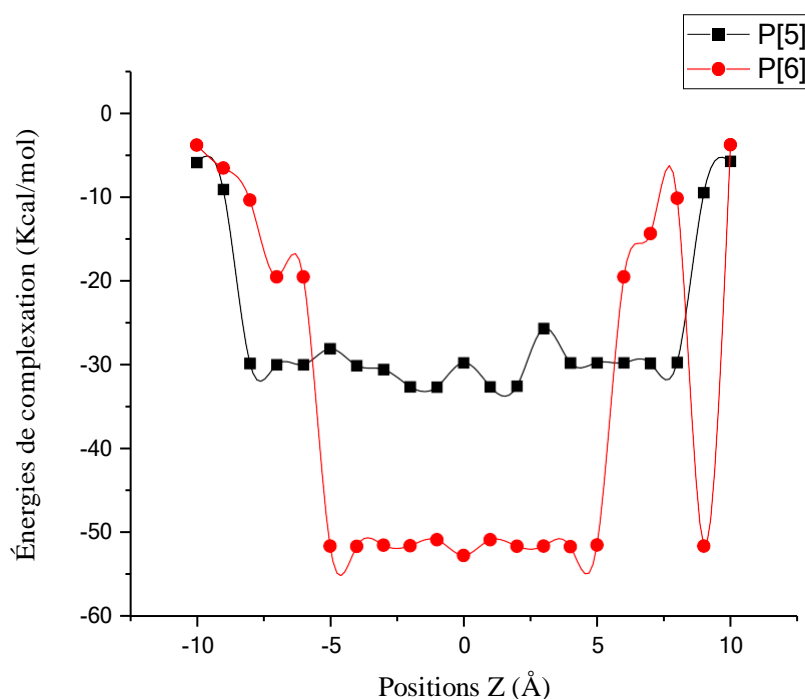


Figure III. 6: Processus de Complexation entre les cages P[5] et P[6] et le DBA le long de l'axe Z, calculées avec la méthode PM7.

- **Énergies de Complexation**

Les énergies de complexation, calculées avec la méthode PM7 et présentées dans la figure III.6, montrent que la formation des complexes DBA@P[5] et DBA@P[6] est thermodynamiquement favorable, avec des valeurs respectives de -32,64 kcal/mol et -52,76 kcal/mol. La valeur plus négative pour DBA@P[6] indique une interaction plus forte et une plus grande stabilité du complexe comparée à P[5]. Cette observation est renforcée par la différence de stabilité (ΔE), où DBA@P[5] a une valeur de 20,11 kcal/mol, tandis que

DBA@P[6] a une valeur de 0,0 kcal/mol, confirmant ainsi que DBA@P[6] est le complexe le plus stable. Les Structures géométriques stables des complexes formés optimisées par la méthode PM7 sont schématisées sur la Figure. III.7

- **Analyse des Orbitales Frontières**

Tableau III.2: Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@P[5] et DBA@P[6].

	L'invitée	Les Hôtes		Les structures les plus stables	
		DBA	P[5]	P[6]	DBA@P[5] Pos (-1)
E (kcal/mol)	87,077	-177,51	-197,35	-123,07	-163,03
<i>Ecomplexation (kcal/mol)</i>	-	-	-	-32.64	-52.76
ΔE (stabilité) (kcal/mol)	-	-	-	20.11	0.0
EHOMO (eV)	-8.485	-10.54	-10.49	-8.56	-8.85
ELUMO (eV)	-1.026	-2.14	-2.14	-1.94	-2.23
ΔE_g (eV)	7.459	8.40	8.36	6.62	6.63
Potentiel chimique (μ)	-4.755	-6.34	-6.31	-5.25	-5.54
Dureté (η)	3.729	4.20	4.18	3.31	3.313
Indice d'électrophilicité (m) = $\mu^2/2$	-3.03	-4.79	-4.77	-4.17	-4.63
$\Delta N(CTE) = \frac{\mu_{hote} - \mu_{invité}}{2(\mu_{invité} + \mu_{hote})}$	-	-	-	-6.29	-6.17

- **Énergie des Orbitales HOMO et LUMO**

Les valeurs de l'énergie HOMO pour les complexes montrent que DBA@P[6] (-8,85 eV) a une énergie légèrement plus basse que DBA@P[5] (-8,56 eV). De même, l'énergie LUMO de DBA@P[6] (-2,23 eV) est plus basse que celle de DBA@P[5] (-1,94 eV). Ces résultats suggèrent que DBA@P[6] a une plus grande affinité pour les électrons, ce qui peut contribuer à une plus grande stabilité du complexe.

- **Écart Énergétique (ΔE_g)**

L'écart énergétique (ΔE_g) entre HOMO et LUMO est très similaire pour les deux complexes, avec des valeurs de 6,62 eV pour DBA@P[5] et 6,63 eV pour DBA@P[6]. Un écart énergétique plus élevé indique généralement une plus grande stabilité électronique et une moindre réactivité chimique. Les valeurs similaires de ΔE_g pour les deux complexes indiquent qu'ils ont des niveaux de stabilité électronique comparables.

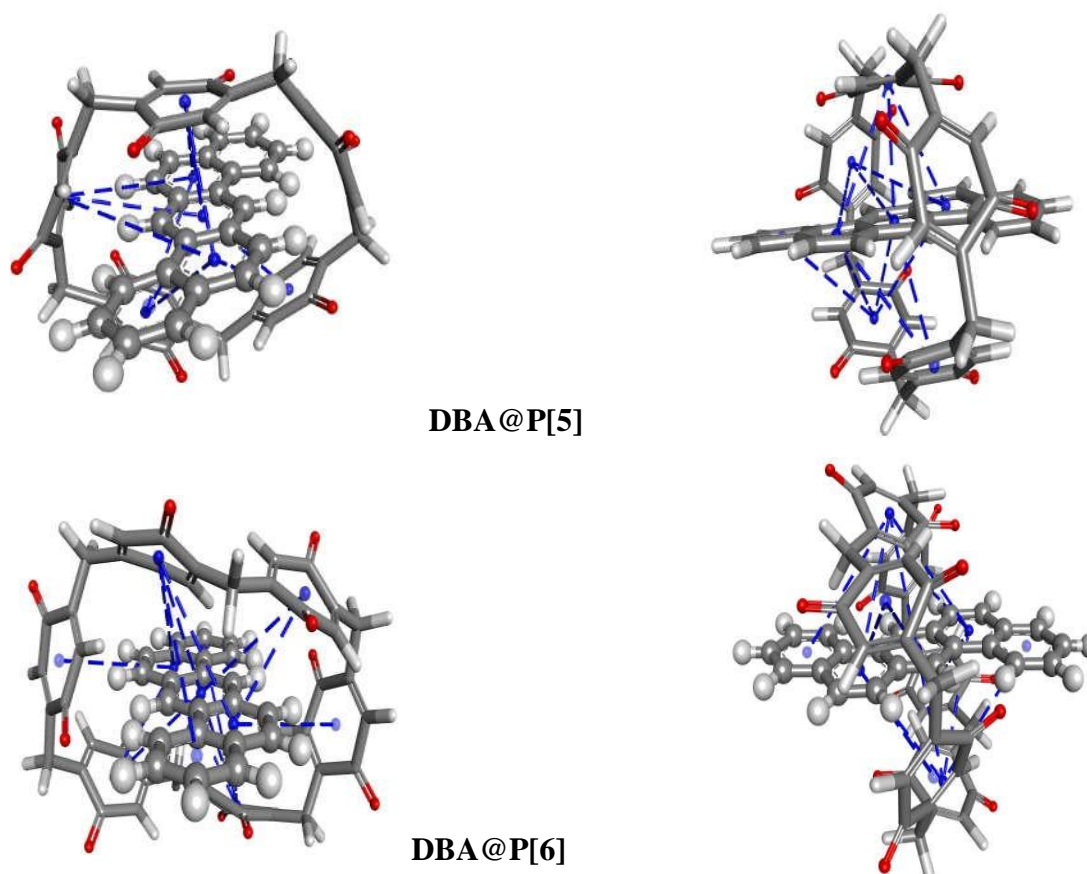


Figure.III.7: Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions π --- π dans les complexes DBA@P[5] et DBA@P[6].

- **Potentiel Chimique (μ) et Dureté Chimique (η)**

Le potentiel chimique (μ) plus négatif pour DBA@P[6] (-5,54 eV) par rapport à DBA@P[5] (-5,25 eV) indique une affinité plus élevée pour les électrons, ce qui renforce l'idée que DBA@P[6] est plus stable. La dureté chimique (η) est presque identique pour les deux complexes, indiquant une résistance comparable à la déformation électronique.

- **Indice d'Électrophilicité (ω)**

Les indices d'électrophilicité négatifs pour les deux complexes montrent qu'ils ne sont pas électrophiles, ce qui est cohérent avec une stabilité chimique accrue. L'indice d'électrophilicité plus élevé pour DBA@P[6] (-4,63) indique une réactivité chimique légèrement grande par rapport à DBA@P[5] (-4,17).

- **$\Delta N(\text{CTE})$:**

La valeur de $\Delta N(\text{CTE})$ pour DBA@P[5] est de -6,29, tandis que pour DBA@P[6], elle est de -6,17. Ces valeurs négatives indiquent un transfert de charge de la molécule invitée (DBA) vers les hôtes P[5] et P[6], comme illustré sur la figure III.8. Comparativement, le transfert de charge est légèrement plus important pour le complexe DBA@P[5] que pour DBA@P[6]. Cela suggère que P[5] a une capacité légèrement supérieure à accepter des électrons du DBA par rapport à P[6]. Cependant, malgré cette différence, les deux complexes montrent un transfert de charge significatif du DBA vers les pélarans, contribuant à leur stabilité.

Donc les analyse montrent que DBA@P[6] présente des caractéristiques légèrement meilleures en termes de stabilité électronique et chimique par rapport à DBA@P[5]. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO, ainsi que les écarts énergétiques, indiquent que les deux complexes sont globalement stables, mais DBA@P[6] a une affinité légèrement plus élevée pour les électrons, une plus grande stabilité, et une meilleure résistance à la déformation électronique. Ces propriétés font de P[6] un meilleur candidat pour des applications impliquant la complexation et la stabilisation de molécules comme le DBA.

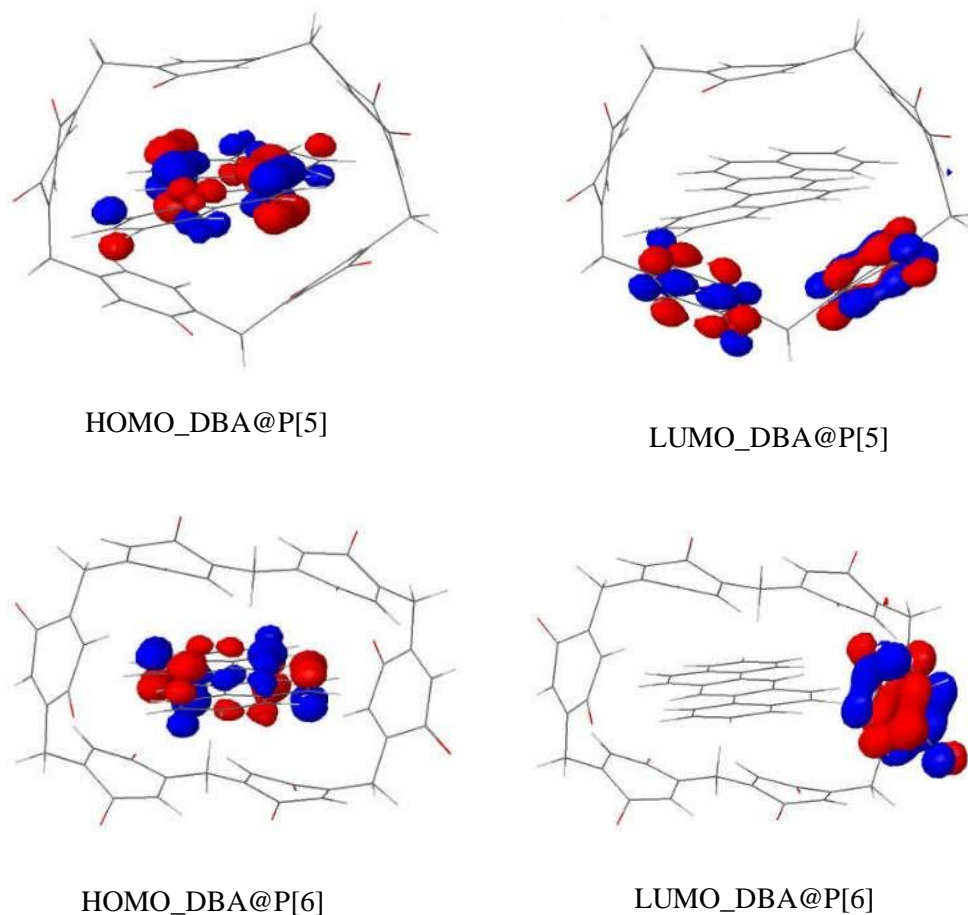


Figure.III.8: Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@P[5] et DBA@P[6], calculées par la méthode PM7.

III.2.3 Performance des cucurbituril à la détection et à l'élimination du DBA

présentent les valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7] et DBA@Q[8]. L'analyse de ces résultats met en évidence plusieurs points clés concernant la stabilité, l'énergie de complexation, et les propriétés électroniques des complexes. Le tableau III.3 et la figure III.9.

- **Stabilité des Complexes**

Les valeurs de ΔE indiquent la stabilité relative des complexes. DBA@Q[7] est le plus stable avec une valeur de ΔE de 0,0 kcal/mol, suivi de près par DBA@Q[6] ($\Delta E = 1,962$ kcal/mol). En revanche, DBA@Q[8] est le moins stable ($\Delta E = 11,66$ kcal/mol), malgré une énergie de complexation négative, suggérant que l'énergie nécessaire pour former ce complexe est plus importante, rendant la structure moins favorable thermodynamiquement. Les Structures géométriques stables des complexes formés optimisées par la méthode PM7 sont schématisées sur la figure. III.9.

- **Énergie de Complexation**

Les énergies de complexation ($E_{\text{complexation}}$) sont toutes négatives, ce qui confirme la formation spontanée et thermodynamiquement favorable des complexes. Cependant, DBA@Q[7] présente la valeur la plus négative (-53,806 kcal/mol), soulignant une interaction plus forte avec le DBA par rapport à Q[6] et Q[8].

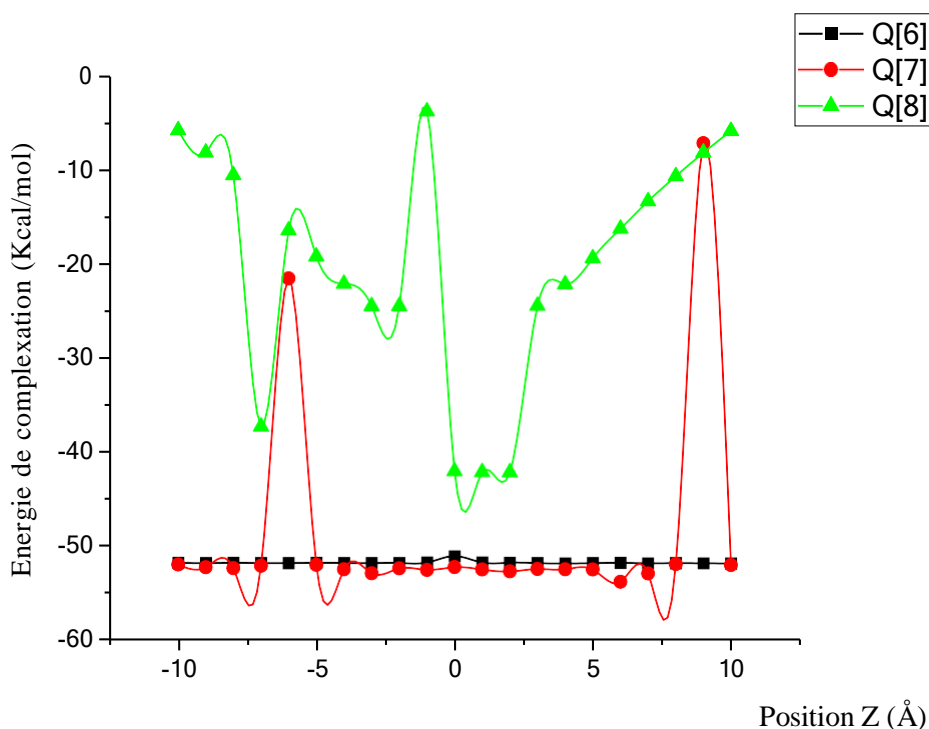


Figure III.9: Processus de Complexation entre les cages Q[6], Q[7] et Q[8] le DBA le long de l'axe Z, calculées avec la méthode PM7.

Tableau III.3: Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes DBA@Q [6] , DBA@Q [7] et DBA@Q[8].

	L'invitée	Les Hôtes			Les structures les plus stables		
	DBA	Q[6]	Q[7]	Q[8]	DBA@Q[6] Pos 4	DBA@Q[7] Pos 6	DBA@Q[8] Pos 2
E (kcal/mol)	87,077	-49,837	-48.124	520.711	-14,61	-14.85	565.639
Ecomplexation (kcal/mol)	-	-	-	-	-51.844	-53.806	-42.14
ΔE (stabilité) (kcal/mol)	-	-	-	-	1.962	0.0	11.66
EHOMO (eV)	-8.485	-8.077	-8.200	-8.967	-7.609	-7.430	-8.654
ELUMO (eV)	-1.026	-0.326	-0.408	-2.008	-0.318	-0.386	-1.958
ΔEg (eV)	7.459	7.751	7.792	6.959	7.291	7.044	6.696
Potentiel chimique (μ)	-4.755	-4.201	-4.304	-5.487	-3.9635	-3.908	5.306
Dureté (η)	3.729	3.875	3.896	3.479	3.645	3.522	3.348
Indice d'électrophilicité (m) = μ²/2	-3.03	-2.28	-2.38	-4.33	-2.15	-2.17	4.20
$\Delta N(CTE) = \frac{\mu_{hote} - \mu_{invité}}{2 \left(\frac{1}{invité} + \frac{1}{hote} \right)}$	-	-	-	-	2.11	1.72	-0.050

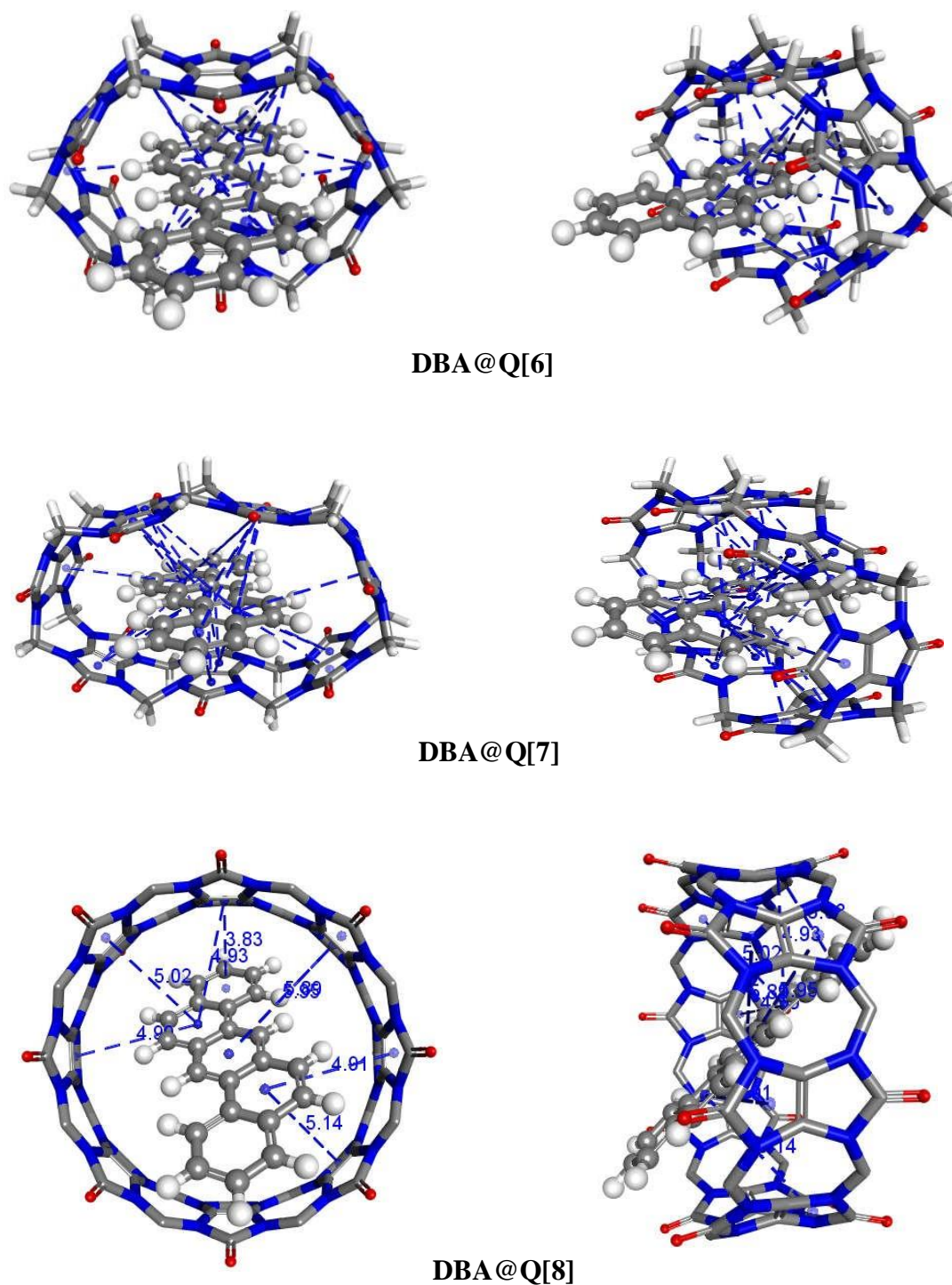


Figure III.10: Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions π --- π dans les complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7] et DBA@Q[8].

- **Propriétés Électroniques**

Les valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} indiquent les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus basses vacantes, respectivement. Les complexes montrent des variations dans ces niveaux d'énergie, influençant la réactivité chimique et la stabilité électronique. Par exemple, Q[7]@DBA a un E_{HOMO} de -7,430 eV, ce qui est plus élevé que celui des autres complexes, indiquant une plus grande tendance à céder des électrons.

- **Potentiel Chimique et Dureté**

Le potentiel chimique (μ) et la dureté (η) sont des indicateurs clés de la stabilité chimique. Les complexes montrent des différences notables dans ces valeurs, avec DBA@Q[7] ayant un potentiel chimique de -3,908 eV et une dureté de 3,522 eV, ce qui contribue à sa stabilité relative.

- **Indice d'Électrophilicité**

Cet indice évalue la capacité d'une espèce chimique à accepter des électrons. Pour les complexes analysés, les valeurs obtenues sont les suivantes :

pour DBA, ω est de -3.03 pour Q[6], -2.28 pour Q[7], et -2.38 pour Q[8]. En ce qui concerne les hôtes, ω est de -2.15 pour Q[6]@DBA, -2.17 pour Q[7]@DBA, et 4.20 pour Q[8]@DBA. Les valeurs négatives pour DBA (Q[6], Q[7], et Q[8]) indiquent une faible tendance à accepter des électrons, reflétant une électrophilicité limitée. Cependant, la valeur positive et élevée de ω pour Q[8]@DBA (4.20) suggère une forte tendance à accepter des électrons, ce qui est atypique et pourrait indiquer des comportements électroniques inhabituels dans ce complexe particulier.

- **Analyse du Transfert de Charge Électronique (ΔN)**

Ce paramètre mesure la quantité de charge transférée de l'invité à l'hôte. Pour le complexe DBA@Q[6], la valeur de ΔN est de 2.11, indiquant un transfert de charge significatif de l'invité (DBA) vers l'hôte (Q[6]) (voir la figure III.11). Cela suggère une interaction électronique forte et une bonne stabilité du complexe. De même, pour DBA@Q[7], la valeur de ΔN est de 1.72, montrant également un transfert de charge notable, bien que légèrement inférieur à celui de DBA@Q[6], ce qui indique une interaction stable et favorable. En revanche, pour le complexe DBA@Q[8], la valeur de ΔN est très faible, seulement 0.050, ce

qui indique un transfert de charge minimal. Cette faible interaction électronique pourrait être la raison de l'instabilité observée dans ce complexe. La faible valeur de ΔN pour DBA@Q[8] suggère que l'invité (DBA) et l'hôte (Q[8]) n'interagissent pas de manière significative au niveau électronique, ce qui se reflète dans l'instabilité élevée et les valeurs énergétiques anormales observées pour ce complexe.

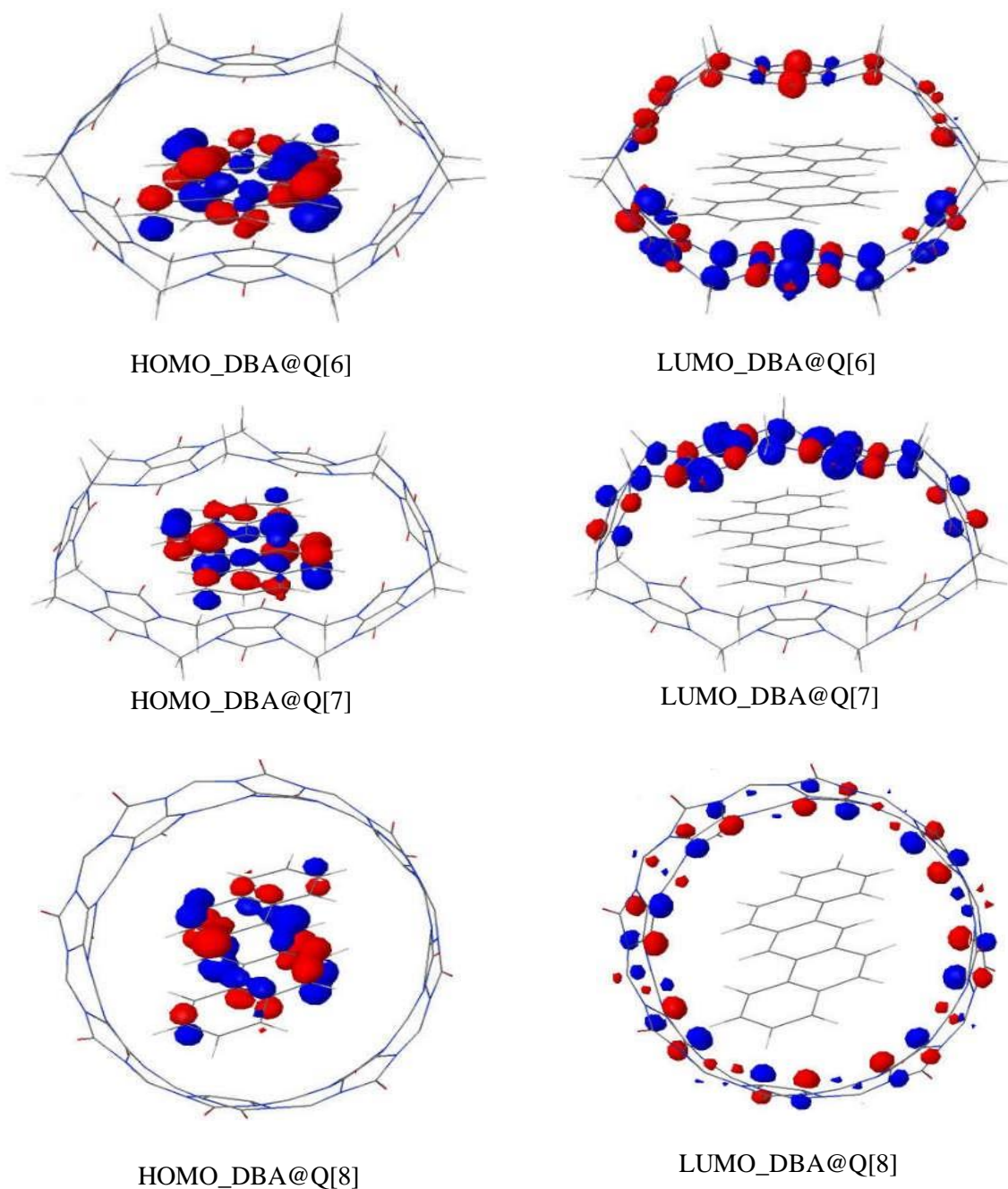


Figure III.11: Orbitales moléculaires frontières des complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7] et DBA@Q[8], calculées par la méthode PM7.

III.4. Pourcentage de variation du gap énergétique après complexation

Le pourcentage de variation du gap énergétique après complexation est un paramètre crucial pour évaluer la pertinence du macrocycle dans l'élimination ou la détection du DBA. Ce calcul permet de quantifier l'impact de la complexation sur les propriétés électroniques de la molécule hôte, en indiquant dans quelle mesure le gap énergétique est modifié par l'interaction avec le DBA. Une variation significative du gap énergétique suggère une forte interaction entre la molécule hôte et le DBA, ce qui est essentiel pour les applications de détection et d'élimination.

Tableau III.4: Énergies HOMO, LUMO, gap HOMO-LUMO et le pourcentage de variation du HOMO-LUMO des complexes étudiés calculés par la méthode PM7.

Molécule hôte /Complexe hôte-invité	Paramètres quantiques électroniques			
	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	ΔE_{gap} (eV)	$ \Delta E_{\text{g}} \%$
β -CD	-10.278	0.737	11.015	-
γ -CD	9.851	0.205	10.056	-
P[5]	-10.543	-2.141	8.402	-
P[6]	-10.493	-2.137	8.356	-
Q[6]	-8.077	-0.326	7.751	-
Q[7]	-8.200	-0.408	7.792	-
Q[8]	-8.967	-2.008	6.959	-
DBA@ β -CD	-8.619	-1.186	7.433	32.52
DBA@ γ -CD	-8.852	-1.430	7.422	26.19
DBA@P[5]	-8.559	-1.943	6.616	21.27
DBA@P[6]	-8.852	-2.226	6.626	20.70
DBA@Q[6]	-7.609	-3.0318	7.291	5.93
DBA@Q[7]	-7.430	-0.386	7.044	9.6
DBA@Q[8]	-8.654	-1.958	6.696	3.78

Le pourcentage de variation est calculé à l'aide de la formule suivante [9] :

$$|\Delta Eg\%| = (Eg2 - Eg1) / Eg1 * 100\% \quad \text{III.7}$$

Où $Eg1$ représente l'écart des cages non modifiées et $Eg2$ celui du complexe d'inclusion.

Le tableau. III.4 présente les énergies HOMO, LUMO, les gaps HOMO-LUMO et les pourcentages de variation des complexes étudiés. Les résultats montrent que le complexe DBA@ β -CD présente le pourcentage de variation du gap énergétique le plus élevé, atteignant **32.52%**. Cela démontre que ce complexe possède une capacité exceptionnelle pour la détection et l'élimination du DBA. De même, les complexes DBA@ γ -CD, DBA@P[5], et DBA@P[6] montrent des pourcentages de variation significatifs, respectivement de 26.19%, 21.27%, et 20.70%, suggérant leur potentiel pour des applications similaires. En revanche, les complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7], et DBA@Q[8] affichent des pourcentages de variation relativement faibles, ce qui pourrait limiter leur efficacité dans ce contexte.

III.5. Nature des interactions non covalentes

L'étude des interactions non covalentes, notamment des interactions intermoléculaires, est essentielle pour comprendre les forces impliquées dans les associations moléculaires [11]. Étant donné que le complexe DBA@ β -CD a démontré une stabilité exceptionnelle, il est impératif d'étudier la nature des forces non covalentes qui contribuent à cette stabilité.

Les iso-surfaces RDG (Reduced Density Gradient) et NCI (Non-Covalent Interaction) sont des outils visuels et analytiques utilisés pour identifier et caractériser les interactions non covalentes dans les complexes moléculaires. Les iso-surfaces RDG permettent de localiser les régions de l'espace où les interactions non covalentes sont significatives, en utilisant des gradients de densité électronique réduits. Les iso-surfaces NCI, quant à elles, fournissent une visualisation des interactions non covalentes en attribuant des couleurs spécifiques aux différents types d'interactions : les interactions de Van der Waals faibles apparaissent en vert, la répulsion stérique en rouge et les interactions électrostatiques fortes en bleu [14].

Les iso-surfaces RDG et NCI du système DBA@ β -CD ont été calculées et analysées visuellement à l'aide des logiciels Multiwfn et VMD [14]. Les résultats révèlent que le

complexe DBA@ β -CD est principalement stabilisé par des interactions de type C–H--- π et O–H--- π . Ces visualisations ont permis de mieux comprendre les forces motrices derrière la complexation du DBA avec la β -CD (Figure III.12).

Ces analyses montrent que les interactions non covalentes jouent un rôle majeur dans la stabilité et l'efficacité du complexe DBA@ β -CD, ce qui renforce son potentiel pour des applications dans la détection et l'élimination du DBA. En particulier, les interactions de type C–H--- π et O–H--- π sont déterminantes pour la formation et la stabilisation de ce complexe (voir la Figure. III.4), permettant une forte interaction avec le DBA et une meilleure efficacité globale.

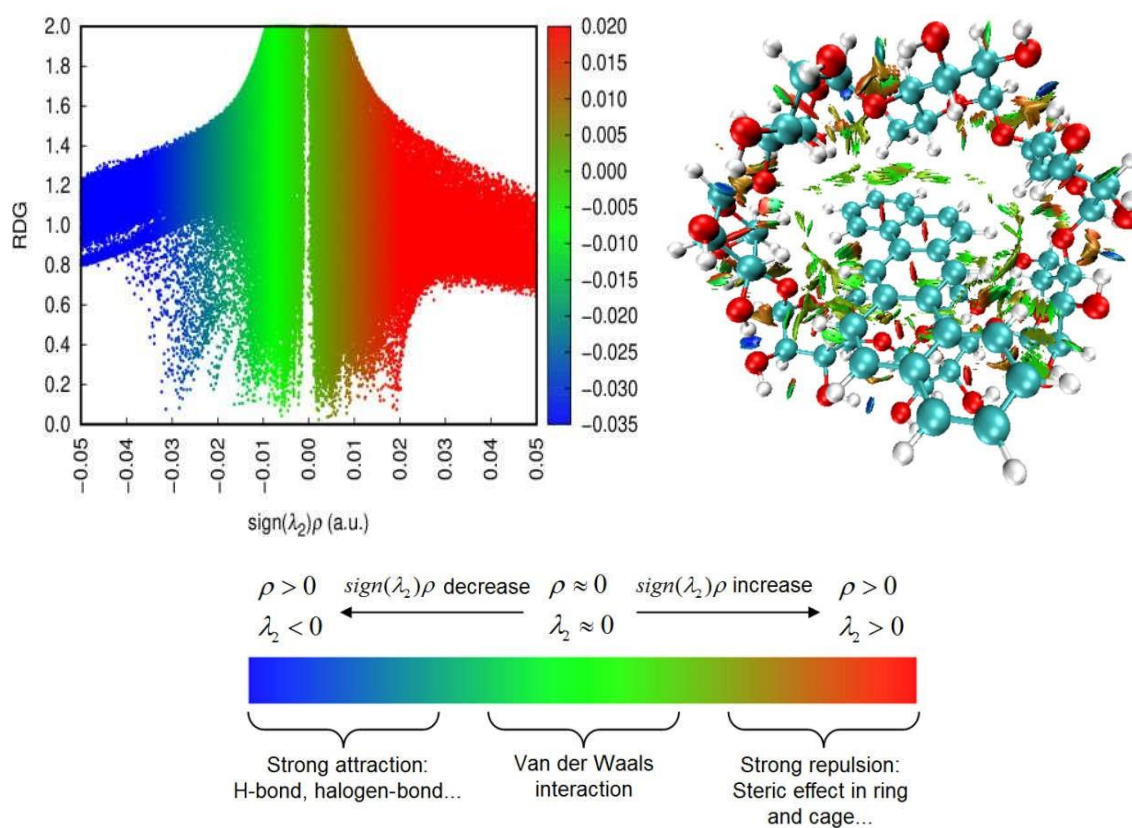


Figure III.12: Visualisation des isosurfaces RDG et NCI du complexe DBA@ β -CD . Les couleurs sur les surfaces d'isosurfaces représentent différents types d'interactions : le vert pour les interactions de Van der Waals faibles, le rouge pour la répulsion stérique et le bleu pour les interactions électrostatiques fortes.

Références

- [1] Bolton EE, Wang Y, Thiessen PA, Bryant S H (2008) PubChem integrated platform of small molecules and biological activities. In Annual reports in computational chemistry (Vol. 4, pp. 217-241). Elsevier
- [2] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* (2016). B72, 171-179 DOI: 10.1107/S2052520616003954
- [3] MOPAC, James JP, Stewart (2016) Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs. CO, USA <http://OpenMOPAC.net>
- [4] Hyperchem (2002) Release 7.51 for Windows, Hypercube Inc., Hyperchem 7.5
- [5] Liu, L., & Guo, Q. X. (2004). Use of quantum chemical methods to study cyclodextrin chemistry. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 50, 95-103.
- [6] Chermette H (1998) Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coord Chem Rev* 178: 699 721
- [7] Zhao Y, Truhlar DG (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Acc* 120(1): 215 241
- [8] Soniat M, Rogers DM, Rempe SB (2015) Dispersion-and exchange-corrected density functional theory for sodium ion hydration. *J Chem Theory Comput* 11(7): 2958 2967
- [9] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793-1874.
- [10] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105(26), 7512-7516.
- [11] Benaïssa, A., Bouhadiba, A., Naili, N., Chekkal, F., Khelfaoui, M., Bouras, I., . . . Madi, F. (2023). Computational investigation of dimethoate and β -cyclodextrin inclusion complex: molecular structures, intermolecular interactions, and electronic analysis. *Structural Chemistry*, 34(3), 1189-1204. doi: 10.1007/s11224-023-02162-8

[12] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793-1874.

[13] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105(26), 7512-7516.

[14] Chekkal, F., Naili, N., Benaissa, A., Zerizer, M. A., Zouchoune, B., & Redjem, N. (2024). A proposed process for trichlorfon and β -cyclodextrin Inclusion complexation by DFT investigation. *Structural Chemistry*. doi: 10.1007/s11224-024-02300-w

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'explorer et d'évaluer l'efficacité de différents macrocycles, notamment les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbiturils, pour l'encapsulation du Dibenzo[a,h]anthracène (DBA), un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) toxique. Cette étude théorique a permis de déterminer les capacités de ces macrocycles à piéger le DBA, facilitant ainsi sa détection et potentiellement son élimination de l'environnement.

Les résultats ont démontré que les interactions non covalentes entre le DBA et les macrocycles étudiés sont cruciales pour la stabilité des complexes formés. En particulier, les cyclodextrines (β -CD et γ -CD) ont montré des énergies de complexation négatives significatives, indiquant des formations de complexes thermodynamiquement favorables. La γ -CD, en raison de sa structure adaptée, a présenté une interaction légèrement plus forte avec le DBA par rapport à la β -CD, confirmée par des valeurs de ΔE plus faibles et des énergies de complexation plus négatives.

Les pillararènes, en particulier le P[6], ont également montré une interaction forte avec le DBA, avec une énergie de complexation plus négative et une stabilité supérieure par rapport au P[5]. Ces résultats suggèrent que le P[6] est un hôte efficace pour la détection et l'élimination du DBA.

Les cucurbiturils ont également été étudiés, avec le Q[7] se révélant le plus stable et ayant l'énergie de complexation la plus négative parmi les complexes étudiés. Bien que les Q[6] et Q[8] aient montré des énergies de complexation négatives, leur stabilité relative était inférieure à celle du Q[7], indiquant une interaction moins favorable avec le DBA.

Les résultats montrent que le complexe DBA@ β -CD présente le pourcentage de variation du gap énergétique le plus élevé, démontrant ainsi une capacité exceptionnelle pour la détection et l'élimination du DBA. De même, les complexes DBA@ γ -CD, DBA@P[5], et DBA@P[6] montrent des pourcentages de variation significatifs, suggérant leur potentiel pour des applications similaires. En revanche, les complexes DBA@Q[6], DBA@Q[7], et DBA@Q[8] affichent des pourcentages de variation relativement faibles, ce qui pourrait limiter leur efficacité dans ce contexte.

Conclusion Générale

Enfin, l'analyse des interactions non covalentes, notamment via les iso-surfaces RDG et NCI, a révélé que les interactions de type C–H--- π et O–H--- π jouent un rôle majeur dans la stabilité des complexes, particulièrement pour le complexe DBA@ β -CD. Ces interactions sont essentielles pour comprendre les forces qui stabilisent ces complexes et leur efficacité potentielle pour des applications environnementales.

Les macrocycles étudiés possèdent un fort potentiel pour la détection et l'élimination du DBA, offrant ainsi une approche prometteuse pour la gestion environnementale des HAPs. Ces résultats ouvrent la voie à des recherches expérimentales futures pour confirmer et étendre ces découvertes théoriques, et pour développer des stratégies innovantes de protection environnementale contre les risques sanitaires posés par les HAPs.