



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SIKKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

**Filière** : Hygiène et sécurité industrielle

**Spécialité** : Hygiène et sécurité industrielle

***Réduction des risques chimiques du polluant organique Para***

***Xylène par encapsulation***

***Unité 400 RAIK Skikda***

Réalisé par:

Hamada Said

Daifallah Farouk

Mecheri Imad

Encadré par :

Dr. Benaissa Amina

Dr. Naili Noura

Soutenu le 03/07/2023

Devant le jury

Dr. Bouafia Abderaouf

Dr. Bouregbi Lakhdar

Dr. Lokchiri Naima

Dr. Mehri Karima

MCB

MCA

MCA

MCA

Univ. de Skikda

Univ. de Skikda

Univ. de Skikda

Univ. de Skikda

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Année Universitaire 2022- 2023

## *Remerciements*

Nous tenons d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur de recherche **Dr Benaissa Amina** et **Dr Naili Noura** pour ses précieux conseils, sa patience, son encouragement et sa disponibilité sans limite.

Nous remercions aussi les membres du jury, d'avoir consacré de leurs précieux temps pour étudier et évaluer ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nous n'oublierons pas nos amis et nous proches pour leurs encouragements au cours de toutes ces années. Merci pour avoir su nous divertir et nous soutenir jusqu'au bout.

Enfin, je tiens également à associer à ces remerciements toutes les personnes, qui nous ont soutenu tout au long de ce travail.



## *Dédicac*

*Je dédie ce mémoire de fin d'études à ma mère, mon père et mes frères et sœurs, Taki , Selma, Chaima, Hamza et Djasser. Merci pour votre soutien infini et vos encouragements tout au long de mon parcours académique.*

*Maman, tu étais un pilier solide, une source de tendresse et de soutien. Je n'oublierai jamais tes sacrifices et tes sages conseils. Papa, tu es un modèle et un soutien formidable. Merci pour ton encouragement et ton intérêt à réaliser mes rêves.*

*Mes frères et sœurs, vous êtes de véritables amis et supporters. Merci pour les aventures et les beaux souvenirs que nous avons partagés ensemble.*

*Je suis fier et reconnaissant de vous avoir dans ma vie, et je vous souhaite bonheur et succès continus.*

*Said .*





## *Dédicac*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mon très cher père*

*mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect, Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*A mes très chers frères Isslam , Mohamed et Issam et ma très cher sœurs Imane*

*A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.*

*IMAD .*





## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire de fin d'études: A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

*A mes frères Raouf, Oussama, Ishac. Merci pour votre soutien infini et vos encouragements tout au long de mon parcours académique.*

*A mon oncle Tareq pour son aides et soutien .*

*A tous mes amies.*

*Farouk .*



## Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude du P-xylène, avec pour objectif d'éliminer durablement le xylène grâce à l'utilisation de supramolécules respectueuses de l'environnement. Les cavités  $\beta$ -CD, CB(6) et Pillar (5) ont été examinées pour l'inclusion de la molécule de P-xylène. La méthode PM7 a permis d'optimiser les structures et de déterminer le complexe le plus stable, entièrement encapsulé dans la cavité du pillar. Les interactions clés contribuant à la stabilité des complexes incluent C-H---H-C, C-H---O, C-H... $\pi$ , O-H... $\pi$  et  $\pi$ --- $\pi$ . Cette étude suggère que les hôtes macrocycliques CB(6) et  $\beta$ -CD, notamment Pillar(5), peuvent être utilisés comme base pour concevoir des capteurs chimiques détectant et éliminant le P-xylène. Cependant, des études expérimentales sont nécessaires pour confirmer ces résultats théoriques.

**Mot clés :** Complexation, B-Cyclodextrine, Pillar, Cucurbit, P-Xylène, HOMO , LOMO.

## Abstract

This thesis focuses on the study of P-xylene and aromatic hydrocarbons, with the objective of permanently eliminating xylene through the use of environmentally friendly supramolecules. The  $\beta$ -CD, CB(6) and Pillar(5) cavities were examined for the inclusion of the P-xylene molecule. The PM7 method made it possible to optimize the structures and to determine the most stable complex, entirely encapsulated in the pillar cavity. Key interactions contributing to the stability of complexes include C-H---H-C, C-H---O, C-H\*\*\* $\pi$ , O-H\*\*\* $\pi$  and  $\pi$ --- $\pi$ . This study suggests that the macrocyclic hosts CB(6) and  $\beta$ -CD, in particular Pillar(5), can be used as a basis for designing chemical sensors detecting and eliminating P-xylene. However, experimental studies are necessary to confirm these theoretical results.

**Keywords:** Complexation, B-Cyclodextrin, Pillar, Cucurbit, Xylene, HOMO, LOMO.

## المخلص

تركز هذه الأطروحة على دراسة P-xylene والهيدروكربونات العطرية ، بهدف القضاء نهائياً على الزيلين من

خلال استخدام الجزيئات الفائقة الصديقة للبيئة. تم فحص تجايف  $\beta$ -CD و CB (6) والعمود (5) لإدراج جزيء P-xylene. أتاحت طريقة PM7 تحسين الهياكل وتحديد أكثرها استقراراً ، مغلفاً بالكامل في تجويف العمود. تشمل التفاعلات الرئيسية التي تساهم في استقرار المجمعات C-H --- H-C و C-H --- O و C-H \*\*\*  $\pi$  و O-H • \*\*  $\pi$  و  $\pi$  ---  $\pi$ . تقترح هذه الدراسة أنه يمكن استخدام مضيفات الحلقة الكبيرة CB (6) و  $\beta$ -CD ، ولا سيما العمود (5) ، كأساس لتصميم أجهزة الاستشعار الكيميائية التي تكتشف وتزيل P-xylene. ومع ذلك ، فإن الدراسات التجريبية ضرورية لتأكيد هذه النتائج النظرية.

**الكلمات المفتاحية:** المركب ، B-Cyclodextrin ، العمود ، القرعيات ، الزيلين ، HOMO ، LOMO.

## List des abréviations

**ADN:** Acide Désoxyribonucléique

**AM1:** Austin Model 1

**BTEX :** Benzène ; Toluène ; Xylène

**CB:** Cucurbite

**CMR:** Cancérogène Mutagène Reprotoxique

**CNDO :** Complete Neglect of Differential Orbital

**COV:** Composés Organique Volatiles

**CYP<sub>2E1</sub>:** Cytochrome P450 2E1

**GABA:** L'acide  $\gamma$ -aminobutyrique

**HOMO :** Highest Occupied Molecular Orbital

**INDO :** Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

**LCAO :** Linear Combinaison of Atomic Orbitals

**LUMO :** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**MELEX:** stockage, mélange et expédition

**MINDO :** Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

**MNDO :** Modified Neglect of Differential Overlap

**MOPAC :** Molecular Orbital Package

**NDDO :** Neglect of Diatomic Differential Orbital

**PET:** polyéthylène téréphtalate

**PM3 :** Parameterized Model number 3

**PM6 :** Parameterized Model number 6

**PM7 :** Parameterized Model number 7

**ppm:** Particule par million

**PVC:** chlorure de vinyle

**RA1/K:** Raffinerie de Skikda

**S:** Bac de stockage (Storage)

**t:** tonne

**TCE :** Transfert de charge basé sur l'électrophilicité

**UVCE:** L'explosion de vapeur en milieu non confiné (en anglais Unconfined Vapour Cloud Explosion)

**V:** Ballon (vacuum)

**$\alpha$ -CD :**  $\alpha$ -Cyclodextrin

**$\beta$ -CD** :  $\beta$ -Cyclodextrin

**$\gamma$ -CD** :  $\gamma$ -Cyclodextrin

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Structure chimique des trois isomères d'xylène.	3
<b>Figure I.2</b> : La structure de xylène et ses isomères.	4
<b>Figure I.3</b> : Utilisation d'xylène.	5
<b>Figure I.4</b> : L'Xylènes sont des liquides et vapeurs inflammables.	7
<b>Figure I.5</b> : Le mécanisme de toxicité du xylène.	8
<b>Figure I.6</b> : situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda.	9
<b>Figure I.7</b> : Le schéma simplifié de l'unité U400.	11
<b>Figure II.1</b> : structure des cyclodextrines : $\alpha$ -CD (n=6), $\beta$ -CD(n=7) et $\gamma$ -CD(n=8).	19
<b>Figure II.2</b> : Structure simplifiée montrant la forme tronconique .	20
<b>Figure II.3</b> : Le cône tronqué de la cyclodextrine (partie hydrophobe et hydrophile).	20
<b>Figure II.4</b> : Structure moléculaire du pillar[5]arène.	24
<b>Figure II.5</b> : Structures moléculaires expérimentales des macrocycles pillar[5]arène, pillar[6]arène et 1,4-diéthylpillar[8]arène.	25
<b>Figure II.6</b> : Synthèse du pillar[5]arène.	25
<b>Figure II.7</b> : structures moléculaires tridimensionnelles des cucurbituriles CB[5], CB[6] et CB[7].	26
<b>Figure II.8</b> : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion.	27
<b>Figure II.9</b> : Représentation schématique du modèle conventionnel pour la formation d'un complexe d'inclusion .	28
<b>Figure II.10</b> : Formation du complexe d'inclusion xylène et cucurbiturile	29
<b>Figure III.1</b> : Situation géographique du complexe RA1K Skikda.	36
<b>Figure III.2</b> : L'inclusion du p-xylène dans les cavités CB (6), $\beta$ -CD et p(5).	38
<b>Figure III.3</b> : Vu en face et de côté ainsi que l'unité constituant les hôtes CB[6], p(5) et $\beta$ -CD.	39
<b>Figure III.4</b> : Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène / $\beta$ -CD à différentes positions pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.	41
<b>Figure III.5</b> : Structures géométriques optimisées par la méthode PM7 des complexes p-xylène@ $\beta$ -CD,	42

<b>Figure.III.6.</b> Orbitales moléculaires frontières des complexes P-xylène@β-CD , calculées par la méthodes PM7 configurations A( parallèle et Perpendiculaire)	44
<b>Figure III.7</b> l'inclusion du P-xylène dans le cucurbiturile en position parallèle et perpendiculaire	45
<b>Figure III.8:</b> Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène/CB[6] à différentes positions pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.	46
<b>Figure.III.9.</b> Structures géométriques optimisées par la méthodes PM7 , et les interactions CH---π et π---π dans des complexes P-xylène@β-CD, P-xylène @CB(6) et P-xylène @P(5).	47
<b>Figure.III.10.</b> Orbitales moléculaires frontières des complexes xylène @CB[6], calculées par la méthodes PM7 configurations A ( parallèle et Perpendiculaire)	48
<b>Figure III.11:</b> représente l'inclusion du P-xylène dans le pillar ; position parallèle et perpendiculaire.	49
<b>Figure III.12:</b> Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène/pillar[5] à différentes positions (Z) pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.	49
<b>Figure III.13:</b> Structures géométriques optimisées par la méthode PM7 des complexes P-xylène@P[5]	51
<b>Figure.III.14.</b> Orbitales moléculaires frontières des complexes P-xylène @P[5] , calculées par la méthodes PM7 configurations ( parallèle et Perpendiculaire)	52
<b>Figure. III.15 :</b> les énergies de Complexation du p-xylène dans les macromolécules, P(5), CB(6) et β-CD.	53
<b>Figure III.16:</b> Présentation graphique Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables.	55
<b>Figure III.17:</b> les interaction non covalentes C–H···π et π···π du complexe P-xylene@P(5) le plus stable.	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Données thermodynamiques des xylènes.	<b>5</b>
<b>Tableau I.2</b> : Produits présents et/ou utilisés sur l'unité.	<b>11</b>
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés physico-chimiques des produits de l'unité 400.	<b>12</b>
<b>Tableau I.4</b> : Conditions opératoires des principaux équipements de l'unité.	<b>14</b>
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés structurales des cyclodextrines natives.	<b>21</b>
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés des cyclodextrines .	<b>22</b>
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes p-xylène / $\beta$ -CD.	<b>42</b>
<b>Tableau III.2</b> : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes p-xylène / cucurbit.	<b>47</b>
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes p-xylène / Pillar 5.	<b>50</b>

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicace</b>	
<b>Résumé</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale</b>	1-2
<b>Chapitre I: Généralité et risque du Xylène</b>	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition du xylène	3
I.3. La structure et les différents isomères de xylène	4
I.4. Caractéristiques	4
I.4.1. Utilisations	4
I.4.2. Propriétés physiques	5
I.4.3. Propriétés chimiques	6
I.4.4. Incendie et explosion	6
I.4.5. Toxicité	7
I.4.6. Impacts environnementaux	8
I.5. Présentation de la Raffinerie de Skikda	9
I.5.1. Situation Géographique	9
I.5.2. Présentation des unités de RA1K	9
I.5.3. Description de l'unité Xylènes (U400)	10
I.6. Description des potentiels de dangers liés à l'unité U400 actuelle .	11
I.6.1 Potentiels de dangers liés aux produits .	11
I.6.1.1. Produits mis en œuvre .	11
I.6.1.2 Incompatibilités	13
I.6.2 Potentiels de dangers liés aux procédés	13
I.6.2.1 Conditions opératoires	13
I.6.2.2 Conditions de stockage	15
I.6.2.3 Conditions de transfert	15

I.6.3 Dangers liés aux manipulations	15
I.6.4 Dangers liés à la perte d'utilités	16
I.6.4.1. Perte d'alimentation électrique	16
I.6.4.2 Perte de l'alimentation en eau de refroidissement	16
I.6.4.3 Perte de l'alimentation en air instrument	16
I.6.4.4. Perte de l'alimentation en gaz combustible	17
I.6.4.5 . Perte de l'alimentation en vapeur	17
I.6.4.6 . Perte de l'alimentation en azote	17
I.7. Conclusion :	17
<b>Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire</b>	
II.1. Introduction	18
II.2. Les systèmes hôtes macrocycliques	18
II.2.1.Les cyclodextrines	18
II.2.1.1. Historique des cyclodextrines	18
II.2.1.2. Caractéristiques des cyclodextrines	18
II.2.1.3. Propriétés physico-chimiques des cyclodextrines	21
II.2.1.3.1. Détection	21
II.2.1.3.2.Solubilité	21
II.2.1.3.3. Toxicité	22
II.2.1.4. Domaines d'applications des cyclodextrines	22
II.2.1.4.1. Domaine Environnementale	23
II.2.1.4.2. Domaine agroalimentaire et alimentaire	23
II.2.1.4.3. Domaine pharmacologie	23
II.2.2. Les Pillararènes	24
II.2.2.1. Les propriétés structurales des pillararènes	24
II.2.2.2. la synthèse de pillar[5]arène	25
II.2.2.3. Les applications des Pillararènes	26
II.2.3. Les cucurbituriles	26
II.3. Mécanisme de formation de complexe d'inclusion	27
II.3.1. Formation du complexe d'inclusion P-xylène / CD	27
II.3.2. Formation du complexe d'inclusion xylène et pillar	28
II.3.3. Formation du complexe d'inclusion xylène et cucurbiturile	28

II.3.4. Facteurs influençant la formation des complexes d'inclusion	29
II.3.5. Interactions intervenant dans les systèmes hôte-invité	29
II.3.5.1 Les liaisons hydrogène:	29
II.3.5.2. Les interactions de van der Waals:	30
II.3.5.3. Les interactions $\pi$ :	30
II.3.5.4. Les interactions ioniques	30
II.4. Modélisation moléculaire	31
II.4.1. L'équation et principe de résolution	31
II.4.1.1. Equation de Schrödinger	31
II.4.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	31
II.4.1.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires	32
II.4.1.4. L'approximation LCAO	32
II.5. Méthode du champ Auto – Cohérent (Self Consistent Field)	33
II.5.1. Méthodes ab-initio	33
II.5.2. Méthodes semi-empiriques	34
II.6. Conclusion	35
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction	36
III.2. Les produits aromatique utilisés dans la région de Skikda (raffinerie RA1K)	36
III.3. Mécanisme de formation de complexe d'inclusion	37
III.4. Procédure de l'inclusion	37
III.5. Méthode de calcul	39
III.6. Analyse des résultats	40
III.7. L'inclusion du P-xylène avec la Beta cyclodextrines	40
III.7.1. Recherche du minimum d'énergie	40
III.7.2. L'énergie de complexation et l'analyse des orbitales frontière HOMO-LUMO	42
III.8. L'inclusion du p-xylène avec le Cucurbit [6] uril	45
III.8.1. Recherche du minimum	45
III.8.2. L'énergies de complexation et l'analyse des orbitales frontières HOMO-LUMO	47
III.9. L'inclusion du p-xylène avec le pillar[5]arène	49
III.9.1. Recherche du minimum	49

III.9.2. Énergies de complexation et l'analyse des orbitales frontière HOMO-LUMO	50
III.10. Les énergies de Complexation du P-xylène dans les macromolécules P[5], CBet $\beta$ -CD	52
III.11. Comparaison entre les complexe d'inclusion des différents hôtes	55
III.12. Pourcentage de variation du gap énergétique après complexation	56
III.13. Nature des interactions non covalentes	57
III.14. Conclusion	58
Conclusion général	59
Références bibliographiques	61

*Introduction*  
*Générale*

## Introduction générale

---

### Introduction générale

Les produits aromatiques BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) sont des composés toxiques présents dans de nombreux produits industriels, présentant ainsi des risques pour la santé humaine et l'environnement. Les BTEX peuvent contaminer les sols et les eaux souterraines, entraînant la non-potabilité de l'eau et des problèmes à long terme. Ils ont également des effets néfastes sur les écosystèmes terrestres et aquatiques, perturbant ainsi l'équilibre écologique. De plus, les BTEX peuvent contribuer à la pollution de l'air et causer des problèmes respiratoires. Afin de réduire ces risques, il est nécessaire de mettre en place des réglementations strictes et des pratiques de gestion responsable [1].

D'autre part, le paraxylène est un hydrocarbure aromatique liquide utilisé principalement dans la fabrication de fibres de polyester. Ces fibres sont présentes dans divers produits tels que les plastiques recyclables, les pellicules photographiques et les textiles. Le paraxylène est produit à partir d'un mélange de xylènes dérivés de la transformation du pétrole. Après plusieurs étapes de transformation et de purification, le paraxylène de haute pureté est obtenu, tandis que les coproduits comprennent le benzène, une composante d'essence appelée C9+, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. La cristallisation du paraxylène nécessite un module de réfrigération équipé de deux circuits de propane et d'éthylène [2].

Dans le domaine de la chimie supramoléculaire, l'élimination du xylène repose sur l'utilisation de supramolécules, qui sont des assemblages moléculaires complexes formés par des interactions non covalentes. Ces supramolécules sont conçues pour exploiter les forces non covalentes, telles que les liaisons hydrogène et les interactions  $\pi$ - $\pi$ , afin de présenter des propriétés spécifiques, comme la reconnaissance moléculaire et la catalyse. Les cyclodextrines, les pillararènes et les cucurbituriles sont des macrocycles couramment utilisés dans ce domaine en raison de leur capacité à former des complexes avec d'autres molécules.

Pour éliminer efficacement le xylène, les supramolécules utilisent diverses stratégies. Elles utilisent des récepteurs hôtes dotés de sites de reconnaissance spécifiques pour se lier aux non toxiques ou plus facilement éliminables. Ces approches nécessitent souvent des études théoriques impliquant des simulations informatiques et des calculs théoriques pour comprendre les interactions moléculaires et prédire l'efficacité des supramolécules dans le processus d'élimination. Des techniques de modélisation moléculaire, telles que les calculs de chimie quantique, sont utilisées pour évaluer les propriétés des supramolécules et anticiper leur performance.

## Introduction générale

---

Ainsi, l'objectif fondamental de notre étude est d'utiliser les supramolécules pour éliminer le xylène de manière durable, offrant ainsi une alternative respectueuse de l'environnement pour la décontamination particulière et le traitement des produits chimiques toxiques.

Le premier chapitre de notre étude est consacré aux généralités et aux risques associés au xylène. Nous examinerons en détail les caractéristiques de cette substance, ses propriétés chimiques et physiques, ainsi que ses impacts sur la santé humaine et l'environnement. Nous mettrons en évidence les risques liés à son utilisation industrielle et les mesures de sécurité nécessaires pour minimiser les effets néfastes.

Le deuxième chapitre sera une revue bibliographique sur la chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire. Nous explorerons les principes fondamentaux de la chimie supramoléculaire, en mettant l'accent sur les interactions non covalentes et leur rôle dans la formation d'assemblages moléculaires complexes. Nous examinerons également les différentes techniques de modélisation moléculaire utilisées pour étudier les interactions entre les supramolécules et le xylène, y compris les simulations informatiques et les calculs théoriques.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des résultats obtenus et à leur discussion. Ce travail est couronné par une conclusion générale.

*Chapitre I :*  
*Généralité et risque du Xylène*

### I.1. Introduction

À travers ce chapitre, nous allons aborder les concepts de base relatifs au xylène, ses classifications, ainsi que ses impacts environnementaux et risque sur la santé humain. Ainsi que le principe de fonctionnement de l'unité de production du Xylène au niveau de la raffinerie RA1/K de Skikda, qui est l'une des plus importantes raffineries d'Algérie.

### I.2. Définition du xylène

Le terme xylène désigne le diméthylbenzène qui est un dérivé du benzène. De formule  $C_8H_{10}$ , les xylènes se trouvent en général sous la forme d'un mélange de composés aromatiques dont le point d'ébullition est compris entre 135 et 145°C.

Ce mélange est principalement constitué des trois isomères du diméthylbenzène (ortho, méta et paraxylène) et d'éthylbenzène [1].

Le xylène est un hydrocarbure aromatique organique connu sous le nom de xylol ou de diméthyle-benzène  $C_6H_4(CH_3)_2$ , c'est un produit chimique synthétique, liquide incolore et inflammable avec une odeur douce ; s'évapore et brûle facilement, ne se mélange pas bien avec l'eau ; cependant, il se mélange avec l'alcool et beaucoup d'autres produits chimique[2]. Le xylène est produit à partir des matières premières brutes issues du pétrole par reformage catalytique ou par craquage pyrolytique [3].

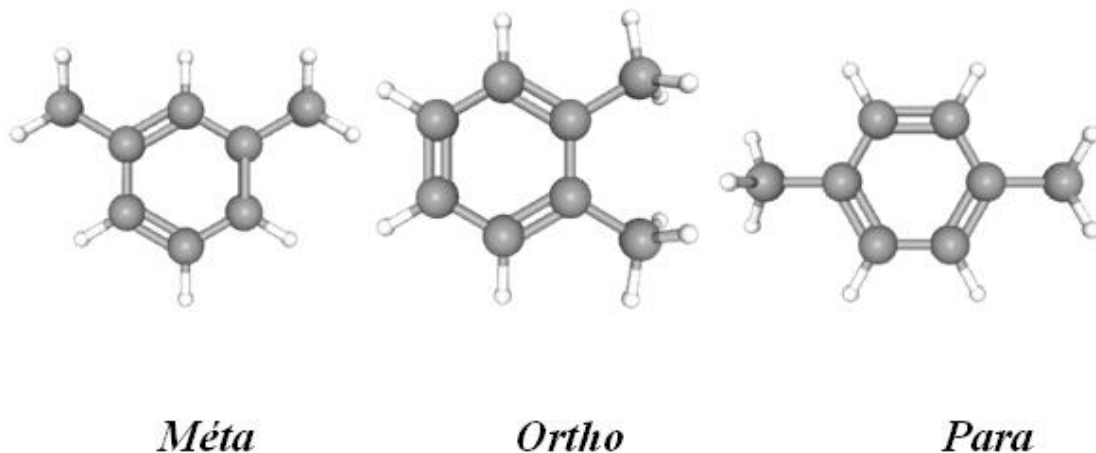


Figure I.1 : Structure chimique des trois isomères du xylène [4].

### I.3. La structure et les différents isomères de xylène

Le préfixe « o », « p » ou « m » indique à quels atomes de carbone du noyau aromatique sont fixés les groupements méthyle. On distingue [5] :

- Si l'atome de carbone numéroté 2 est lié à un groupement méthyle le composé est du o-xylène (1,2-diméthylbenzène) ;
- Si le carbone numéroté 3 est lié à un groupement méthyle, le composé est le m-xylène (1,3-diméthylbenzène) ;
- Si le carbone numéroté 4 est lié à un groupement méthyle, le composé est le p-xylène (1,4-diméthylbenzène) [5].

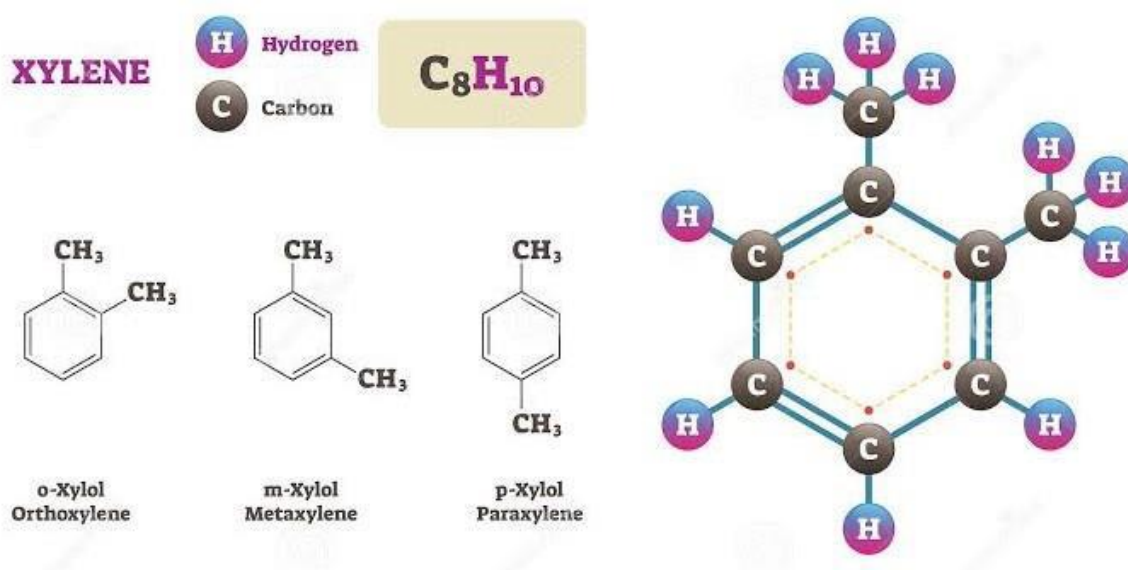


Figure I.2 : La structure de xylène et ses isomères [6].

## I.4. Caractéristiques

### I.4.1. Utilisations

Le xylène est un solvant utilisé dans la fabrication de :

- Peintures, vernis, encres d'imprimerie, colorants, caoutchoucs, colles et adhésifs ;
- Produits insecticides, pharmaceutiques, nettoyants, dégraissants, décapants ;
- Les isomères interviennent en synthèse organique ;
- o-xylène : synthèse de l'anhydride phtalique (utilisé dans la fabrication de résines polyesters, résines alkydes, plastifiants pour PVC...) ;
- m-xylène : synthèse de l'acide isophtalique (utilisé dans la fabrication de résines polyesters, résines alkydes) ;
- p-xylène : synthèse de l'acide téréphtalique (utilisé dans la fabrication de fibres de polyester et de PET - polyéthylène téréphtalate) [5].



**Figure I.3 :** Utilisation d’Xylène [5].

#### I.4.2. Propriétés physiques

Les xylènes sont des liquides incolores, fluides, d’odeur caractéristique d’hydrocarbures aromatiques, dont le seuil olfactif se situe entre 1 et 40 ppm selon les sources. Ils sont pratiquement insolubles dans l’eau (environ 0,18 g/L à 20 °C), mais miscibles à la plupart des solvants organiques. En outre, ce sont de très bons solvants des graisses, cires, résines... [5].

Le tableau suivant montre présente quelques données thermodynamiques des xylènes.

**Tableau: I.1** Données thermodynamiques des xylènes [6].

	Ortho-xylène	Méta-xylène	Paraxylène	Ethyle benzène
Masse molaire g/mol	106,16	106,16	106,16	106,16
Température d'ébullition °C	144,4	139,1	138,4	136,2
Température de fusion °C	-25,182	-47,87	13,26	-95,00
Enthalpie de vaporisation (à 1 bar) kJ/mol	36,89	36,45	36,00	36,05
Masse volumique (à 25°C) g/cm <sup>3</sup>	0,8760	0,8599	0,8567	0,8624
Chaleur de fusion kJ/mol	13,78	11,56	17,02	9,16

### I.4.3. Propriétés chimiques

Dans les conditions normales d'emploi, les xylènes sont des produits stables. Ils réagissent avec de nombreux composés et constituent d'ailleurs des matières premières importantes en synthèse organique. Les xylènes peuvent réagir vivement avec les agents fortement oxydants et les acides. Les métaux usuels sont insensibles à l'action des xylènes. En revanche, certains caoutchoucs et matières plastiques (caoutchoucs naturel, butyle, nitrile, polychloroprène, polyéthylène...) peuvent être attaqués par les xylènes [5].

### I.4.4. Incendie et explosion

Les xylènes sont des liquides inflammables (point éclair d'environ 27 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air à des températures proches de la température ambiante.

En cas d'incendie impliquant des xylènes, les agents d'extinction préconisés sont les poudres chimiques ou l'eau avec additif ou sous forme de mousse (adjonction d'un émulseur spécial compatible avec les produits polaires) voire le dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

En raison des fumées émises lors de la combustion de ces substances (contenant essentiellement des oxydes de carbone), les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants [5].



**Figure I.4 :** Les Xylènes sont des liquides et vapeurs

I.4.5. Toxicité

Les résultats de recherche indiquent que le xylène peut avoir des effets néfastes sur la santé. Le xylène est un liquide incolore et inflammable ayant une odeur douce. Une exposition au xylène peut provoquer une irritation des yeux, du nez, de la peau et de la gorge. Des maux de tête, des étourdissements, de la confusion, une perte de coordination musculaire et, à fortes doses, le décès peuvent également survenir. Les travailleurs peuvent être affectés par l'exposition au xylène [7].

Les effets sur la santé dus à l'exposition au xylène peuvent être à la fois aigus (moins de 14 jours) et chroniques (plus de 365 jours). La gravité des effets dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité de produit chimique à laquelle vous êtes exposé et de la durée de l'exposition [8]. Chez l'Homme comme chez l'animal, les xylènes sont principalement absorbés par inhalation, quel que soit l'isomère considéré, et se distribuent dans les tissus riches en lipides. La quasi-totalité des xylènes absorbés est métabolisée dans le foie pour former des acides méthylhippuriques, éliminés dans les urines [5].

La toxicité de xylène est résumée dans le schéma suivant :

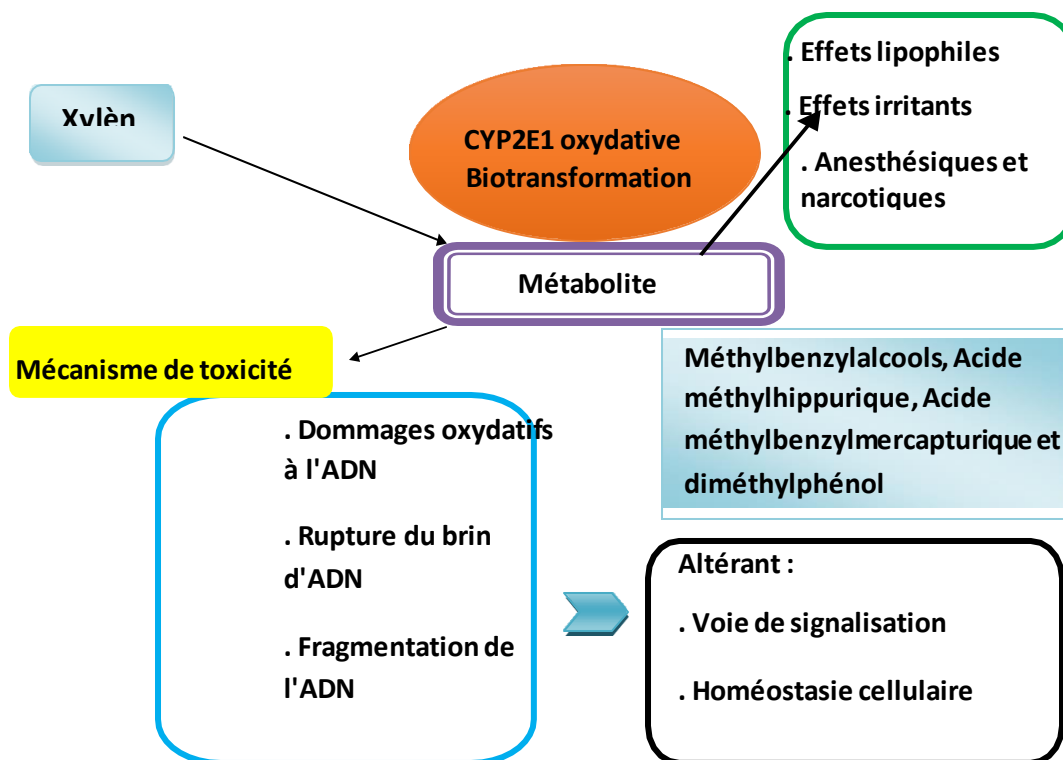


Figure I.5 : Le mécanisme de toxicité du xylène [9].

**I.4.6. Impacts environnementaux**

Le Xylène peut engendrer les impacts suivants :

- La principale préoccupation environnementale associée au xylène est son impact sur la vie aquatique. Le xylène est hautement toxique pour les poissons et autres organismes aquatiques ;
- Le xylène est toxique pour les humains et l'environnement et peut nuire au système nerveux, au système respiratoire et à d'autres organes ;
- Il peut également contribuer à la pollution de l'air et avoir un impact négatif sur les écosystèmes et la faune ;
- Le xylène est un COV et peut contribuer à la pollution de l'air. Lorsque le xylène est libéré dans l'air, il peut réagir avec d'autres polluants pour former du smog ;
- Le xylène peut contaminer le sol et être nocif pour les plantes et les animaux. Le xylène peut s'infiltrer dans le sol à partir des eaux de surface ou des eaux souterraines, et il peut également être absorbé par les plantes ;
- Le xylène peut contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines, et il peut être nocif pour la vie aquatique. À des concentrations élevées, le xylène peut tuer les poissons et autres organismes aquatiques [10].

**I.5. Présentation de la Raffinerie de Skikda**

Le complexe de raffinerie de pétrole de SKIKDA, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi-Messaoud avec une capacité de traitement (15 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an). Elle emploie à l'heure actuelle plus 1500 travailleurs [11].

**I.5.1. Situation Géographique**

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1280 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par le brut venant de Hassi Messaoud. Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance de champs pétroliers jusqu'à le complexe de 760 Km [11, 12].



Figure I.6 : situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda [13].

### I.5.2. Présentation des unités de RA1K

La raffinerie est équipée des installations suivantes :

- Unité 10/11: distillation atmosphérique (TOPPING);
- Unité 100: prétraitement et de reformage catalytique (MAGNAFORMING); (avant réhabilitation);
- Unité 101/103: prétraitement et de reformage catalytique (PLATFORMING);
- Unité 30/31 et 104: traitement et séparation des gaz (GPL);
- Unité 200: extraction des aromatiques ;
- Unité 400: cristallisation et séparation du para xylène ;
- Unité 500: isomérisation de m, ortho xylène en para xylène ;
- Unité 700/701/702/703: isomérisation du naphta léger A ;
- Unité 70: distillation sous vide (Production des bitumes) Les utilités sont ;
- Unité 600: stockage, mélange et expédition (MELEX);
- Unité 62: déminéralisation des eaux ;
- Unité 1050: centrale thermique électrique et utilités (C. T. E) ;
- Unité 900: purification de l'hydrogène [14].

### I.5.3. Description de l'unité Xylènes (U400)

La charge de l'unité est constituée de coupe C8+ provenant du fond de la colonne 10-C6 du magnaforming (splitter du toluène de l'unité 100). Cette charge est aspirée depuis le réservoir S32 à l'aide de la pompe 400-MP1.

Après avoir été préchauffée dans l'échangeur 400-E-1 à l'aide de vapeur moyenne pression, la charge de xylènes est dirigée vers la colonne 400-C-1A (splitter des xylènes).

La colonne 400-C-1 est une grosse colonne ( $\phi$  4,2 m), constituée de deux parties comportant au total 132 plateaux.

Le produit de fond de la première colonne 400-C-1A entre dans la zone de tête de la seconde colonne 400-C-1B, par l'intermédiaire de la pompe 400MP-3, tandis que le distillat de tête de la deuxième colonne rentre dans le fond de la première colonne.

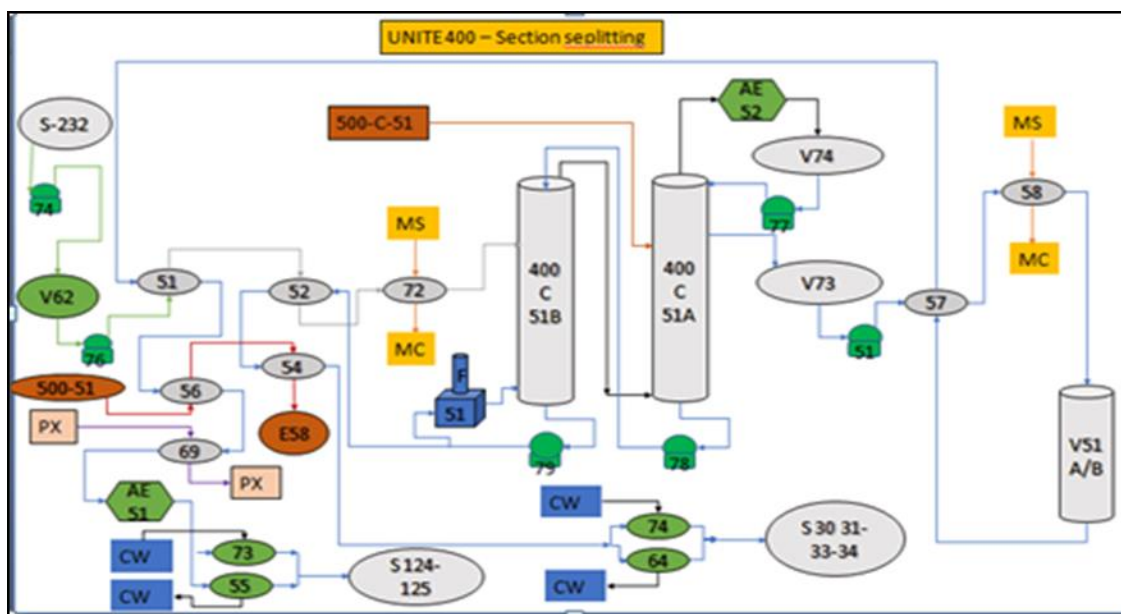
La chaleur de la distillation est fournie par le four rebouilleur 400-F-1 alimenté en fuel-gas.

En tête de la 1ère colonne 400-C-1A, un reflux total, sans extraction, a pour but de séparer d'éventuelles traces d'eau.

Latéralement, sur la première colonne C1A, au niveau du sixième plateau, un mélange contenant le paraxylène et isomères est extrait. Ce mélange est accumulé dans le receveur 400-V-2.

Le produit de fond de la deuxième colonne C1B est pompé (400MP-4) et envoyé au stockage. Ce produit de fond est constitué par des aromatiques d'ortho-xylène, C9 et C10.

A noter : la pompe 400MP-4 assure aussi la circulation à travers le four 400-F-1 [15].



## I.6. Description des potentiels de dangers liés à l'unité U400 actuelle .

### I.6.1 Potentiels de dangers liés aux produits.

#### I.6.1.1. Produits mis en œuvre.

Le chapitre traitant des potentiels de dangers concerne principalement les produits entrant et sortant de l'unité étudiée. Ainsi les tableaux suivants listent et donnent uniquement les propriétés physico-chimiques de ces produits. A noter qu'en fonction de l'équipement considéré, l'inventaire peut être constitué d'un mélange des produits sortants. Concernant ces mélanges, les propriétés physico-chimiques sont médianes par rapport à celles des produits purs. Si les produits purs qui constituent le mélange sont inflammables, il sera considéré dans cette étude que le mélange est lui aussi inflammable [15].

Ainsi, au niveau de l'unité de splitting, les principaux produits dangereux rentrant ou sortant de l'unité sont les suivants :

**Tableau I.2:** Produits présents et/ou utilisés sur l'unité [15].

Nom du produit	Utilisation
Xylènes	Charge de l'unité U400 stockée dans le réservoir S-32 et provenant de l'unité U100
Fuel-Gas	Fluide caloporteur du rebouilleur 400-F-1
Mélange contenant le paraxylène et les isomères	Mélange issu de la distillation dans la colonne 400-C-1-A
Mélange d'aromatiques ortho-xylène, C9 et C10	Mélange issu de la distillation dans la colonne 400-C-1-B
Huiles, graisses...	Produits d'entretien en faible quantité et à usage industriel courant : ils ne constituent pas une source potentielle de dangers.
Eau de refroidissement, air instrument, vapeur	Utilités ne constituant pas une source potentielle de dangers.

Les propriétés physico-chimiques des principaux produits de l'unité sont les suivants :

**Tableau: I.3** Propriétés physico-chimiques des produits de l'unité 400 [15].

Produit	Point éclair	Inflammabilité			Toxicité	Conclusion
		Température d'auto inflammation	Point d'ébullition	Température maximale atteinte dans l'unité		
<b>Xylènes et Mélange contenant le paraxylène et les isomères</b>	32°C	465°C	144,4°C	198°C	Produit CMR	Inflammable
<b>Mélange d'aromatiques ortho-xylène, C9 et C10 (données non disponibles – caractéristiques données pour le mélange xylène)</b>	32°C	465°C	144,4°C	198°C	Produit CMR	Inflammable

En plus des produits cités ci-dessus, l'unité de cristallisation du paraxylène utilise du fuel Gas pour le four. Ce produit très inflammable présente des risques importants. A noter que la dispersion de produits toxiques issus d'une décomposition thermique (par exemple en cas d'incendie) n'est pas considérée dans le cadre de la présente étude [15].

Les différents produits présents dans l'unité 400 peuvent être inflammables car, à certains endroits du procédé, ils se trouvent à une température supérieure à leur point d'éclair. De plus, l'unité paraxylène nécessite l'utilisation ou véhicule des produits qui sont très inflammables. C'est notamment le cas du Fuel Gas. A noter que la colonne toxicité ne concerne que les produits toxiques pour l'homme. Certains produits peuvent être dangereux pour l'environnement mais ces effets ne sont pas pris en compte dans l'étude de dangers. En outre, concernant la toxicité sur l'homme, seule la toxicité aiguë par inhalation est considérée, c'est-à-dire modélisée, dans cette étude de dangers. Ainsi, même s'il on trouve, dans l'unité

d'extraction des produits CMR, ces derniers ne seront pas spécifiquement considérés dans l'étude de dangers. A noter que la dispersion de produits toxiques issus d'une décomposition thermique (par exemple en cas d'incendie) n'est pas considérée dans le cadre de la présente étude [15].

**I.6.1.2 Incompatibilités**

Lors des réunions d'analyse de risques, il est apparu que les produits pouvaient rentrer accidentellement en contact (corrosion aboutissant à un percement sur les tubes d'un échangeur par exemple). Cependant, les produits de nature hydrocarbure cités ci-dessus, véhiculés dans l'unité des xylènes et pouvant rentrer en contact ne présentent pas d'incompatibilités [15].

**I.6.2 Potentiels de dangers liés aux procédés**

**I.6.2.1 Conditions opératoires**

Le choix des conditions de température et de pression est déterminé afin d'assurer la bonne réalisation du procédé de fabrication et de limiter les besoins énergétiques [15].

Les principaux équipements de l'unité sont repris dans le tableau suivant :

**Tableau: I.4:** Conditions opératoires des principaux équipements de l'unité

<b>Equipement</b>	<b>Fluide</b>	<b>Pression maximale de service</b>	<b>Température maximale de service</b>	<b>Conclusion</b>
<b>Echangeur 400-E-1 Réchauffeur de charge</b>	Vapeur moyenne pression/charge de xylènes	2,1 bar (calandre) 29 bar (tube)	193°C (calandre) 135°C (tube)	Inflammable
<b>Colonne 400-C-1 A</b>	Entrant : Xylènes provenant du fond de la colonne de magnaforming de l'unité 100 Sortant : Mélange contenant le paraxylène et les isomères	0,9 bar	198°C	Inflammable

<b>Colonne 400-C-1 B</b>	Entrant : Produit de fond de la colonne 400-C-1 A Sortant : Mélange d'aromatiques ortho- xylène, C9 et C10	0,9 bar	198°C	Inflammable
<b>Echangeur 400-E-2 Refroidisseur</b>	Mélange contenant le paraxylène et les isomères/Eau	3 bar (calandre) 3,5 bar (tube)	29°C (calandre) 148°C (tube)	/

Les dangers associés aux produits inflammables sont des feux de nappe en cas de fuite et de présence d'air (le feu pouvant se déclencher si la température du produit est supérieure à son point éclair). De plus, en cas de relâchement accidentel, la vaporisation des produits légers peut également entraîner la formation d'un nuage non confiné, susceptible d'exploser (explosion de type UVCE) dans des conditions particulières de mélange dans l'air. A noter que plus la pression de l'équipement où se situe la fuite est importante plus le phénomène d'atomisation sera conséquent et la probabilité d'un UVCE importante.

En outre, en complément du potentiel de danger lié au caractère inflammable des différents produits traité dans le tableau ci-dessus, il faut aussi considérer les problèmes de surpression. En effet, si la pression dans l'équipement augmente et qu'elle atteint sa pression de rupture, ce dernier éclatera. Lors de l'éclatement d'une capacité, les phénomènes dangereux à craindre sont l'épandage, les effets missiles et les ondes de surpression. A noter qu'en matière d'éclatement, le cas particulier de l'explosion de la chambre de combustion d'un four a été étudié dans l'étude de dangers de la raffinerie de Skikda [15].

### I.6.2.2 Conditions de stockage

Sur l'unité 400, il n'y a aucun stockage de produit

### I.6.2.3 Conditions de transfert

A l'intérieur du procédé, les fluides sous phase gazeuse ou liquide sont transférés d'un équipement à l'autre via des pompes. Les produits transférés sont essentiellement des isomères de xylènes.

Les circuits sont dimensionnés afin de résister aux pressions maximales de refoulement et à d'éventuels «coups de bélier» de pression lors des phases de démarrage et d'arrêt de transfert.

Même si les canalisations sont bien dimensionnées, les opérations de transfert des liquides peuvent éventuellement présenter un risque au niveau des fuites sur les pompes, aux brides, aux joints, de corrosion ou d'une intervention externe.....

### **I.6.3 Dangers liés aux manipulations**

Compte tenu des produits manipulés et des procédés utilisés sur la raffinerie, les opérations humaines (opérations de maintenance, d'exploitation...) peuvent présenter un potentiel de danger et être à l'origine de problèmes comme des chutes de charge, des impacts par véhicule, le non respect de procédure... Vis-à-vis de ces opérations, le rôle du service HSE de la raffinerie, qui a comme objectif principal de limiter les risques, notamment par le suivi de chantiers, la réalisation de plans de prévention et de permis de travail, est essentiel.

### **I.6.4 Dangers liés à la perte d'utilités**

#### **I.6.4.1. Perte d'alimentation électrique**

Les équipements qui fonctionnent notamment à l'aide d'une alimentation électrique sont :

- Les pompes ;
- Les refroidisseurs à air.

En cas de perte de l'alimentation électrique, tous les équipements actionnés par des moteurs électriques, notamment les équipements précédents, s'arrêtent. Ainsi en cas de perte d'électricité, la circulation des différents produits dans l'unité n'est plus assurée ; on va donc potentiellement avoir une augmentation du niveau de liquide dans certaines capacités. De plus, le refroidissement n'est plus aussi efficace, il peut donc y avoir envoi de produits trop chauds vers les stockages [15].

Dans le cas d'une panne d'électricité, l'unité doit être arrêtée.

#### **I.6.4.2 Perte de l'alimentation en eau de refroidissement**

L'eau de refroidissement est principalement utilisée pour le refroidissement des pompes. Elle est aussi utilisée pour le refroidissement des produits. Ainsi les risques liés à cette perte d'utilité consistent dans l'échauffement des pompes et le mauvais refroidissement des produits. Ainsi certains produits peuvent être envoyés chauds vers les stockages.

Dans le cas d'une perte de l'alimentation en eau de refroidissement, les pompes chaudes s'arrêteraient et l'unité devrait être stoppée [15].

### **I.6.4.3 Perte de l'alimentation en air instrument**

En cas de perte de l'alimentation en air instrument, les éléments étant de type pneumatique, aucune possibilité d'indication, d'enregistrement, ou de contrôle du procédé n'est possible.

Si l'air instrument vient à manquer au niveau de l'unité, toutes les vannes de contrôle se mettront en position de sécurité (fermée ou ouverte). Les positions par manque d'air sont définies par conception et sont adaptées pour garantir la sécurité des installations.

Cependant, SONATRACH/ACTIVITÉ AVAL/DIVISION RAFFINAGE met en avant que cela doit être considéré comme une mesure temporaire devant donner le temps à l'opérateur de mettre sous contrôle manuel l'installation jusqu'à son arrêt ou jusqu'au retour de l'air instrument [15].

### **I.6.4.4. Perte de l'alimentation en gaz combustible**

Cela n'engendre pas de sérieuses conséquences pour la sécurité.

En cas de perte de l'alimentation en gaz combustible, les brûleurs à gaz doivent être coupés avant de procéder à l'arrêt normal de l'installation [15].

### **I.6.4.5 . Perte de l'alimentation en vapeur**

L'unité U400 utilise de la vapeur moyenne ( $P=29$  atm,  $T=300^{\circ}\text{C}$ ) et basse pression ( $P=3,5$  atm,  $T=185^{\circ}\text{C}$ ).

Les principaux équipements nécessitant de la vapeur sont :

- Les réchauffeurs ;
- Le rebouilleur ;
- Les lignes (traçage) ...

La perte des vapeurs moyenne et basse pression entraîne une perte du chauffage des différents produits. Les différentes coupes ne pourront plus être séparées et une augmentation du niveau de liquide peut se produire [15].

Dans le cas d'une perte prolongée de l'alimentation en vapeur moyenne ou basse pression, les pré chauffeurs et rebouilleurs étant en défaut, l'unité doit être stoppée et le produit issu de cette étape est détourné vers le réservoir de produit hors spécification [15].

### **I.6.4.6. Perte de l'alimentation en azote**

En marche normale, l'azote est utilisé pour pressuriser les divers équipements tels que les ballons de reflux, la cuve du refroidisseur...

En cas de perte d'azote, il devient impossible de maintenir les équipements aux pressions souhaitées, l'unité doit donc être arrêtée tout en évitant la formation de vide due au refroidissement.

Pour cela, les raccords des équipements sont laissés ouverts vers le blow down et fermés vers la ligne d'azote [15].

### **I.7. Conclusion :**

Le xylène est largement utilisé comme fluide de stimulation dans les champs de pétrole et de gaz. Après avoir vu les risques du Xylène sur la santé et l'environnement, Et pour cela il faut l'éliminer par des mécanismes tel que la complexation qu'on va aborder dans le chapitre suivant.

## ***Chapitre II:***

# ***La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire***

### II.1. Introduction

La chimie supramoléculaire est un domaine de la chimie qui se concentre sur les interactions non-covalentes entre les entités chimiques. Jean-Marie Lehn a joué un rôle clé dans son développement et a reçu le prix Nobel de chimie en 1987. La chimie hôte-invité est une sous-discipline de la chimie supramoléculaire qui étudie les interactions spécifiques entre une molécule hôte et une molécule invitée. Ces interactions sont basées sur des forces non covalentes. La chimie hôte-invité vise à développer des systèmes moléculaires fonctionnels pour diverses applications dans des domaines tels que la catalyse, la reconnaissance moléculaire et la libération contrôlée de médicaments [16]

### II.2. Les systèmes hôtes macrocycliques

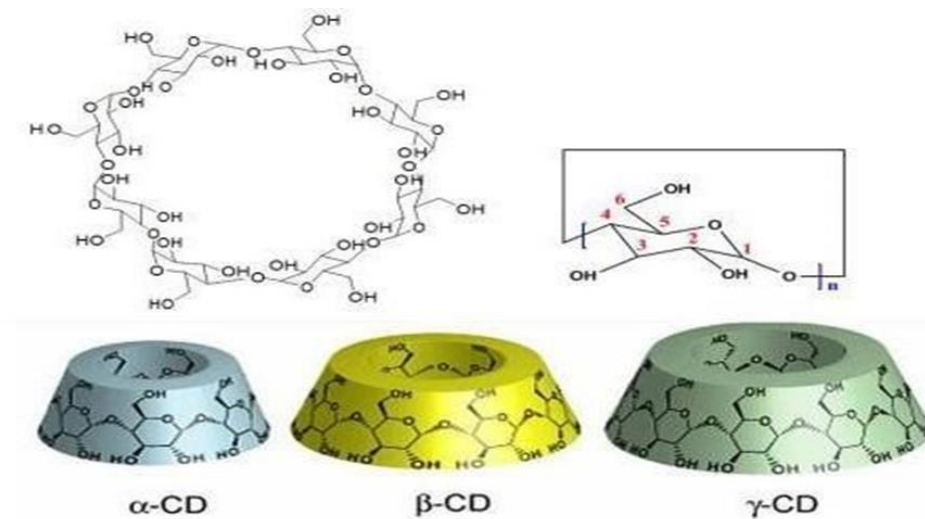
#### II.2.1. Les cyclodextrines

##### II.2.1.1. Historique des cyclodextrines

Les cyclodextrines ont été isolées pour la première fois par Villiers en 1891, grâce à l'expérience de dégradation de l'amidon par une souche de microorganismes. Villiers met en évidence deux produits ayant des propriétés physico-chimiques proche de celle de la cellulose. En 1938, Friendenberg et al. Ont montré que les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion. Le premier brevet concernant l'application des cyclodextrines pour la mise en forme d'un composé à activité biologique sera déposé par Friendenberg en 1953. A partir de ce moment, l'étude des cyclodextrines prend un essor considérable; fabrications industrielles, synthèses de cyclodextrines modifiées, synthèse des complexes d'inclusion.[17]

##### II.2.1.2. Caractéristiques des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs de l' $\alpha$ -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) [18,19] (Figure II.1).



**Figure II.1** structure des cyclodextrines :  $\alpha$ -CD ( $n=6$ ),  $\beta$ -CD ( $n=7$ ) et  $\gamma$ -CD ( $n=8$ ).  
[18,19].

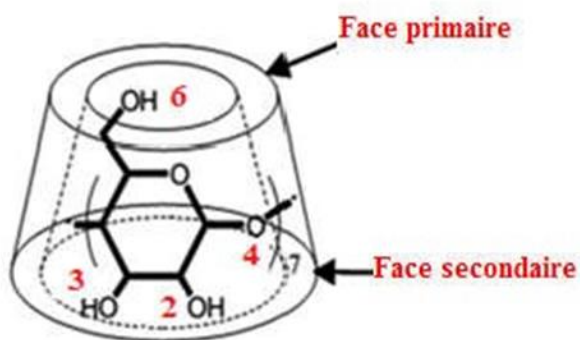
Les trois cyclodextrines les plus fréquemment rencontrées sont l' $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrine constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosidiques (**figure II.2**), liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\alpha$ -(1,4).

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  $\beta$ -cyclodextrine se trouve par exemple sous le nom de  $\beta$ -dextrin de Sharding, cyclomaltoheptaose, cycloheptaglucone, cyclohepta amylose,  $\beta$ -CD). Nous utiliserons le terme de  $\beta$ -CD [18,19].

Les CDs ont une structure tridimensionnelle en forme de cylindre conique , dont la paroi est constituée par les unités glucoses, en conformation chaise [18,19].

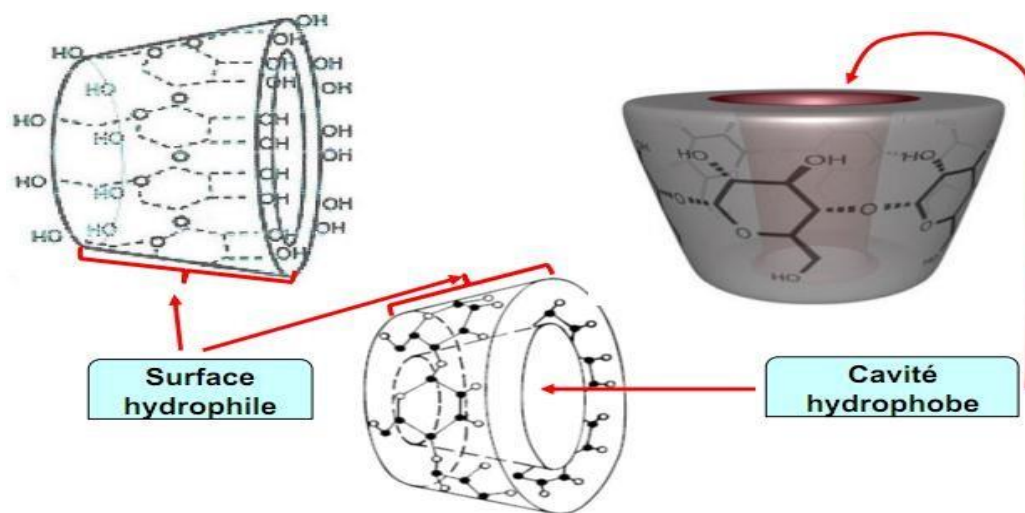
La forme tronconique (**Figure II.2**) des cyclodextrines a pu être déterminée, ainsi que le réseau de liaisons hydrogène inter glucosidiques des hydroxyles primaires et des hydroxyles secondaires.



**Figure II.2:** Structure simplifiée montante la forme tronconique [18,19].

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 II.3).



**Figure II.3:** Le cône tronqué de la cyclodextrine (partie hydrophobe et hydrophile) [18,19].

## Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire

Les principales caractéristiques structurales de l' $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrine sont rapporté dans le tableau ci-dessous (**Tableau II.1**).

**Tableau II.1:** Propriétés structurales des cyclodextrines natives [18,19].

Propriétés	$\alpha$ -CD	$\beta$ - CD	$\gamma$ -CD
Formule brute	C36H60O30	C42H70O35	C48H80O40
Masse molaire anhydre g.mol <sup>-1</sup> à 25°C	972	1135	1297
Nombre de glucoses	6	7	8
Diamètre intérieur la cavité(Å)	4.9±0.3	6.2±0.3	7.9±0.3
Diamètre extérieur de la cavité (Å)	12.5±0.4	13.8±0.4	15.5±0.4
Hauteur	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
Volume de la cavité (nm <sup>3</sup> )	0.174	0.262	0.472

### II.2.1.3. Propriétés physico-chimiques des cyclodextrines

#### II.2.1.3.1. Détection

Les cyclodextrines sont difficiles à détecter et à analyser à pH inférieur à 12. Une méthode ancienne consiste à observer les cristaux iodés formés par l' $\alpha$ -cyclodextrine. Depuis lors, plusieurs méthodes ont été développées pour détecter et analyser les cyclodextrines, permettant la détection des  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -cyclodextrines. Ces méthodes sont essentielles en raison de l'utilisation des cyclodextrines dans divers domaines tels que la pharmacie et l'industrie alimentaire [20,21].

#### II.2.1.3.2. Solubilité

Les cyclodextrines sont des composés cycliques constitués de plusieurs unités de glucose liées entre elles. La  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) est la plus rigide et présente une solubilité plus faible en raison de la présence d'une ceinture complète de liaisons hydrogène. L' $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ -CD) est moins rigide et plus soluble dans l'eau, tandis que la  $\gamma$ -cyclodextrine ( $\gamma$ -CD) est très flexible et hautement soluble. Les différences de solubilité entre les cyclodextrines sont dues à leur flexibilité et à la disposition des liaisons hydrogène dans leur structure [22].

**Tableau II.2:** Propriétés des cyclodextrines [23].

Propriétés	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Solubilité aqueous g. L <sup>-1</sup> à 25°C	145	18.5	<b>232</b>
pKa à 25°C	12.33	12.2	<b>12.08</b>
Hydratation (CD, n H <sub>2</sub> O)	n=6à7	n =10à12	<b>n =7à13</b>
$\Delta H^\circ$ (ionisation), (kcal. mol <sup>-1</sup> )	8.36	9.98	<b>11.22</b>
$\Delta S^\circ$ (ionisation), (kcal. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	-13.8	-11.7	<b>-14.7</b>
$\Delta H^\circ$ (solution), (kcal. Mol <sup>-1</sup> )	7.67	8.31	<b>7.73</b>
Propriétés	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
$\Delta S^\circ$ (solution), (kcal. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	<b>13.8</b>	<b>11.7</b>	<b>14.7</b>

### II.2.1.3.3. Toxicité :

En général les cyclodextrines sont considérées comme relativement peu toxique par administration par voie orale. Ces molécules ne diffusent quasiment pas au travers des membranes biologiques et ne sont pas absorbées lors du transit intestinal. Par contre, elles se révèlent toxiques ( $\alpha$ -,  $\beta$ -CD) par injections intraveineuses ou intramusculaires. En effet, l'administration parentérale de ces CDs présente des effets secondaires hémolytiques liés à la chélation du cholestérol et des acides biliaires et une néphrotoxicité [24,25].

### II.2.1.3.4. 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.

## Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire

---

---

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.

### II.2.1.4.1. 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 [26]. Les CD sont également utilisées dans le traitement de l'eau afin d'éliminer les agents contaminant [27].

Les eaux usagées contenant des composés aromatiques inacceptables tels que le phénol; le para-chlorophénol et le benzène; peuvent être éliminées par traitement avec la  $\beta$ -CD. Un rôle important des CDS dans la protection de l'environnement est son utilisation dans la formation d'insecticide [28].

### II.2.1.4.2. Domaine agroalimentaire et alimentaire :

La  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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[29,30].

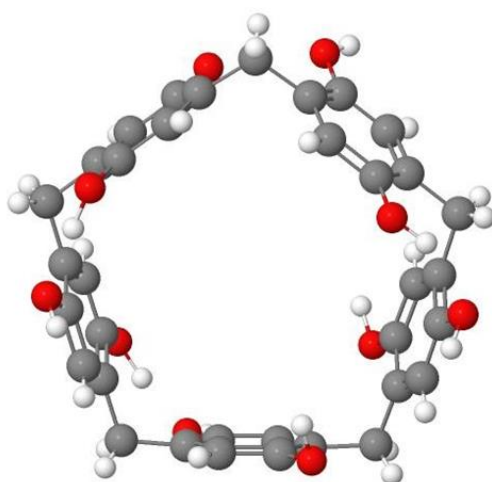
### II.2.1.4.3. Domaine pharmacologie :

Dans les années 1950, 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 [31,32].

### II.2.2. Les Pillararènes

Les pillararènes appartiennent à une famille de composés macrocycliques récemment synthétisés dont la structure ressemble à celle des calixarènes et des cucurbituriles. En 2008, Ogoshi obtient le premier pillararène (1,4-diméthoxypillar[5]arène) par la transformation catalysée du 1,4-diméthoxybenzène avec du paraformaldéhyde par un acide de Lewis. Les pillararènes se composent d'unités hydroquinones reliées entre elles en position para via des ponts méthylène[11]. Ces composés sont nommés selon le nombre d'unités hydroquinones [n] qu'ils contiennent (P[n] en notation abrégée). Ainsi, le premier pillararène synthétisé est le 1,4-diméthoxypillar[5]arène qui comporte cinq unités hydroquinones. La synthèse facile, la fonctionnalisation aisée et les propriétés physiques d'inclusion hôte-invité des pillararènes les rendent compétitifs en tant que molécules hôtes par rapport aux autres macrocycles avec des applications dans différents domaines, notamment dans les domaines de la détection chimique et la médecine.



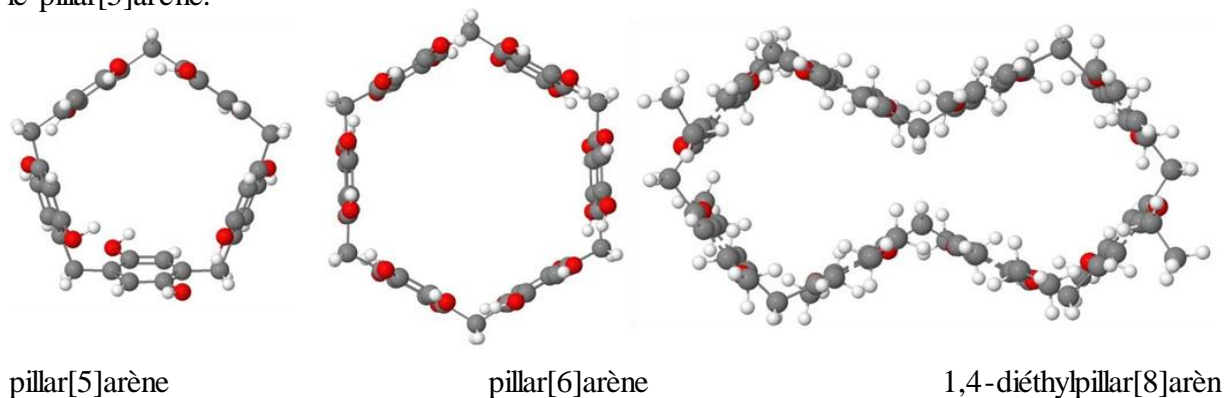
**Figure II.4:** Structure moléculaire du pillar[5]arène (code couleur : oxygène (rouge), carbone (gris), hydrogène (blanc))

#### II.2.2.1. Les propriétés structurales des pillararènes

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  $\pi$ , ce qui leur confère une forte affinité envers les molécules neutres et cationiques grâce aux interactions cation- $\pi$  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 et le pillar[7]arène ayant des dimensions respectives de 4,7 Å, 6,7 Å et 8,7 Å. Les pillararènes avec

## Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire

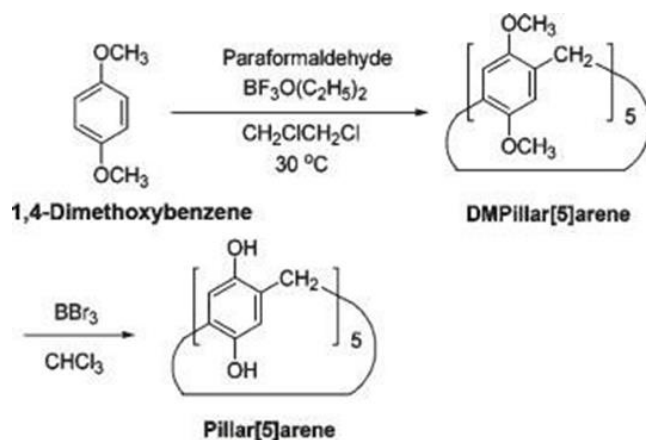
plus de 7 unités hydroquinones possèdent deux pseudo-cavités. Les structures expérimentales montrent que le pillar[5]arène a une géométrie pentagonale et le pillar[6]arène une géométrie hexagonale, avec un angle entre les liaisons carbone-carbone pontantes proche de  $109^\circ$  pour le pillar[5]arène. Les pillar[5]arènes sont également chiraux en raison de la position de substitution des groupements alcoxy, ce qui donne huit stéréoisomères conformationnels pour le pillar[5]arène.



**Figure II.5 :** Structures moléculaires expérimentales des macrocycles pillar[5]arène, pillar[6]arène et 1,4-diéthylpillar[8]arène.

### II.2.2.2 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  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [33]. Dans l'étape suivante, la déprotection des groupes méthoxy par le tribromure de bore permet d'aboutir finalement au pillar[5]arèneperhydroxylé [34,35]. La réaction de cyclisation est effectuée en trois minutes.



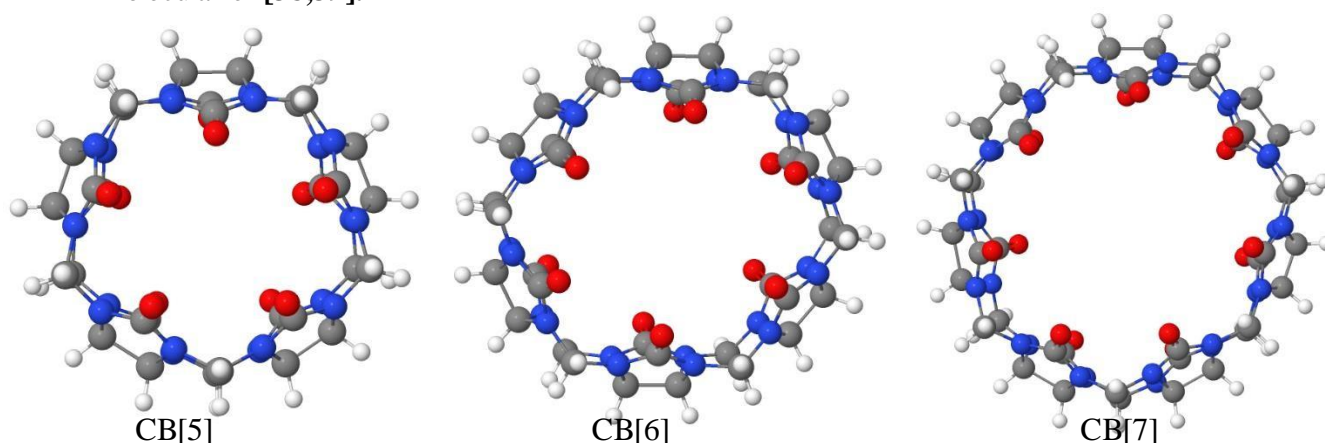
**Figure II.6:** Synthèse du pillar[5]arène [36].

### II.2.2.3. Les applications des Pillararènes

Grâce à leur synthèse facile à partir de réactifs disponibles, leur fonctionnalisation simple et leur rendement élevé (71%)[37], 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.

### II.2.3. 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 CB[5], CB[6] et CB[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 [38,39].



**Figure II.7:** structures moléculaires tridimensionnelles des cucurbituriles CB[5], CB[6] et CB[7].

### II.3. Mécanisme de formation de complexe d'inclusion

#### II.3.1. Formation du complexe d'inclusion P-xylène / CD

La cavité apolaire de la CD est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorables (interactions polaire – apolaire). Ces molécules d'eau pourront donc être facilement substituées par une “molécule invitée” appropriée, moins polaire que l'eau (Figure II.8).

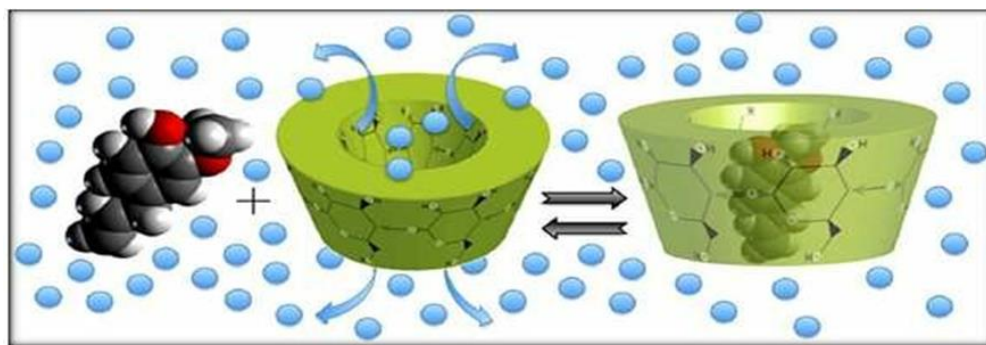


Figure II.8: Représentation schématisée du modèle conventionnel pour la formation d'un complexe d'inclusion [40].

Aucun lien covalent n'est formé ou rompu durant la complexation. La principale force provoquant la formation des complexes est la stabilisation énergétique du système par le remplacement dans la cavité, des molécules d'eau à haute enthalpie par des molécules hydrophobes qui créent des associations apolaires-apolaires

Les molécules complexées sont rapidement en équilibre thermodynamique avec les molécules de CD et d'invité (I) libres en solution, selon le processus réversible suivant :



Ce processus peut être quantifié par une constante d'équilibre appelée constante de Stabilité  $K_s$ ,  $K_c$ , ou  $K_{m:n}$

$$K_{m:n} = \frac{[CD_m \cdot I_n]}{[CD]^m [I]^n} \dots\dots\dots(II.2)$$

Où  $[CD : I]$ ,  $[CD]$  et  $[I]$  sont les concentrations du complexe, de la CD et du soluté respectivement.

La formation d'un complexe d'inclusion entre une CD et une molécule invitée confère à ce complexe des propriétés physico-chimiques et biologiques différentes de celles de la CD et de la molécule incluse prises séparément [41].

### II.3.2. Formation du complexe d'inclusion xylène et pillar

Le complexe d'inclusion xylène-pillar est une structure supramoléculaire dans laquelle les molécules de xylène sont capturées à l'intérieur d'une cavité formée par des unités de pillar. Ce processus implique la formation de liaisons non covalentes, telles que les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals, pour stabiliser le complexe. Les complexes d'inclusion xylène-pillar peuvent présenter des propriétés sélectives et peuvent être utilisés dans des applications de séparation, de purification, de catalyse ou de support pour des réactions chimiques.

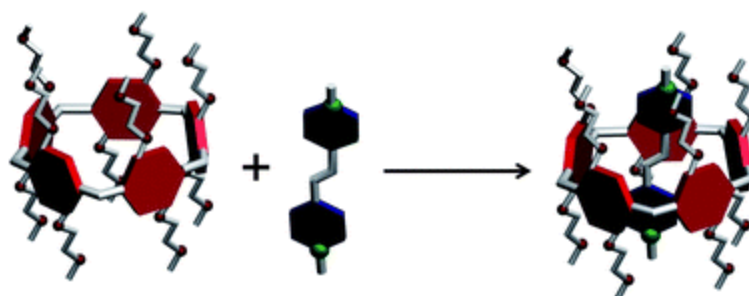
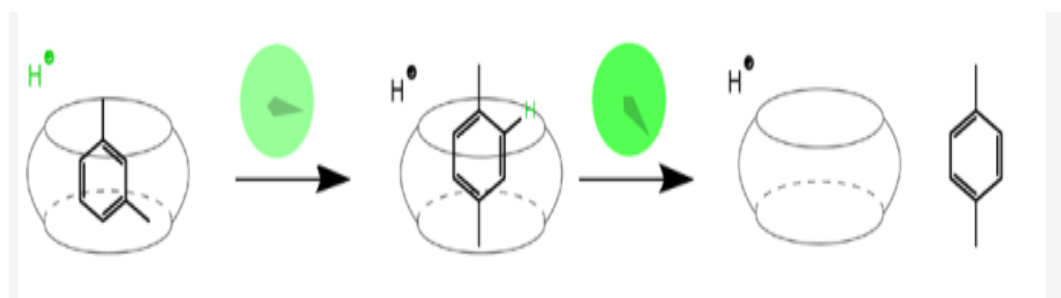


Figure II.9: Représentation schématique du modèle conventionnel pour la formation d'un complexe d'inclusion [42].

### II.3.3. Formation du complexe d'inclusion xylène et cucurbiturile

Le complexe d'inclusion entre le xylène et cucurbiturile est formé lorsque des molécules de xylène sont piégées à l'intérieur d'une structure appelée cucurbit[n]uril. Les cucurbiturils sont des macrocycles creux constitués de motifs de glycoluril reliés par des groupes méthylène. Les interactions non covalentes entre les cucurbiturils et le xylène permettent la formation du complexe. Ce complexe présente des propriétés intéressantes, notamment sa solubilité dans l'eau, ce qui diffère des propriétés du xylène seul. Les complexes d'inclusion hôte-invité, tels que le complexe xylène-cucurbiturile, sont étudiés pour leurs applications potentielles dans divers domaines tels que la catalyse, la séparation de molécules et la détection de substances chimiques.



**Figure II.10:** Formation du complexe d'inclusion xylène et cucurbiturile [43]

### II.3.4. Facteurs influençant la formation des complexes d'inclusion

La complexation est un phénomène étudié dans la littérature scientifique, qui implique la formation de complexes entre une molécule hôte et une molécule invitée. Les forces principales à l'œuvre dans ce processus sont les interactions de van der Waals, les forces électrostatiques, l'effet hydrophobe et les liaisons hydrogène. La formation et la stabilité des complexes dépendent de plusieurs facteurs, tels que la taille de la molécule hôte et de la molécule invitée, la nature de la molécule hôte (native ou modifiée), la polarité et la nature de la molécule invitée (y compris les substituants présents), ainsi que le pH et la température. Comprendre ces paramètres est essentiel pour la conception et l'optimisation de systèmes de complexation dans divers domaines scientifiques.[44]

### II.3.5. Interactions intervenant dans les systèmes hôte-invité

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 revêt 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 [45] sont énumérées ci-dessous.

#### II.3.5.1 Les liaisons hydrogène:

Les liaisons hydrogène s'établissent généralement dans les structures supramoléculaires leur conférant ainsi une stabilité supplémentaire. La liaison hydrogène se définit comme une interaction intra- ou intermoléculaire entre un groupement donneur porteur d'un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (F, O, Cl, N) accepteur de proton, elle est notée (D-H...A). Les énergies mises en jeu dans les liaisons hydrogène varient de quelques kilocalories par mole à plus de 40 kcal/mol et peuvent être classées en faibles, modérées ou fortes selon

## Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire

---

---

l'intensité de l'interaction électrostatique entre la paire libre de l'atome électronégatif et l'atome d'hydrogène et les valeurs des paramètres géométriques (angle et distance) [46].

### II.3.5.2. Les interactions de van der Waals:

Les forces de van der Waals sont des interactions électrostatiques faibles qui existent entre les molécules, les atomes ou les ions. Elles se décomposent en trois types principaux : les forces de Keesom entre deux dipôles permanents, les forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit, et les forces de dispersion de London entre deux dipôles induits. Ces forces sont attractives et décroissent rapidement avec la distance. Elles sont importantes dans de nombreux phénomènes chimiques et physiques tels que la cohésion des liquides et les interactions moléculaires dans les solides.

### II.3.5.3. Les interactions $\pi$ :

Cette catégorie regroupe les interactions cation -  $\pi$ , anion -  $\pi$ ,  $\pi$  -  $\pi$  et C-H -  $\pi$ . L'interaction cation- $\pi$  résulte de l'interaction électrostatique stabilisante entre un cation et un cycle aromatique adjacent [47], leurs énergies sont relativement fortes et peuvent atteindre plusieurs dizaines de kilocalories par mole.

L'existence des interactions anion -  $\pi$  a été démontrée récemment, ces interactions se manifestent lorsqu'un anion se trouve au sommet d'un système  $\pi$  pauvre en électrons (hexafluorobenzène).

L'interaction  $\pi$  -  $\pi$  provient de l'empilement des systèmes  $\pi$ -délocalisés (orbitales  $\pi$ )

L'interaction CH $\cdots$   $\pi$  joue un rôle très important en chimie organique et en biologie, son énergie d'interaction varie de 0.5 à quelques kilocalorie par mole.

### II.3.5.4. Les interactions ioniques

Les interactions ioniques, qu'elles soient ion-ion ou ion-dipôle, sont des forces électrostatiques essentielles dans les systèmes macromoléculaires, notamment les protéines. Les interactions ion-ion se produisent entre des ions de charges opposées, tandis que les interactions ion-dipôle se forment entre un ion et la charge partielle d'une molécule polaire. Ces interactions contribuent à la stabilité des protéines en maintenant leur structure tridimensionnelle. Elles sont impliquées dans la formation de liaisons, la stabilisation des structures secondaires et la fixation des ligands. Les interactions ioniques agissent en combinaison avec d'autres forces, telles que les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes, pour déterminer les propriétés des protéines [48].

### II.4.Modélisation moléculaire

Dans ce partie, nous allons présenter les fondements théoriques des calculs de chimie quantique que nous avons utilisés au cours de notre travail

#### II.4.1. L'équation et principe de résolution

##### II.4.1.1.Equation de Schrödinger :

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [49] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \mathbf{E}\Psi \dots\dots\dots (\text{II. 3})$$

Où

$\mathbf{H}$  est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système.

$\Psi$  est la fonction d'onde du système.

$\mathbf{E}$  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 spectres de vibrations, 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 approximation [50].

##### II.4.1.2.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  $\Psi$ . 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 [51].

En d'autres termes, pour une conformation  $\mathbf{R}$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $\varepsilon(\mathbf{R})$  à l'énergie totale  $\mathbf{E}$  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 :

$$\Psi(r, R) = \Psi(r) \cdot \Psi(R) \dots \dots \dots \text{(II .4)}$$

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

### II.4.1.3.L'approximation d'Orbitales Moléculaires :

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [52], 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. La fonction  $\Phi$  est ce que l'on appelle une spin-orbitale .pour un système à  $2n$  électrons la fonction d'onde poly électronique  $\Psi$  la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_{2n}(2n) \dots \dots \dots \text{(II .5)}$$

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 [53].

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [54] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \dots \dots \dots \text{(II.6)}$$

### II.4.1.4.L'approximation LCAO :

L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut être résolue de façon rigoureuse dans un cas moléculaire simple: celui de l'ion moléculaire  $H_2^+$  [55]. L'exposé de ces solutions exactes présente peu d'intérêt dans la mesure où ni ces solutions, ni leurs modes de construction ne sont généralisables à des systèmes plus complexes. Toute approche théorique dans laquelle on exprime les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques est désignée par la méthode LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) et constitue l'approche la plus couramment utilisée dans les calculs de chimie



### II.5.2. Méthodes semi-empiriques :

Les méthodes semi empiriques reprennent le principe des méthodes *ab initio*. Toutefois, contrairement à ces dernières qui ne nécessitent aucun paramètre expérimental, mais seulement les lois fondamentales de la mécanique quantique, les méthodes semi empiriques utilisent des paramètres ajustés avec des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. En ne prenant en compte que les électrons de la couche de valence ou en négligeant certaines intégrales, elles nécessitent des temps de calcul plus courts et permettent d'accéder à des systèmes de taille plus importante [59].

Parmi les méthodes semi empiriques existantes, nous pouvons citer :

**Méthode CNDO** : (Complete Neglect of Differential Overlap) [60,61] 1ère méthode semi empirique, elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965. Méthode présentant certains défauts entre autres : elle ne tient compte de la règle de Hund.

**Méthode INDO** : (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [62,63] Proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. Elle permet de distinguer entre les états singlets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.

**Méthode MINDO/3** : (Modified Intermediate Neglect of 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-Powell). 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 [64].

**Méthode MNDO** : (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977 [65-66]. Méthodes basée sur l'approximation

**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. [67].

**Méthode AM1** : Afin de corriger le problème de la représentation des liaisons hydrogènes, Dewar et al ont développé, en 1985, la méthode AM1 (Austin Model 1) [68]. Pour cela, des fonctions

**Méthode PM3** : (nommée Parametrized Model 3) [69] Proposée par Stewart en 1989. Présente beaucoup de points en commun avec AM1, D'ailleurs il existe toujours un débat concernant les mérites relatifs de paramétrisation de chacune d'elles.

## Chapitre II: La chimie supramoléculaire et la modélisation moléculaire

---

---

**Méthode PM6 :** (paramétrique Methode 6) la plus récente proposée par James J.P. Stewart en 2007[70]. 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.

**Méthode de deuxième génération PM6-DH2 :** qui consiste à la détermination des paramètres de liaisons hydrogène pour différents types d'atomes (donneurs ou accepteurs) dans diverses conformations. Pour cette méthode, il y a une erreur dans le gradient de l'énergie en ce qui concerne la géométrie. Il est donc préconisé d'optimiser les géométries avec PM6 et de faire des calculs d'énergie avec PM6-DH2 [71].

**Méthode PM7 :** qui possède de nouvelles paramétrisation qui donnent des résultats plus précis pour l'étude des éléments du groupe principal et des métaux de transition. de nouvelles fonctions de dispersion et de nouveaux termes pour les liaisons hydrogène y sont intégrés. C'est cette méthode que nous avons utilisé dans notre travail Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension, car elle réduit grandement le nombre d'intégrales calculées [72].

### II.6. Conclusion

La chimie supramoléculaire est une branche de la chimie qui étudie les interactions entre les molécules pour former des structures plus grandes et complexes. Elle se concentre sur les interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals. Ces assemblages supramoléculaires présentent des propriétés remarquables et ont des applications dans divers domaines, tels que la médecine, la nanotechnologie et la chimie des matériaux. La chimie supramoléculaire permet de concevoir de nouveaux matériaux et d'explorer de nouvelles applications en exploitant les interactions moléculaires.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction

Notre travail est focalisé sur une catégorie bien spécifique de produits pétrochimiques, qui sont les produits aromatiques polycycliques (BTEX). Ces produits présentent un risque industriel, comme l'incendie, puisqu'ils sont inflammables. Ils posent également des risques pour l'environnement, car ce sont des produits cycliques qui ne se dégradent pas facilement, ce qui représente un risque pour l'écosystème, y compris l'air, l'eau, le sol et même la santé humaine.

Notre travail consiste à maîtriser les risques du para-xylène utilisé au niveau de l'unité 400 de la raffinerie RA1K de la wilaya de Skikda.

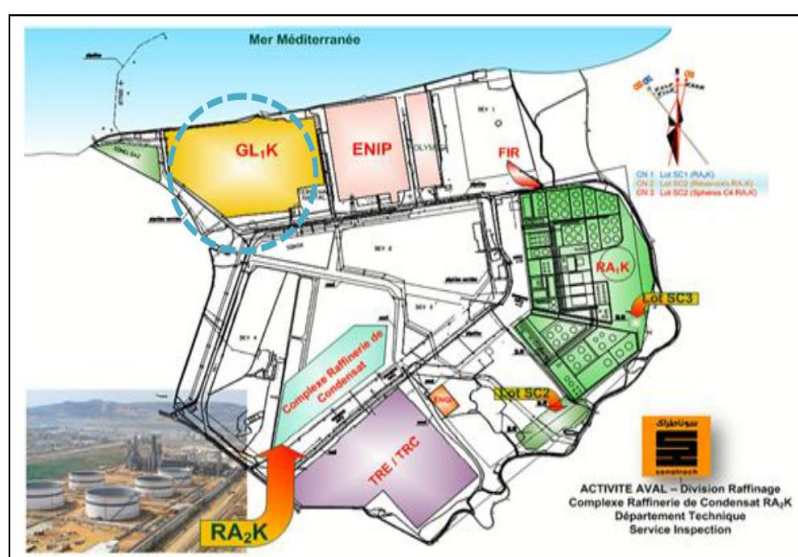
Pour parvenir à cet objectif, notre travail est réparti comme suit :

**Premièrement** : la modélisation moléculaire de l'inclusion du para-xylène avec la  $\beta$ -CD, les cucurbiturils et les pillararènes .

**Deuxièmement** : comparaison et détection du complexe le plus stable.

### III.2. Les produits aromatiques utilisés dans la région de Skikda (raffinerie RA1K)

Les produits aromatiques (BTEX) présentent des risques potentiels pour la wilaya de Skikda. Ces risques comprennent des problèmes de santé liés à l'exposition à des substances chimiques dangereuses, des risques d'incendie et d'explosion, ainsi que la pollution de l'air et de l'eau. Les travailleurs de l'industrie (raffinerie RA1K **Figure III.1**) sont particulièrement exposés à ces risques. De plus, l'emballage inapproprié et l'élimination incorrecte de ces produits peuvent causer une pollution environnementale.



**Figure III.1:** Situation géographique du complexe RA1K Skikda.

### III.3. Complexation du P-xylène par les macrocycle

Des résultats expérimentaux mettent en évidence un protocole novateur, facile et respectueux de l'environnement pour la reconnaissance des xylènes, en utilisant des cyclodextrines, des pillararènes et des cucurbituriles par le biais de l'auto-assemblage cristallin hôte-invité [73-74].

À notre connaissance, la complexation de ces macrocycles avec le P-xylène n'a pas encore été étudiée théoriquement. Nous proposons donc d'envisager une étude théorique des complexes P-xylène/ $\beta$ -CD, P-xylène/CB[6] et P-xylène/P[5], en utilisant les méthodes de calculs computationnels spécifiquement pour déterminer leur structure géométrique optimale et la nature des interactions intermoléculaires entre les molécules hôtes et invitées. Ces méthodes sont également utilisées pour décrire les changements subis par le P-xylène suite à la complexation, afin éliminer le P-xylène de manière durable.

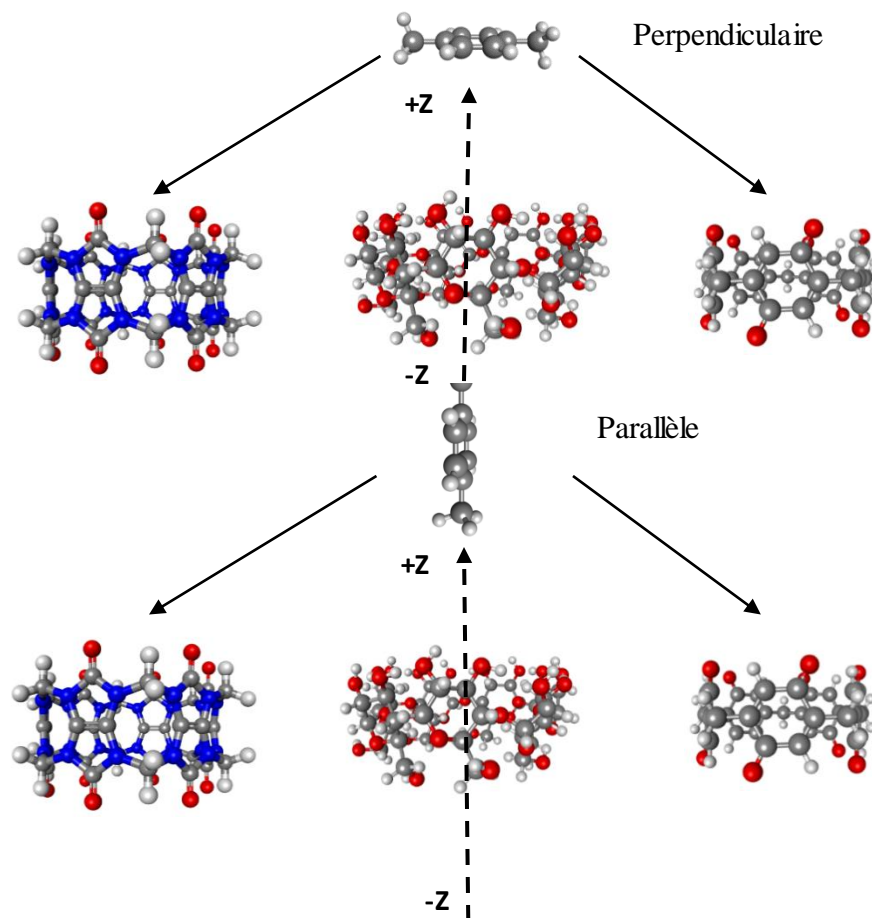
### III.4. Procédure de l'inclusion

La première étape consiste à choisir les modes d'introduction de la molécule invitée à l'intérieur de l'hôte. Plusieurs facteurs influencent ce choix, tels que la symétrie de la molécule invitée, sa taille, la présence de cycles hydrophobes et de groupements polaires. Pour la bêta-cyclodextrine non symétrique, nous avons sélectionné deux orientations, A et B, et pour chaque orientation, nous avons introduit l'invité de manière parallèle et perpendiculaire, comme illustré dans la **figure II.4**. En ce qui concerne le pillar et la cucurbit[6]urile, qui sont des composés symétriques, une seule orientation a été choisie, avec l'entrée du p-xylène de manière parallèle et perpendiculaire.

Deuxièmement, les structures de la  $\beta$ -CD, pillar [5] arène (P[5]), cucurbit 6 (CB[6]) sont placée au centre référentiel XYZ, de tel sorte que la cavité soit situé à l'origine du référentiel.

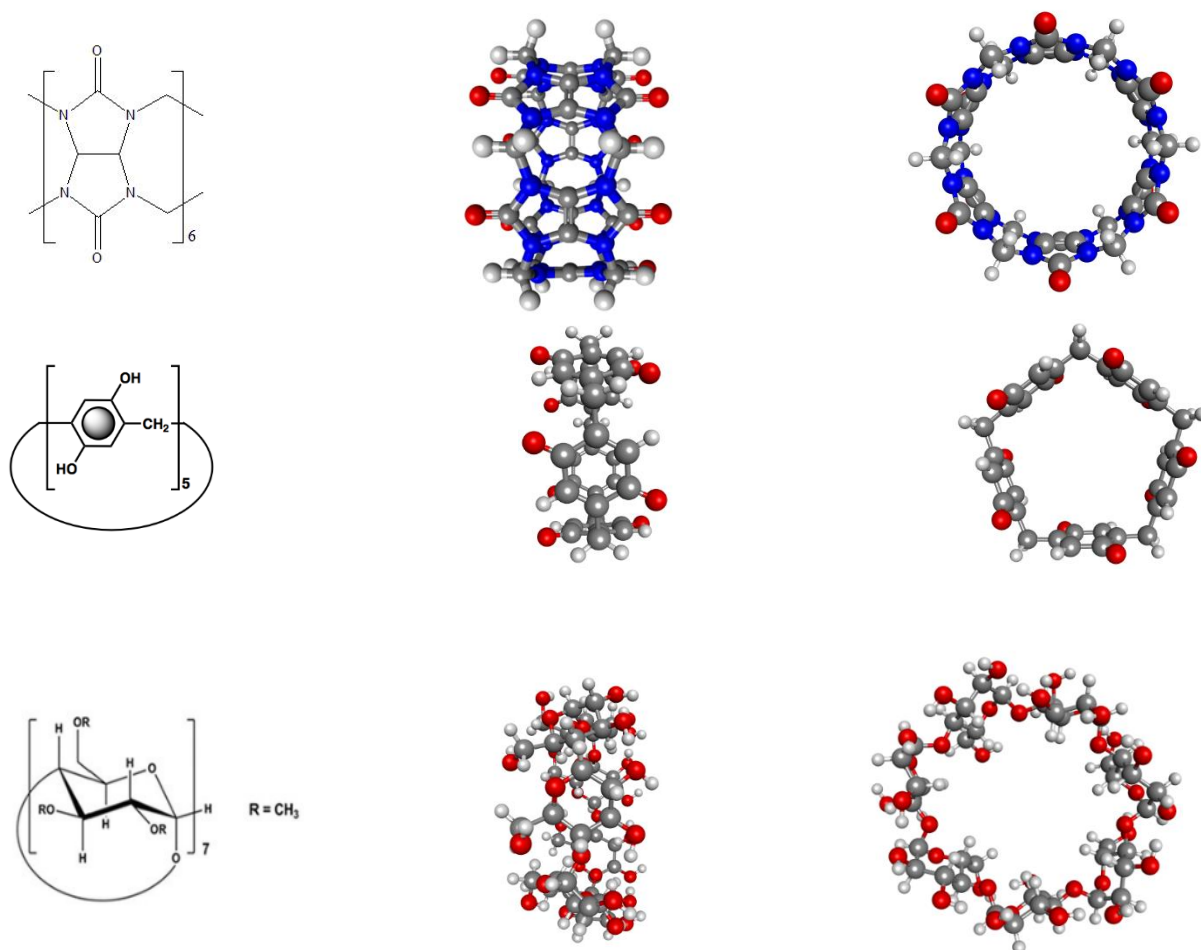
Dans la troisième étape, la molécule invitée est placée selon l'axe OZ et le centre de cycle de P-xylène est choisi pour servir comme une référence de déplacement. Ensuite, le P-xylène est déplacé, par un pas de 1Å, selon l'axe OZ, vers le point 8Å, en traversant les cavités de la  $\beta$ -CD, P[5], et CB[6]. Le procédé d'inclusion est exécuté en maintenant fixe les coordonnées de la hote et en déplaçant l'invitée [75].

Après localisation du minimum dans la translation, la molécule invitée est tournée autour de l'axe OZ avec des angles de 20° jusqu'à 360° et cela dans le but pour mieux explorer la surface d'énergie potentielle. À chaque mouvement, déplacement ou rotation, le système est optimisé sans aucune contrainte en utilisant la méthode semi empirique PM7. Une fois tous les minimums locaux déterminés (à chaque point) il sera, donc, possible de localiser le minimum absolu [76].



**Figure III.2:** L'inclusion du p-xylène dans les cavités Q [6],  $\beta$ -CD et p[5].

Dans notre cas d'étude on a fait une étude comparative de l'inclusion du p-xylène avec les trois hôtes :  $\beta$ -CD, pillar[5] arène et cucurbiturine 6 (**Figure III.2**) [77].



**Figure III.3:** Vu en face et de côté ainsi que l'unité constituant les hôtes Q[6], p[5] et  $\beta$ -CD.

### III.5. Méthode de calcul

Notre travail était réalisé à l'aide de trois logiciels qui sont : MOPAC [78], Chem office 3D Ultra [79] ; Hyperchem [80].

1. MOPAC (Molecular Orbital PACKage) : MOPAC est un logiciel permettant d'effectuer des calculs quantiques sur des systèmes moléculaires. Il est couramment utilisé en chimie computationnelle pour étudier la structure électronique, l'énergie et les propriétés des molécules. MOPAC utilise des méthodes semi-empiriques, telles que les modèles AM1, PM3 et PM7, pour approximer les calculs quantiques. Ces méthodes permettent des calculs relativement rapides et efficaces par rapport aux méthodes ab initio plus rigoureuses. MOPAC peut fournir des informations sur la géométrie moléculaire, les fréquences de vibration, les voies de réaction et d'autres propriétés moléculaires.
2. HyperChem : HyperChem est une suite logicielle de modélisation moléculaire qui offre des outils pour étudier et simuler des systèmes moléculaires. Il propose une large gamme de fonctionnalités en chimie computationnelle, notamment la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, la chimie quantique et la spectroscopie.

HyperChem permet aux utilisateurs de visualiser et de manipuler des structures moléculaires, d'effectuer une minimisation d'énergie, des simulations de dynamique moléculaire et des calculs chimiques quantiques à l'aide de différentes méthodes. Il est largement utilisé dans les domaines de la découverte de médicaments, des sciences des matériaux et de la recherche chimique.

3. ChemOffice Ultra : ChemOffice Ultra est une suite complète d'outils logiciels conçus pour les chimistes et les chercheurs travaillant dans le domaine des sciences chimiques. Elle regroupe diverses applications et modules qui facilitent la modélisation moléculaire, le dessin chimique, l'analyse des données et la documentation. ChemOffice Ultra comprend des programmes tels que ChemDraw pour le dessin de structures chimiques, Chem3D pour la visualisation moléculaire en 3D, ChemFinder pour la gestion et la recherche de composés, et ChemScript pour la création de scripts personnalisés. Bien que ChemOffice Ultra offre une gamme de fonctionnalités pour la recherche chimique, il ne se concentre pas spécifiquement sur les calculs chimiques quantiques comme MOPAC ou HyperChem.

### III.6. Analyse des résultats

On rappelle que l'énergie de complexation est obtenue à partir de l'équation (III.1)

$$E_{\text{complexation}} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{hôte}} + E_{\text{Invitée}}) \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

$E_{\text{Hôte}}$  : L'énergie de macrocycle avant la complexation.

$E_{\text{Invitée}}$  : L'énergie de la molécule invitée avant la complexation

$E_{\text{Complexe}}$  : L'énergie du complexe

Pour les complexes les plus stables, les paramètres physiques tels que le potentiel chimiques électroniques ( $\mu$ ), hardness ( $\eta$ ) sont déterminés selon les formules ci dessous [81, 82]

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

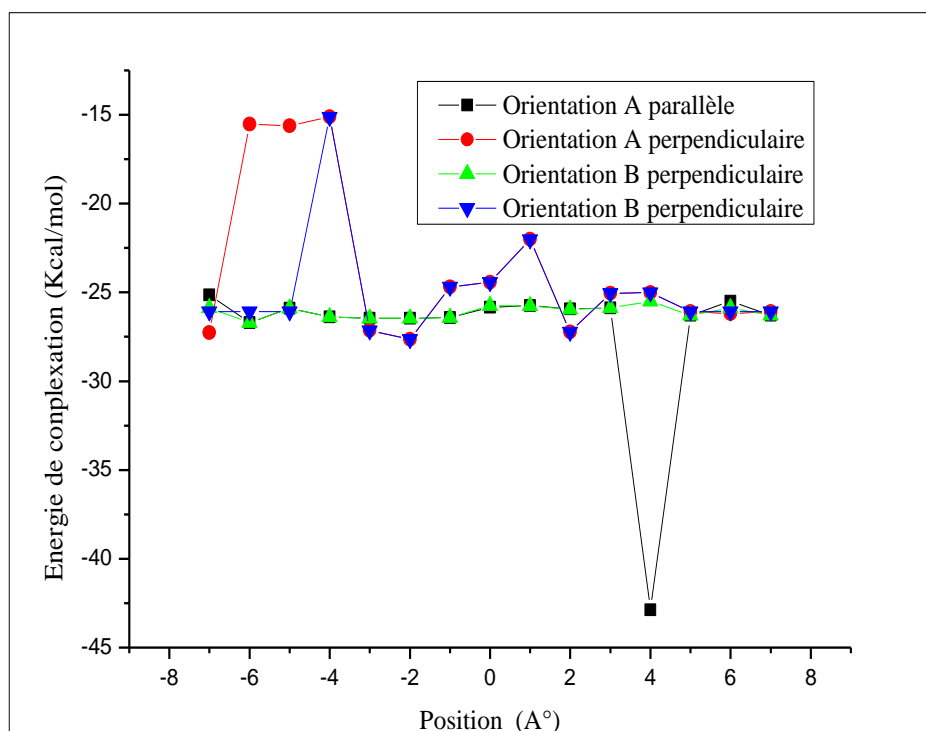
$$\omega = \mu^2 / 2\eta \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

### III.7. L'inclusion du P-xylène avec la Beta cyclodextrines

#### III.7.1. Recherche du minimum d'énergie

La recherche préliminaire du minimum global a été réalisée par la méthode semi empirique PM7 car un grand nombre d'études théoriques sur les complexes d'inclusions ont été réalisés avec cette approche qui s'est avérée adéquate pour le traitement des macromolécules. La courbe suivante représente l'énergie de complexation de l'inclusion du P-xylène avec la  $\beta$ -CD

(figure III.4).

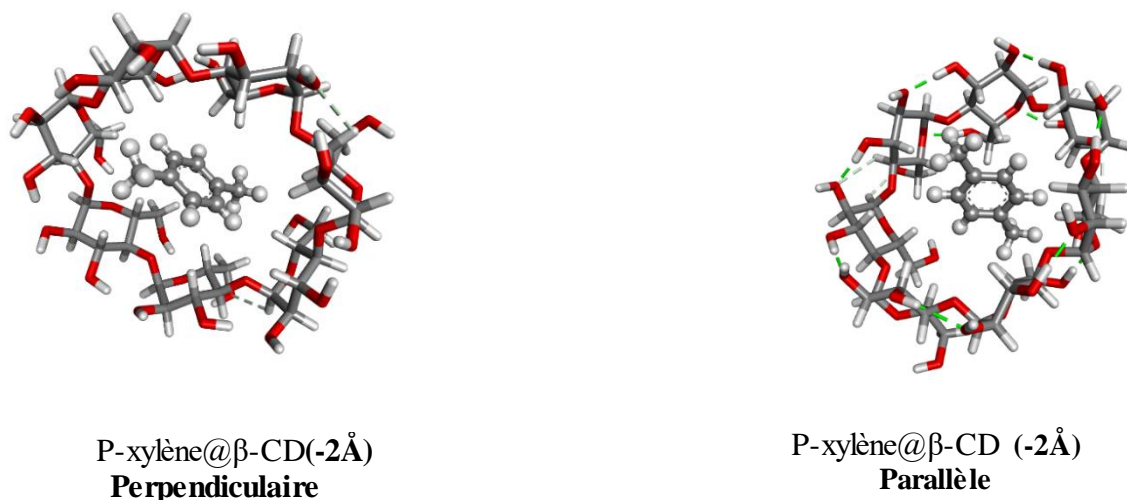


**Figure III.4:** Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène /  $\beta$ -CD à différentes positions pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.

D'après la courbe de l'énergie de complexation, on constate que les valeurs énergétiques sont toutes négatives, ce qui prouve que les complexes d'inclusion formés, dans les deux modèles, sont thermodynamiquement stables.

Pour le modèle A le minimum est localisé au point  $Z = -4\text{Å}$ , position pour laquelle la molécule P-xylène est totalement encapsulée dans la cavité de la  $\beta$ -CD ( $E = -42.88$  kcal/mol). Aussi la stabilité du complexe a été aussi observée pour la position  $Z = -2\text{Å}$  ( $E = -26.45$  kcal/mol).

Pour l'orientation B, le minimum est localisé à la distance  $Z = -2\text{Å}$ , pour les deux positions parallèle et perpendiculaire  $Z = -2\text{Å}$  avec les énergies de complexation respectives :  $-26,458$  kcal/mol et  $-27,65$  kcal/mol. les géométries plus stables sont schématisées sur la **figure III.5**



**Figure III.5:** Structures géométriques optimisées par la méthode PM7 des complexes p-xylène@β-CD,

### III.7.2. L'énergie de complexation et l'analyse des orbitales frontière HOMO-LUMO

Les résultats obtenus selon la méthode PM7, sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

**Tableau III.1 :** Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes P-xylène/β -CD.

PM7	P-xylène	β -CD	Modèle parallèle	Modèle perpendiculaire
E (Kcal/mol) <sup>a</sup>	4.0023	-1578.96	/	/
E <sub>Complexation</sub> (Kcal/mol)			-26.45.	-27,65.
E <sub>HOMO</sub> (eV) <sup>b</sup>	-9.118	-10.244	-9.26	-9.355
E <sub>LUMO</sub> (eV) <sup>c</sup>	0.354	0.663	0.151	0.051
ΔE (E <sub>LUMO</sub> -E <sub>HOMO</sub> ) (eV)	9,472	10,907	9,411	9,406
μ (eV) <sup>d</sup>	-4,382	-4,7905	-4,5545	-4,652
Π (eV) <sup>e</sup>	-4.736	-4,790	-4.70	-4.703
ω (eV) <sup>f</sup>	2.027	3,103	2.202	2.300
ΔN(CTE) = $\frac{\mu_{hote} - \mu_{invité}}{2(\eta_{invité} + \eta_{hote})}$			0.009	0.014

$E^a$  : l'énergie totale optimisée ;  $\Delta E = E \text{ Modèle (B)} - E \text{ Modèle (A)}$ .

b : Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

c : Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

d : Potentiel chimique électronique.

e : Dureté chimique.

f : Index d'électrophilicité globale.

Pour les énergies de complexation, elles sont égales à -26.45 kcal/mol pour le Modèle parallèle et -27.65 kcal/mol pour Modèle perpendiculaire. On constate une différence d'énergie de 1.20 kcal/mol entre les deux modèles. En général, le complexe ayant la valeur d'énergie la plus négative est considéré comme le plus favorisé (Modèle perpendiculaire).

Le gap énergétique entre l'HOMO et LUMO (EHOMO-ELUMO) est l'un des facteurs de stabilité les plus importants des espèces chimiques.

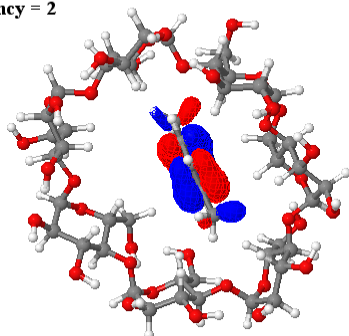
1- D'après la théorie des orbitales frontières, le transfert de charge peut avoir lieu principalement par le passage des électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du nucléophile vers la plus basse vacante (LUMO) de l'électrophile. L'écart énergétique HOMO-LUMO de chaque modèle (**tableau III.1**) suggère un changement substantiel dans la structure électronique de la molécule hôte. Le gap HOMO et LUMO est le même pour les deux configurations, ce qui signifie le même degré de stabilité et de réactivité.

Les valeurs des potentiels chimiques  $\mu$  pour les deux orientations sont négatives, ce qui montre que le processus d'inclusion est spontané dans la nature.

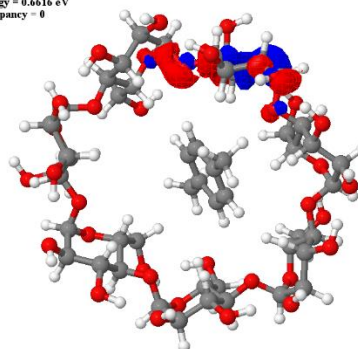
La dureté globale  $\eta$  pour les deux configurations, à savoir les orientations parallèle et perpendiculaire, est la même, ce qui explique une stabilité égale pour les deux orientations.

Dans la "**Figure III.6**", nous avons la représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe P-xylène@ $\beta$ -CD, calculées à l'aide de la méthode PM7, pour les configurations parallèle et perpendiculaire. Selon cette figure, nous avons observé que les orbitales HOMO sont principalement localisées sur le P-xylène, tandis que les orbitales LUMO se trouvent sur les macrocycles  $\beta$ -CD, ce qui confirme la flexibilité du P-xylène.

0A paral HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 9/16  
Energy = -9.3551 eV  
Occupancy = 2

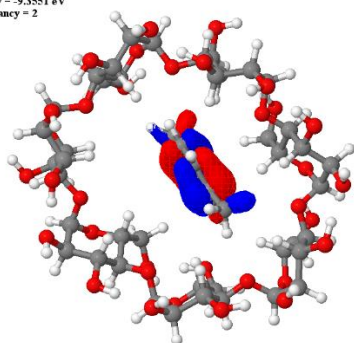


-2A para HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 12/16  
Energy = 0.6616 eV  
Occupancy = 0

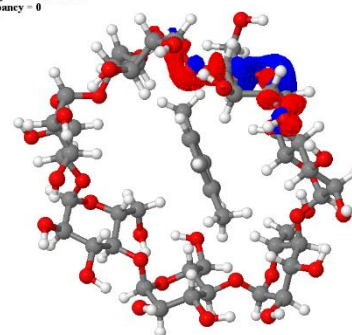


HOMO et LUMO de P-xylène@ $\beta$ -CD\_config

-2A perpo HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 9/16  
Energy = -9.3551 eV  
Occupancy = 2



-2A perpo HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 12/16  
Energy = 0.6609997 eV  
Occupancy = 0



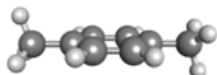
HOMO et LUMO de P-xylène@ $\beta$ -CD\_config Perpendiculaire A

**Figure.III.6.** Orbitales moléculaires frontières des complexes P-xylène@ $\beta$ -CD, calculées par la méthode PM7 configurations A (parallèle et Perpendiculaire)

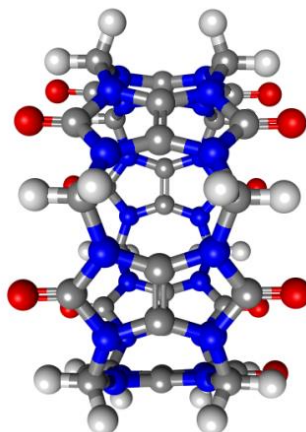
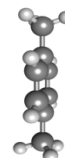
### III.8. L'inclusion du p-xylène avec le Cucurbit [6] uril

La **Figure III.7** représente l'inclusion du P-xylène dans le cucurbiturile en position parallèle et perpendiculaire.

Position parallèle



Position perpendiculaire

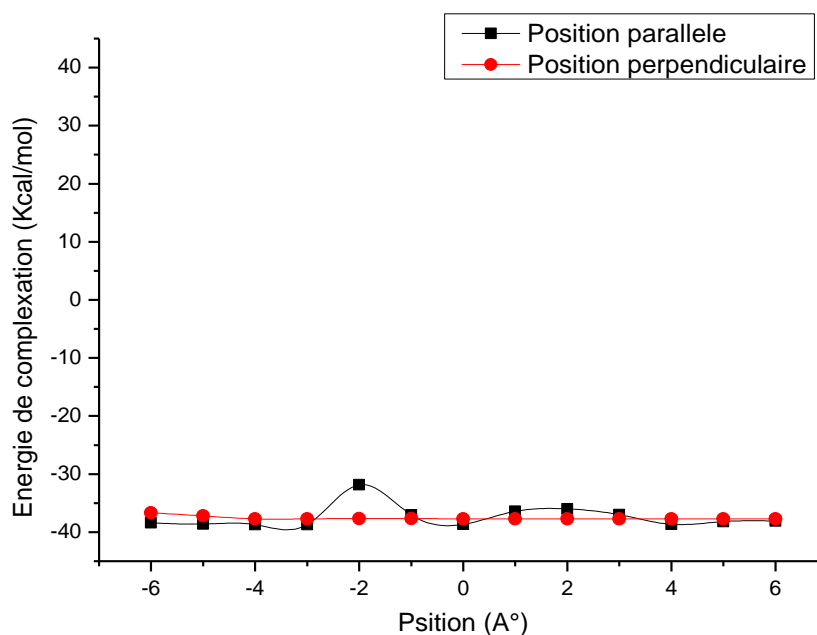


**Figure III.7** l'inclusion du P-xylène dans le cucurbiturile en position parallèle et perpendiculaire

#### III.8.1. Recherche du minimum

La recherche préliminaire du minimum global a été réalisée par la méthode semi empirique PM7 car un grand nombre d'études théoriques sur les complexes d'inclusions ont été réalisés avec cette approche qui s'est avérée adéquate pour le traitement des macromolécules.

Le processus d'inclusion est représenté par la courbe d'énergie de complexation (**figure III.8**).



**Figure III.8:** Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène/CB[6] à différentes positions pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.

Le processus d'inclusion est illustré sur la **figure III.7**. Pour position parallèle le minimum est localisé au point  $Z = -3 \text{ A}^\circ$ , position pour laquelle la molécule P-xylène est totalement encapsulée dans la cavité de la cucurbit6 ( $E = -38.697 \text{ kcal/mol}$ ).

Pour la position perpendiculaire, le minimum est localisé à la distance  $Z = -3 \text{ A}^\circ$ , l'énergie de complexation est de  $-37.7 \text{ kcal/mol}$ . On note que dans le processus d'inclusion, l'énergie de complexation est négative, ce qui nous permet d'affirmer que la complexation du p-xylène dans la cavité du cucurbituril[6] est thermodynamiquement favorable

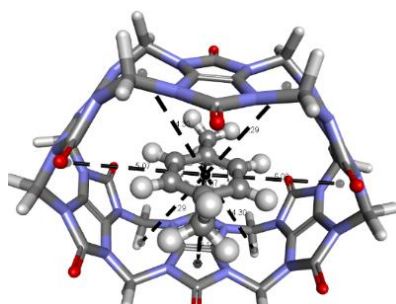
### III.8.2. L'énergies de complexation et l'analyse des orbitales frontières HOMO-LUMO

Les résultats obtenus selon la méthode pm7, sont regroupés dans le **Tableau III.2**

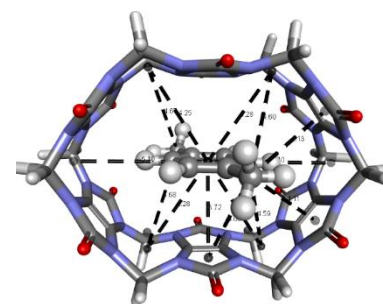
**Tableau III.2 :** Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes P-xylène / cucurbiturile.

PM7	p-Xylene	CB[6]	Modèle parallèle	Modèle perpendiculaire
$\Delta E$ (Kcal/mol)	4.00230	-49.83	/	/
E complexation (Kcal/mol)			-38.697	-37.74
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-9.118	-8.63	-8.090	-8.084
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	0.354	-1.02	-0.321	-0.325
$\Delta E (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ (eV)	-9.472	-7.61	-7.769	-7.759
Potentiel chimique $\mu$	-4.382	-4.82	-4.205	-4.204
Dureté $\eta$	-4.736	-3.80	-3.88	-3.879
Indice d'électrophilicité $\omega$	2.027	3.05	2.27	2.27
$\Delta N(\text{CTE}) = \frac{\mu_{\text{hote}} - \mu_{\text{invité}}}{2(\eta_{\text{invité}} + \eta_{\text{hote}})}$			-0.010	0.058

L'énergie de complexation sont égale à -38.697 (Kcal/mol) pour le Modèle parallèle et -37.74 (Kcal/mol) pour le Modèle perpendiculaire. On constate une différence d'énergie de complexation entre les deux orientations. En générale, le complexe ayant la valeur d'énergie la plus négative est considérée comme le plus favorisé (orientation perpendiculaire).

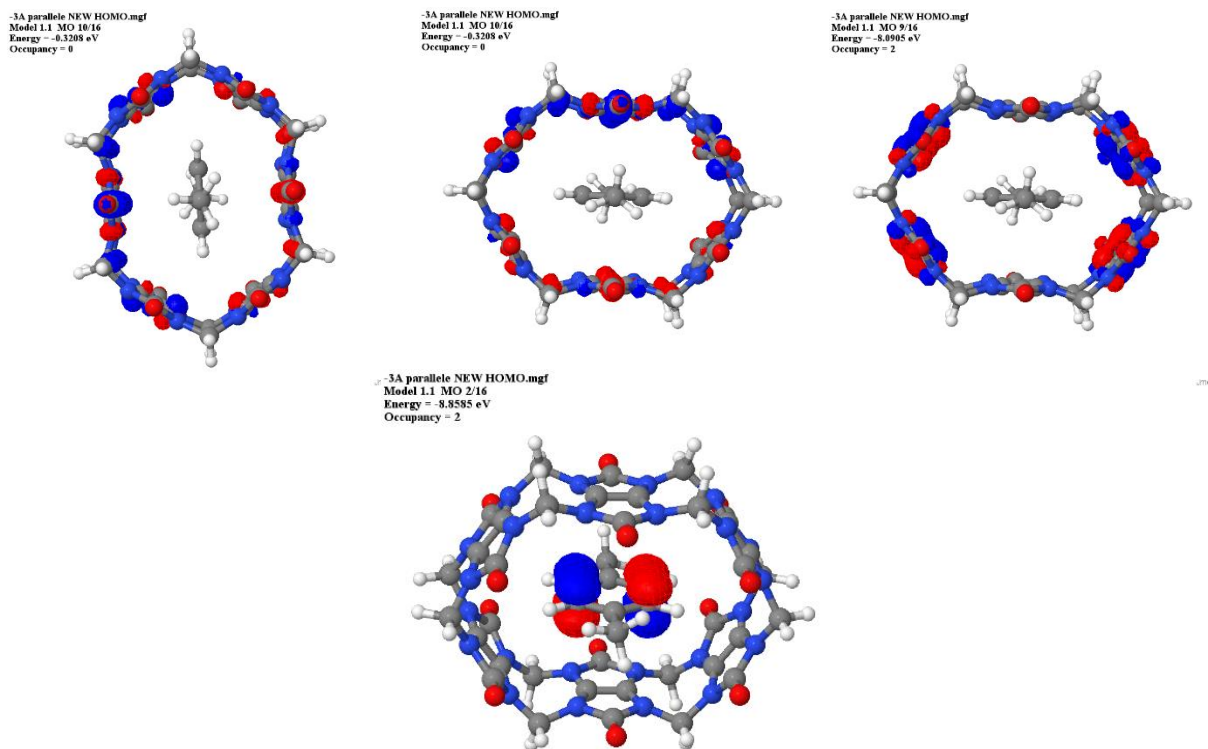


CB[6]\_config1(-3Å)  
parallèle

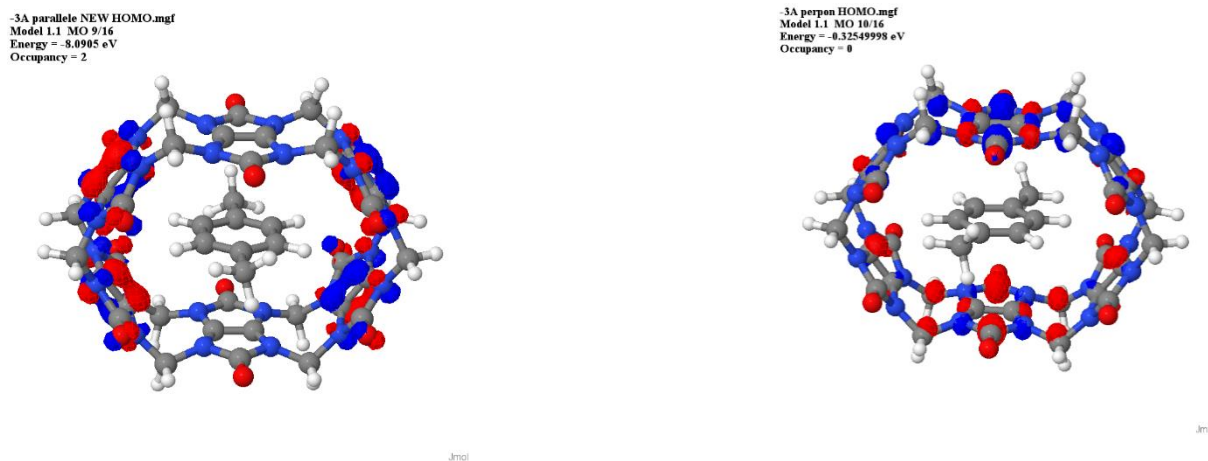


CB[6]\_config 2 (-3Å)  
perpendiculaire

**Figure.III.9.** Structures géométriques optimisées par la méthodes PM7 , et les interactions CH--- $\pi$  et  $\pi$ --- $\pi$  dans des complexes P-xylène@ $\beta$ -CD, P-xylène @CB[6] et P-xylène @P[5].



HOMO et LUMO de P-xylène@CB[6] config parallèle A

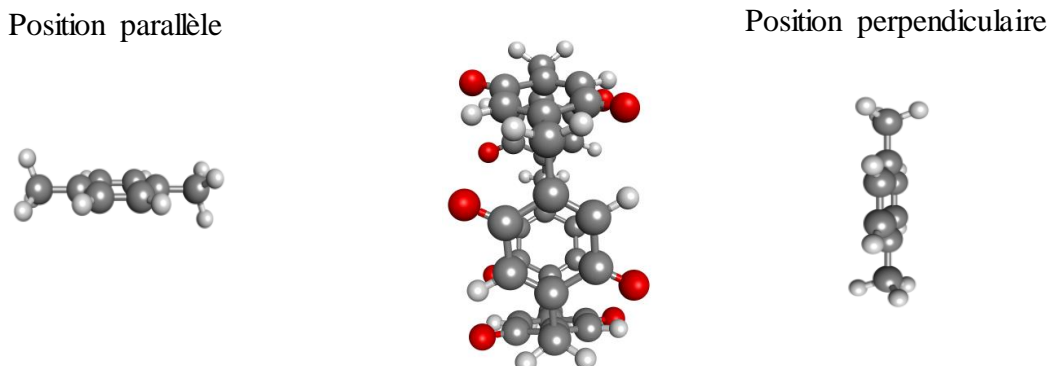


HOMO et LUMO de P-xylène@CB[6]\_config Perpendiculaire A

**Figure.III.10.** Orbitales moléculaires frontières des complexes xylène @CB[6], calculées par la méthodes PM7 configurations A ( parallèle et Perpendiculaire)

### III.9. L'inclusion du p-xylène avec le pillar[5]arène

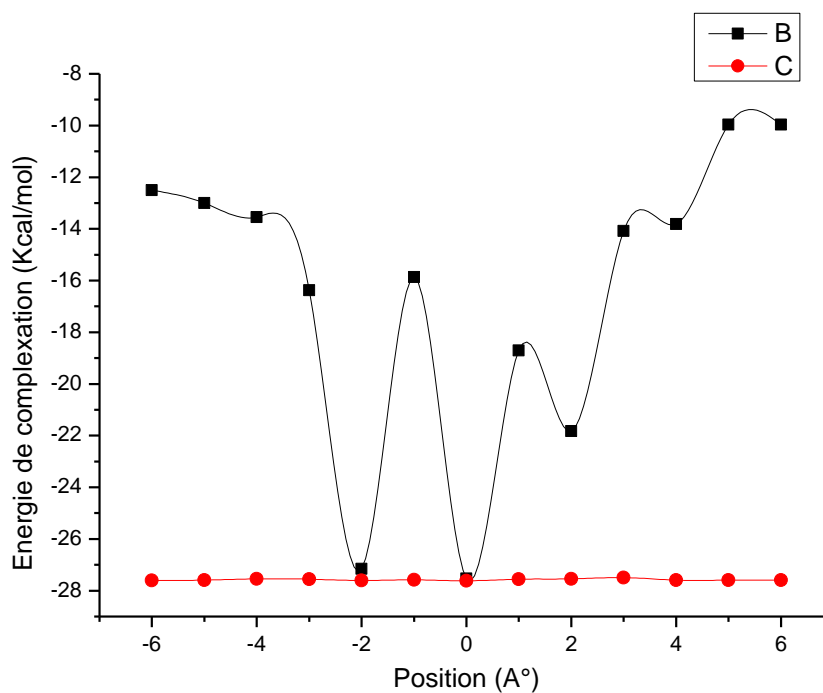
La **Figure III.11** représente l'inclusion du p-xylène dans le pillar ; position parallèle et perpendiculaire.



**Figure III.11:** représente l'inclusion du P-xylène dans le pillar ; position parallèle et perpendiculaire.

#### III.9.1. Recherche du minimum

La recherche préliminaire du minimum global a été réalisée par la méthode semi empirique PM7 (**Figure III.12**)



**Figure III.12:** Les énergies de complexation du complexe d'inclusion P-xylène/pillar[5] à différentes positions (Z) pour les deux modèles calculés avec la méthode PM7.

minimum est localisé au point  $Z = -3 \text{ \AA}$ , position pour laquelle la molécule p-xylène est totalement encapsulée dans la cavité de la cucurbit6 ( $E = -38.697 \text{ kcal/mol}$ ).

Pour la position perpendiculaire, le minimum est localisé à la distance  $Z = -3 \text{ \AA}$ , l'énergie de complexation est de  $-37.7 \text{ kcal/mol}$ . On note que dans le processus d'inclusion, l'énergie de complexation est négative, ce qui nous permet d'affirmer que la complexation du p-xylène dans la cavité du cucurbiturile [6] est thermodynamiquement favorable.

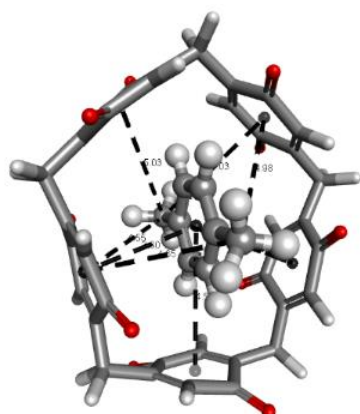
### III.9.2. Énergies de complexation et l'analyse des orbitales frontière HOMO-LUMO

Les résultats obtenus selon la méthode pm7, sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

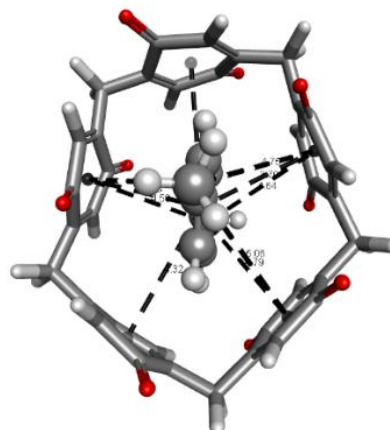
**Tableau III.3 :** Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables des complexes P-xylène/Pillar[5].

PM7	p-Xylène	Pillar[5]	Modèle parallèle	Modèle perpendiculaire
$\Delta E$ (Kcal/mol)	4.0023	-177.51		
E complexation (Kcal/mol)			-27.531	-27.616
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-9.118	-10.54	-9.184	-9.189
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	0.354	-2.14	-2.003	-2.007
$\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ (eV)	-9.472	-12.68	-11.187	-11.196
Potentiel chimique $\mu$	-4.382	-6.34	-5.593	-5.598
Dureté $\eta$	-4.736	-4.2	-5.593	-5.598
Indice d'électrophilicité $\omega$	2.027	4.785	2.796	2.799
$\Delta N(\text{CTE}) = \frac{\mu_{\text{hôte}} - \mu_{\text{invité}}}{2(\eta_{\text{invité}} + \eta_{\text{hôte}})}$			0.058	0.0588

L'énergie de complexation sont égale à  $-27.531 \text{ (Kcal/mol)}$  pour le modèle parallèle et  $-27.616 \text{ (Kcal/mol)}$  pour le modèle perpendiculaire. On constate une différence d'énergie de complexation entre les deux orientations. En générale, le complexe ayant la valeur d'énergie la plus négative est considérée comme le plus favorisé (orientation perpendiculaire).



**P(5) config 1 (0 Å)  
parallèle**

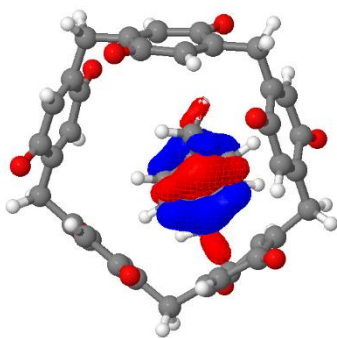


**P(5) config 1 (0 Å)  
Perpendiculaire**

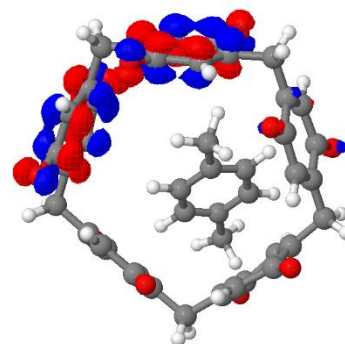
**Figure III.13:** Structures géométriques optimisées par la méthode PM7 des complexes P-xylène@P[5]

Sur la (**Figure.III.14**) nous présentons les orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe P-xylène@P[5] pour les deux orientations par le calcul PM7. D'après cette figure nous avons constaté que les HOMO sont localisés en grande partie sur le P-xylène tandis que les LUMO sont trouvées sur la molécule hôte, ce qui confirme les valeurs négatives de CTE et le transfert des charges de l'invité vers l'hôte.

-3A PERPON HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 9/16  
Energy = -9.1451 eV  
Occupancy = 2

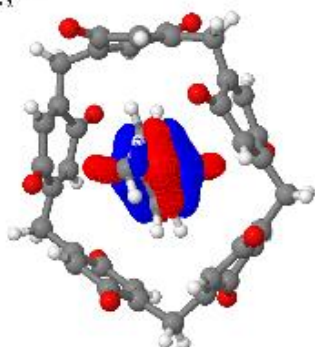


-3A PERPON HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 10/16  
Energy = -2.1658 eV  
Occupancy = 0

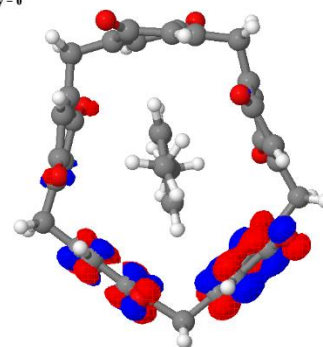


### HOMO et LUMO de xylène @P[5] config parallèle

-3A Parallele HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 9/16  
Energy = -9.1361 eV  
Occupancy = 2



-3A Parallele HOMO.mgf  
Model 1.1 MO 10/16  
Energy = -2.0061 eV  
Occupancy = 0

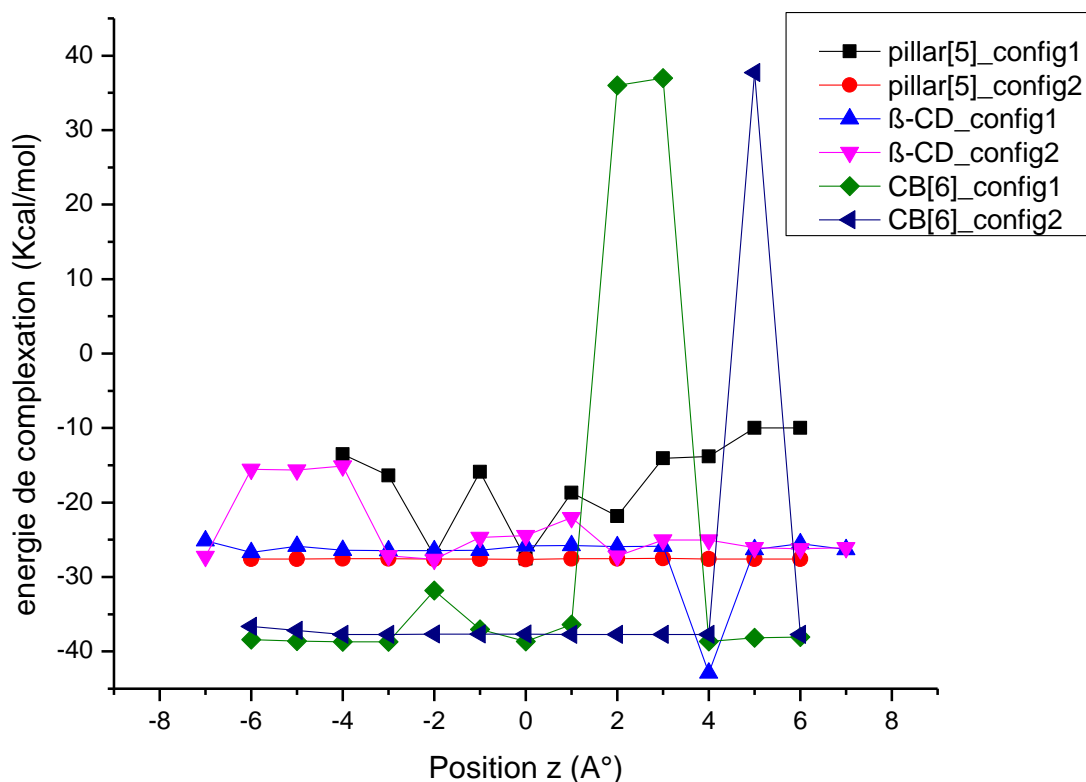


### HOMO et LUMO de P-xylène @P[5] config Perpendiculaire

**Figure.III.14.** Orbitales moléculaires frontières des complexes P-xylène @P[5], calculées par la méthode PM7 configurations (parallèle et Perpendiculaire)

### III.10. Les énergies de Complexation du P-xylène dans les macromolécules P[5], CBet et $\beta$ -CD

La **Figure III.15** représente les énergies de complexation du p-xylène dans les macromolécules, P[5], CB[6] et  $\beta$ -CD



**Figure. III.15** : les énergies de Complexation du p-xylène dans les macromolécules, P[5], CB[6] et  $\beta$ -CD.

Dans un premier temps, un calcul est effectué pour chaque configuration possible, puis nous sélectionnons la ou les structures les plus stables qui correspondent aux énergies minimales. L'ensemble des conformations obtenues (aussi bien parallèles que perpendiculaires). Nous remarquons que la structure la plus stable est détectée pour le pillar Pillar[5].

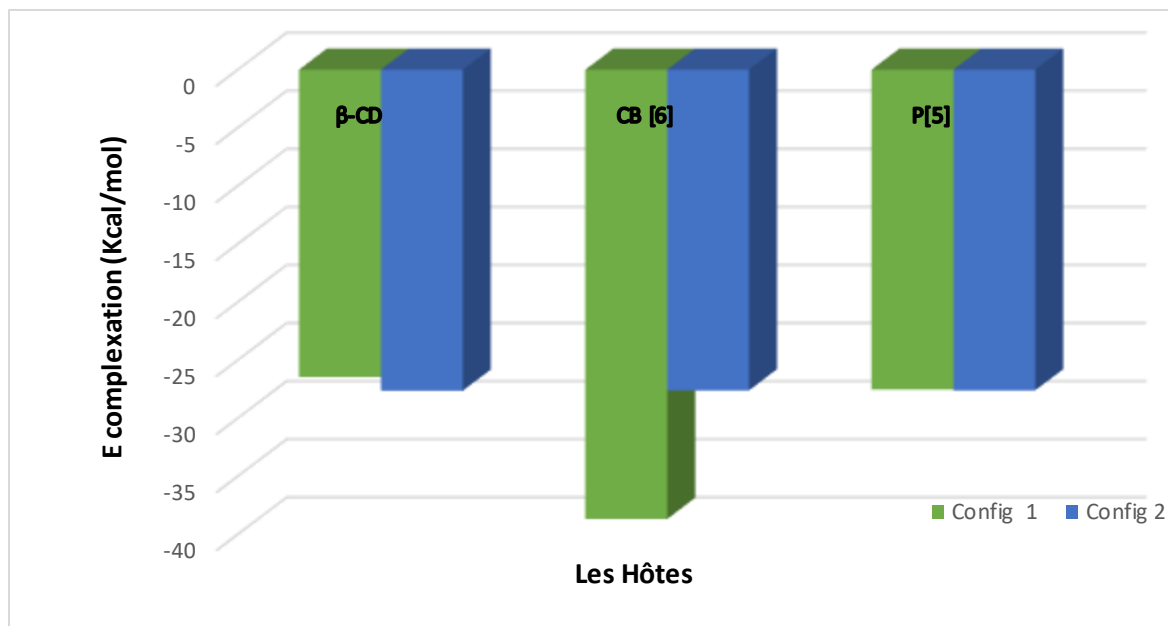
### III.11. Comparaison entre les complexe d'inclusion des différents hôtes

Après avoir effectué la complexation avec les différents hôtes nous allons déterminer le complexe d'inclusion le plus stable et cela par biais de l'Energie de complexation.

**Tableau III.4:** Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables.

Les Hôtes	configuration	E complexation (Kcal/mol) du complexe d'inclusion
<b><math>\beta</math>-CD</b>	Config 1 (-2 Å)	<b>-26.45</b>
	Config 2 (-2Å)	<b>-27.65</b>
<b>CB [6]</b>	Config 1 (-3 Å)	<b>-38.69</b>
	Config 2 (-3 Å)	<b>-27.61</b>
<b>P[5]</b>	Config 1 (0Å)	<b>-27.53</b>
	Config 2 (0Å)	<b>-27.61</b>

énergétiques caractéristiques des structures les plus stables.



**Figure III.16:** Présentation graphique Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables.

D'après la **figure III.16** et le **tableau III.4** nous constatons que le complexe d'inclusion avec la CB[6] et le plus stable est formé avec P-xylène avec une énergie de complexation de -38.69 Kcal/mol.

Il est important de signaler que les configurations qui possèdent des énergies de complexation similaires convergent vers la même configuration finale.

### III.12. Pourcentage de variation du gap énergétique après complexation

Le pourcentage de variation de l'écart après complexation est un paramètre crucial qui révèle la pertinence du macrocycle pour l'élimination ou la détection du p-xylène. Il est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$|\Delta E_g\%| = (E_{g2} - E_{g1}) / E_{g1} * 100\% \dots\dots\dots(III.5)$$

Où  $E_{g1}$  représente l'écart des cages non modifiées et  $E_{g2}$  celui du complexe d'inclusion.

**Tableau III.5** : Énergies HOMO, LUMO, gap HOMO-LUMO et le pourcentage de variation du HOMO-LUMO des complexes étudiés calculés la méthode PM7

Molécule hôte /Complexe hôte-invité	Paramètres quantiques électroniques			
	<b>EHOMO (eV)</b>	<b>ELUMO (eV)</b>	<b> \Delta E gap (eV)</b>	<b> \Delta E<sub>g</sub>% </b>
β-CD	-10.28	0.59	10,87	
p-xylène @β-CD_config1	-9.26	0.151	9.40	13.52
p-xylène @β-CD_config2	-9.355	0.051	9.40	13.52
Q[6]	-8.63	-1.02	7,61	
p-xylène @CB [6]_config1	-8.090	-0.321	7.76	1.97
p-xylène @CB[6]_config2	-8.084	-0.325	7.759	1.92
P[5]	-10.54	-2.14	8.40	
p-xylène e@P[5]_config1	-9.184	-2.003	7.181	<b>14.51</b>
p-xylène @P[5]_config2	-9.189	-2.007	7.182	<b>14.50</b>

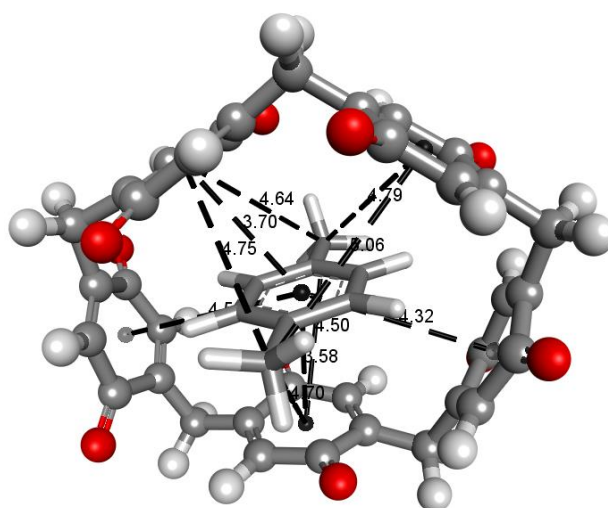
Les résultats illustrées dans le tableau III.5 montrent une valeur élevée dans le cas de la configuration parallèle de la cavité Pillar[5]. En effet, le pourcentage de variation le plus élevé de l'écart après complexation atteint **14.51%**, ce qui témoigne du potentiel du pillar pour la détection et l'élimination du P-xylène.

### III.13. Nature des interactions non covalentes

L'étude des interactions non covalentes au sein des systèmes chimiques, et plus particulièrement des interactions intermoléculaires, revêt une importance capitale pour la détermination des forces impliquées dans les associations moléculaires. Ces interactions non covalentes jouent un rôle essentiel dans la formation et la stabilisation des complexes moléculaires.

Dans le cas spécifique du complexe P-xylène@P[5], la **figure III.17** démontre que ce complexe est principalement stabilisé par des interactions de type  $C-H \cdots \pi$  et  $\pi \cdots \pi$ . Ces interactions sont essentielles pour la formation du complexe et contribuent à sa stabilité.

De plus, il est intéressant de noter que la présence de ces interactions dans la structure d'orientation parallèle, déterminée par la méthode PM7, est plus prépondérante que dans les autres orientations. Cela explique la stabilité accrue du complexe dans cette configuration spécifique.



**figure III.17:** les interaction non covalentes  $C-H \cdots \pi$  et  $\pi \cdots \pi$  du complexe **P-xylene@P[5]** le plus stable.

**III.14. Conclusion**

Des calculs de chimie quantique ont été réalisés pour étudier la géométrie et les forces motrices intervenant dans le complexe d'inclusion entre le polluant industriel aromatique P-xylène et les cages  $\beta$ -CD, Pillar[5] et CB[6], selon une stœchiométrie hôte-invité 1:1. Deux orientations possibles, parallèle et perpendiculaire, ainsi que l'encapsulation du p-xylène dans la cavité des macrocycles ont été considérées. La méthode d'optimisation PM7 a démontré que l'hydrocarbure p-xylène est bien encapsulé dans la cavité du macrocycle Pillar[5] selon une orientation parallèle, grâce à des interactions non covalentes de types C–H $\cdots\pi$  et  $\pi\cdots\pi$ .

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

---

### Conclusion générale

Ce mémoire a étudié les hydrocarbures aromatiques, en se concentrant sur le P-xylène et ses risques. Notre objectif principal était d'utiliser des supramolécules pour éliminer durablement le xylène, offrant ainsi une solution respectueuse de l'environnement pour la décontamination particulière et le traitement des produits chimiques toxiques. Nous avons examiné l'inclusion de la molécule de P-xylène dans les cavités  $\beta$ -CD, CB[6] et Pillar [5]. Le processus d'inclusion a été exploré théoriquement à l'aide de la méthode PM7. La méthode semi-empirique PM7 a permis d'optimiser et de déterminer les structures les plus stables. Le complexe le plus stable, avec une énergie de complexation de -21,93 kcal/mol, correspond à la configuration parallèle, où la molécule de P-xylène est entièrement encapsulée dans la cavité du pillar. L'analyse des résultats a montré que :

- Les méthodes PM7 reproduisent de manière satisfaisante les structures de P-xylène @ $\beta$ -CD, P-xylène@CB[6] et P-xylène@P[5].
  - Les principales interactions contribuant à la stabilité des complexes impliquent des interactions intramoléculaires C-H---H-C, C-H---O et des interactions intermoléculaires C-H $\cdots\pi$ , O-H $\cdots\pi$  et  $\pi$ --- $\pi$ .
  - Cette étude suggère que l'utilisation des hôtes macrocycliques Q[6] et  $\beta$ -CD, en particulier Pillar[5], peut servir de base pour la conception de capteurs chimiques destinés à détecter et éliminer le P-xylène dans l'environnement. Cependant, des études expérimentales sont nécessaires pour confirmer ces résultats théoriques.
- 
- **Recommandations**

Les produits aromatiques BTEX, tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène, sont des composés chimiques présents dans de nombreux produits pétroliers et chimiques. Ils sont utilisés dans diverses industries, notamment l'industrie pétrolière, la fabrication de plastiques et les produits de nettoyage.

1. Cependant, il est essentiel de prendre des précautions lors de l'utilisation et du stockage de ces produits afin de minimiser les risques pour la santé et l'environnement. Voici quelques mesures importantes à prendre en compte :
2. Manipulation et utilisation appropriées : Il est essentiel d'utiliser les produits aromatiques BTEX de manière appropriée et conformément aux recommandations du

## Conclusion générale

---

---

- fabricant. Il est important d'utiliser les quantités nécessaires et de respecter les doses prescrites pour éviter une exposition excessive.
3. **Entretien régulier des équipements** : Les équipements utilisés pour manipuler les produits aromatiques BTEX doivent être en bon état de fonctionnement et faire l'objet d'un entretien préventif régulier. Cela permet de réduire les risques de fuites ou de déversements accidentels.
  4. **Utilisation d'équipements de protection individuelle (EPI)** : Les EPI, tels que les gants, les lunettes de protection et les combinaisons appropriées, doivent être portés pour se protéger contre l'exposition aux produits aromatiques BTEX. Il est important de choisir les équipements adaptés au degré et à la nature des risques.
  5. **Nettoyage des équipements réutilisables** : Si des équipements de protection individuelle peuvent être réutilisés, ils doivent être nettoyés efficacement à la fin de chaque période d'utilisation. Cela permet de réduire les risques d'exposition cutanée ultérieure.
  6. **Hygiène personnelle** : Il est important de se laver les mains et le visage après avoir manipulé des produits aromatiques BTEX, ainsi qu'avant de manger, boire, fumer ou aller aux toilettes. Cela réduit les risques d'ingestion accidentelle ou d'exposition par contact.
  7. **Stockage sûr** : Les produits aromatiques BTEX doivent être stockés dans un entrepôt fermé à clé et clairement étiqueté pour indiquer leur nature toxique. Il est essentiel de s'assurer que seules les personnes autorisées y ont accès.
  8. **Transport sécurisé** : Lors du transport des produits aromatiques BTEX, il est important de les conserver dans leur contenant d'origine ou dans un contenant sécuritaire portant une étiquette similaire au produit. Cela garantit une manipulation sûre et réduit les risques de fuites ou de déversements.
  9. **Accès restreint aux zones traitées** : Il est crucial de restreindre l'accès à toutes les personnes non autorisées ou ne portant pas les équipements de protection appropriés aux zones traitées avec des produits aromatiques BTEX. Des affiches doivent être apposées pour interdire l'accès et informer des risques d'exposition, ainsi que de la période de sécurité

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

---

### Les références bibliographiques

- [1] Institut National Polytechnique De Lorraine Ecole Doctorale Sciences Et Ingénierie Des Ressources, Procédés, Produits, Environnement Laboratoire De Réactions Et Génie Des Procédés ( Application A La Séparation Réactive Des C8 Aromatiques) .
- [2] Roney et al., 1994
- [3] Negraia et G, 2010
- [4] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Xylene>
- [5] Mackay, Dshiu, WY, MA, KC. Illustrated handbook of physical-chemical Properties and environmental fate for organic chemicals, Volume 1, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida ; 1992. P (450,459, 467). [Google Scholar].
- [6] Ghislain Bergeot, Extension du concept "One-column" au lit mobile simulé réactif Application à la séparation réactive des C8 aromatiques, Présentée et soutenue publiquement le 04/ 11/ 2010 pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL
- [7] Illustration De Vecteur De Molécule De Xylène Diagramme De ...fr.dreamstime.com.
- [8] Xylènes Fiche toxicologique n°77. <http://www.inrs.fr/fichetox>
- [9] <https://www.cdc.gov/niosh/topics/xylene/default.html>
- [10] <https://climatecafes.org/is-xylene-bad-for-the-environment/>
- [11] Présentation de la raffinerie de Skikda (RA1K).
- [12] Mémoire formation de professionnalisation : Optimisation des paramètres de fonctionnement du DEHEPTANISEUR de l'unité d'isomérisation de RA1K.
- [13] EGZIK 2008
- [14] <https://www.researchgate.net/publication/341325552>
- [15] 04313-320-DE007-F\_EDD\_ChapitreB5\_Xylènes\_U400a
- [16] Livage, J. (2011). De l'analyse à la synthèse, une science en constante évolution. La lettre du Collège de France, (31), 18-23
- [17] N.Saleh., A. L .Koner, W. M.Nau, Activation and Stabilization of Drugs by Supramolecular pKa Shifts: Drug-Delivery Applications Tailored for Cucurbiturils , Angew .Chem. 120(2008) 5478-5481.
- [18] Harata, K. Chem. Rev. 98, 1998, 1803.
- [19] Szejtli, J. Pure Appl. Chem, 76, 2004, 1825.
- [20] Bilal, M., De Brauer, C. H., Claudy, P., Germain, P., & Létoffé, J. M. (1995).  $\beta$ -Cyclodextrin hydration: a calorimetric and gravimetric study. *Thermochimica*
- [21] Lane, A. G., & Pirt, S. J. (1971). Production of cyclodextrin glycosyltransferase by

## Références bibliographiques

---

---

- Bacillus macerans in batch cultures. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 21(11), 330-334.
- [22] Merlin, M. P. (1998). *Energétique des intercatons moléculaires eau/cyclodextrines* (Doctoral dissertation, Thèse LAEPSI. Lyon: INSA de Lyon).
- [23] Merlin, M P. Energétique des interactions moléculair eau/cyclodextrines. Thèse Laepsi. Lyon : insa de Lyon. 6, 1998, 250.
- [24] Fava, S., Di Gioia, D., Marchetti, L., & Fenyvesi, E. (2002). Randomly methylated  $\beta$ -cyclodextrins (RAMEB) enhance the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyl in aged-contaminated soils. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 44(1), 417-421.
- [25] 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.
- [26] Thuaut, P. L., Martel, B., Crini, G., Maschke, U., Coqueret, X., & Morcellet, M. (2000).Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters. I. Synthesis parameters. *Journal of applied polymer science*, 77(10), 2118-2125.
- [27] Akrouf, H., & Cathalo, S. (2015). Relation entre fans et marques sur Facebook. Quels fondements pour un management efficace des Communautés Virtuelles de Marques?. *La revue des Sciences de Gestion*, 272(2), 31-42.
- [28] Kamiya, M., Kameyama, K., & Ishiwata, S. (2001). Effects of cyclodextrins on photodegradation of organophosphorus pesticides in humic water. *Chemosphere*, 42(3), 251-255..
- [29] 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.
- [30] Levinson, M. I. (1999). Rinse-added fabric softener technology at the close of the twentieth century. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2(2), 223-235.
- [31] Uekama, K., Hirayama, F., & Irie, T. (1998). Cyclodextrin drug carrier systems. *Journal: CHEMICAL REVIEWS* 1998, Volume 98 , Number -; P(s) 2045 To 2076
- [32] Moine, L., Amiel, C., Brown, W., & Guerin, P. (2001). Associations between a hydrophobically modified, degradable, poly (malic acid) and a  $\beta$ -cyclodextrin polymer in solution. *Polymer international*, 50(6), 663-676.

## Références bibliographiques

---

---

- [33] J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim and K. Kim, Cucurbituril Homologues and Derivatives: New opportunities in supramolécules Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 36(2003) 621–630.
- [34] L. Isaacs, Stimuli Responsive Systems Constructed Using Cucurbit[n]uril-Type Molecular Containers, *Acc. Chem. Res.* 47(2014) 2052–2062.
- [35] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, Justus Liebigs Ueber condensations producte aus glycoluril und formaldehyd. *Ann. Chem.* 339(1905) 1–37.
- [36] J. Kim, I. S. Jung, S. Y. Kim, E. Lee, J. K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 540–541.
- [37] V.D. Uzinova, C. Cullinane, K. Brix, W.M. Nau, A.I. Day, Toxicity of cucurbit [7] uril and cucurbit [8] uril: an exploratory in vitro and in vivo study, *Org. Biomol. Chem.* 8(2010) 2037-2042.
- [38] Cramer, F. (1954). *Einschlussverbindungen* (pp. 55-69). Berlin: Springer
- [39] *Density Functional Theory: A Practical Introduction* by David Sholl and Janice A. Steckel.
- [40] Sanger, W.; Jacob, J.; Gessler, K.; Steiner, T.; Hoffmann, D.; Sanbe, H.; Koizumi, K.; Smith, S. M.; Takaha. T. *Chem. Rev.* 98, 1998, 1787.
- [41] J.Hernandez-benito, S.Gonzalez-Mancebo, E.Calle, M.Pilar Garcia-Santos, J.Casdo,A Practical integrated approach to supramolécules Chemistry.I.Equilibria in inclusion phenomena , *J.Chem.Educ.* 76, 3 (1999) 419
- [42]<https://pubs.rsc.org/en/Image/Get?imageInfo.ImageType=GA&imageInfo.ImageIdentifier.ManuscriptID=C3RA45169K&imageInfo.ImageIdentifier.Year=2014>
- [43] Lambert, H., Zhang, Y. W., & Lee, T. C. (2020). Supramolecular catalysis of m-xylene isomerization by cucurbiturils: transition state stabilization, vibrational coupling, and dynamic binding equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(21), 11469-11479.
- [45] M. Sherburn, Introduction to Supramolecular Chemistry By Helena Dodziuk, *Aust. J. Chem.* 55 (2002) 357-358.
- [46] J. W. Steed, D. R. Turner ,K.J. Wallace, Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry, John Wiley & Sons, West Sussex, U.K, 2007.
- [47] K. M.Dethlefs , P. Hobza.Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory,*Chem. Rev.* 100 (1999)143-168.
- [48] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1995, VCH,

## Références bibliographiques

---

---

Wienheim

- [49] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, J. D. Evanseck, K. N. Houk, F. Diederich, Solvent effects in molecular recognition, *Pure & Appl. Chem.* 62 (1990) 2227-2236.
- [50] Schrödinger, E. (1926). Quantisation as a problem of eigenvalues (Part 3). *Ann. Phys.* 79(6), 489-527.
- [51] LACHI NADIA, (2015),Thèse de Doctorat :Etude par Docking Moléculaire de l'activité inhibitrice des Furanocoumarines Contenues dans le Jus de Pamplémousse sur les Cytochromes CYP3A4 ;chapitre II ,14-15 .
- [52] Born, D; Oppenheimer, J.R. (1927). Sur la théorie quantique des molécules. *Ann. Phys. Rev.* 84, 457
- [53] 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.
- [54] Pauli, W. (1940). The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 58(8), 716.
- [55] Slater, J.C. *Phys. Rev.* 1930, 48, 35. *Adv. Quantum chemistry.* 1972, 6, 1.
- [56] Meyer, S., & Schweidler, E. (1927). Die radioaktiven Substanzen. In *Radioaktivität* (pp. 347-545). Vieweg+ Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [57] Jean, Y., Volatron, F., & Salem, L. (1991). *Les orbitales moléculaires en chimie: introduction et applications.* McGraw-hill.
- [58] Dewar, M. J. S. (1969). *Molecular orbital theory of organic chemistry.* P 36
- [59] Mostffaoui larabi ,(2015), Thèse du Méthodes de La modélisation Moléculaire, chapitre II, 32
- [60] DJEBNOUNE, F. (2012). Etude théorique des complexes d'inclusion Edaravone/ $\beta$ -cyclodextrine par la mécanique quantique basée sur les méthodes PM3 et ONIOM (Doctoral dissertation).p21 ,22
- [61] Pople, J. A., Beveridge, D. L., & Dobosh, P. A. (1967). Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6), 2026-2033.
- [62] Pople, J. A., & Segal, G. A. (1966). Approximate self-consistent molecular orbital t

## Références bibliographiques

---

---

- heory. III. CNDO results for AB<sub>2</sub> and AB<sub>3</sub> systems. *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3289-3296.
- [63] Dewar, M. J., & Storch, D. M. (1985). Development and use of quantum molecular models. 75. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3898-3902.
- [64] 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.
- [65] Bingham, R. C., Dewar, M. J., & Lo, D. H. (1975). Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method. *Journal of the American Chemical Society*, 97(6), 1285-1293.
- [66] MNDO 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.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] Dewar, M. J., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., & Stewart, J. J. (1985). Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902-3909.
- [70] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of computational chemistry*, 10(2), 209-220.
- [71] Sayede, A., Ferreira, M., Bricout, H., Tilloy, S., & Monflier, E. (2011). Interaction of water-soluble triphenylphosphines with  $\beta$ -cyclodextrin: a quantum chemistry study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24(12), 1129-1135.
- [72] 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), 344-352.

## Références bibliographiques

---

---

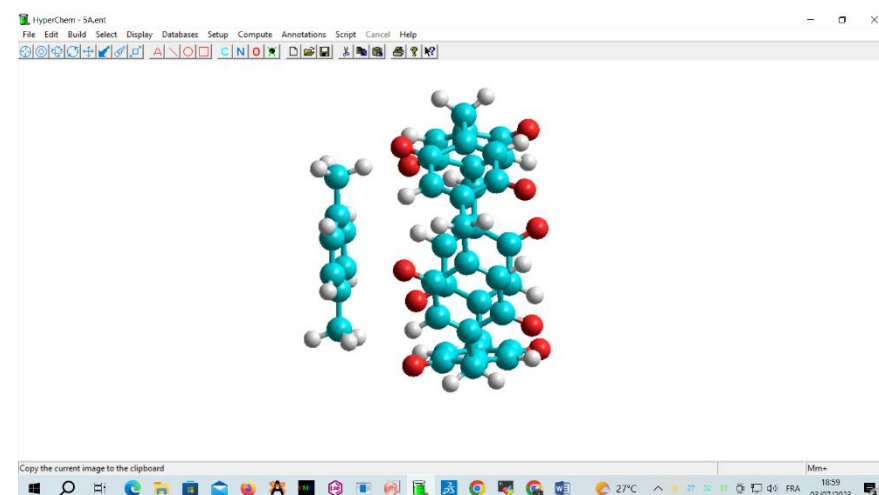
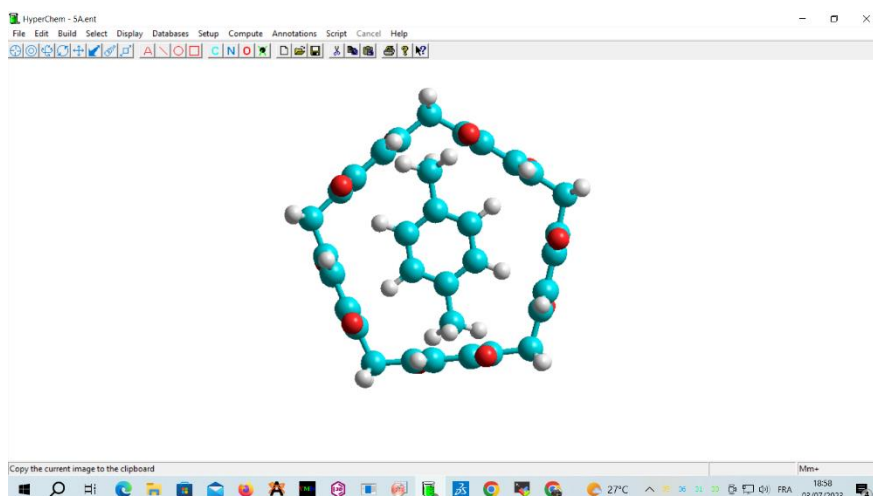
- [73] (Qi, W., Wang, X., Liu, Z., Liu, K., Long, Y., Zhi, W., ... & Huang, J. (2021). Visual recognition of ortho-xylene based on its host-guest crystalline self-assembly with  $\alpha$ -cyclodextrin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 597, 325-333.)
- [74] Misener, T. A., & Wagner, B. D. (2021). Fluorescence-based investigations of the host-guest inclusion of anilinonaphthalene sulfonic acids (1, 8-and 2, 6-ANS) by dimethoxypillar [5]arene in nonaqueous solvents. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 100, 131-141.
- [75] Lambert, H., Zhang, Y. W., & Lee, T. C. (2020). Supramolecular catalysis of m-xylene isomerization by cucurbiturils: transition state stabilization, vibrational coupling, and dynamic binding equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(21), 11469-11479.
- [76] Cramer, F., Saenger, W., & Spatz, H. C. (1967). Inclusion compounds. XIX. 1a the formation of inclusion compounds of  $\alpha$ -cyclodextrin in aqueous solutions. Thermodynamics and kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 89(1), 14-20.
- [77] Kondo, H., Nakatani, H., & Hiromi, K. (1976). Interaction of cyclodextrins with fluorescent probes and its application to kinetic studies of amylase. *The Journal of Biochemistry*, 79(2), 393-405
- [78] MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016)
- [79] Chem-Office 3D Ultra, (2006) Version 10, Cambridge Software
- [80] Hyperchem, Release 7.51 for Windows, Hypercube. Inc., 2002
- [81] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793-1874.
- [82] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105(26), 7512-7516.

# *Annexes*

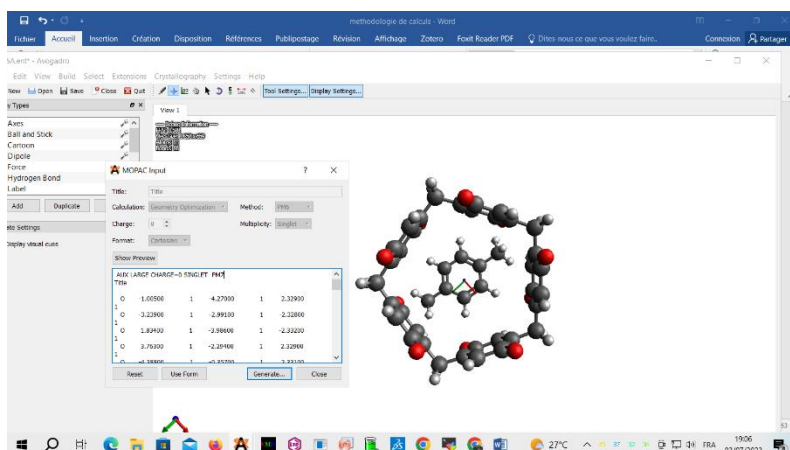
# Annexe

## Détails de calcul

### 1. Dessin de la structure



### 2. Calcul de l'énergie de complexation par MOPAC



methodologie de calcul - Word

Avogadro

File View Build Select Extensions Crystallography Settings Help

New Open Save Close Quit

Types

Axes

Ball and Stick

Cartoon

Dipole

Force

Hydrogen Bonds

Label

MS Settings

display visual cues

MOPAC Input

Title: Title

Calculation: Geometry Optimization Method: MOPAC

Charge: 0 Multiplicity: Singlet

Format: Cartesian

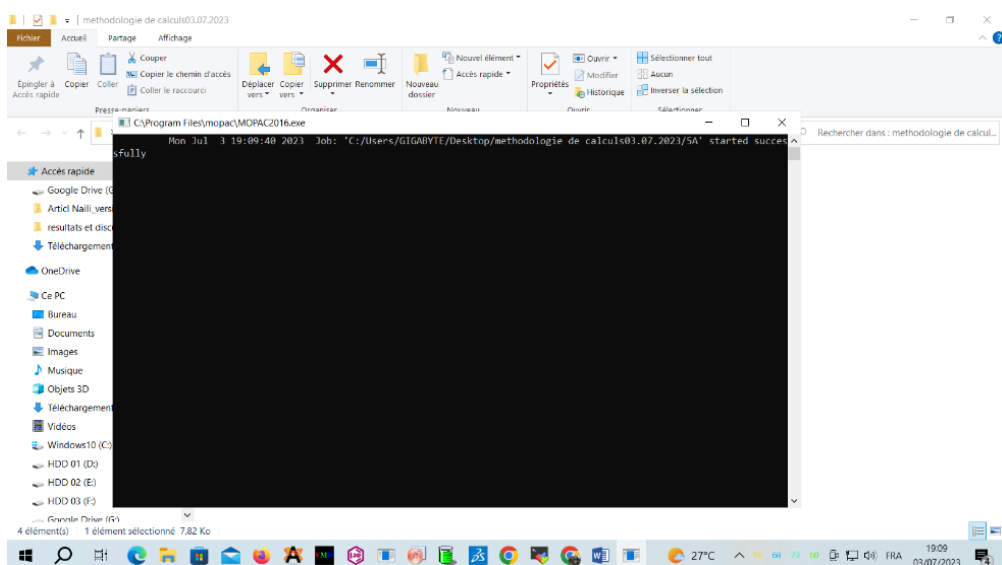
Shell Preview

Atom	Label	Charge	X	Y	Z
O	1.05506	1	4.22930	1	2.33935
O	-2.23906	1	-2.99130	1	2.22800
O	1.83400	1	-2.98400	1	-2.23220
O	3.76300	1	-2.28100	1	2.22800
C	-4.88800	1	-0.22200	1	3.93300

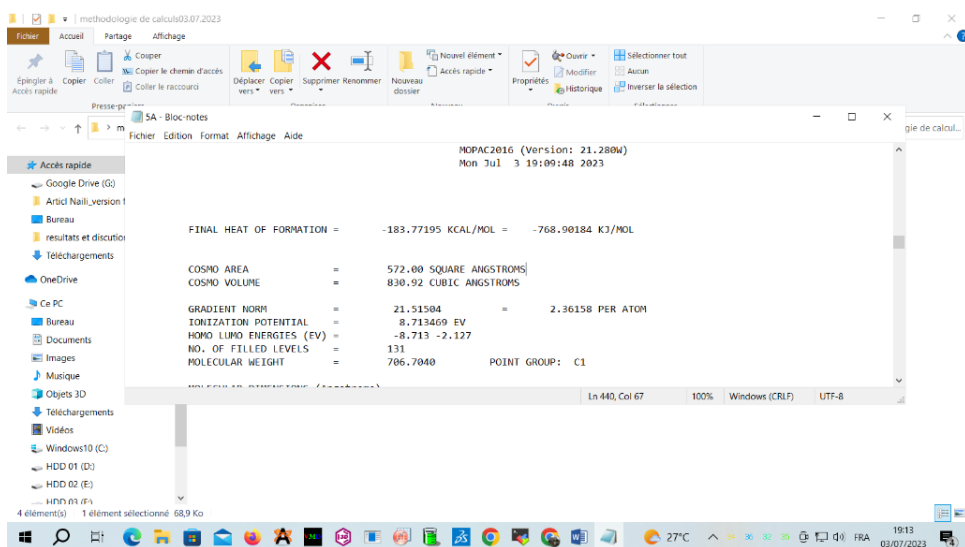
Reset Use Form Generate... Close

27°C 19:06 03/07/2023

### 3. Submission de calcul par MOPAC



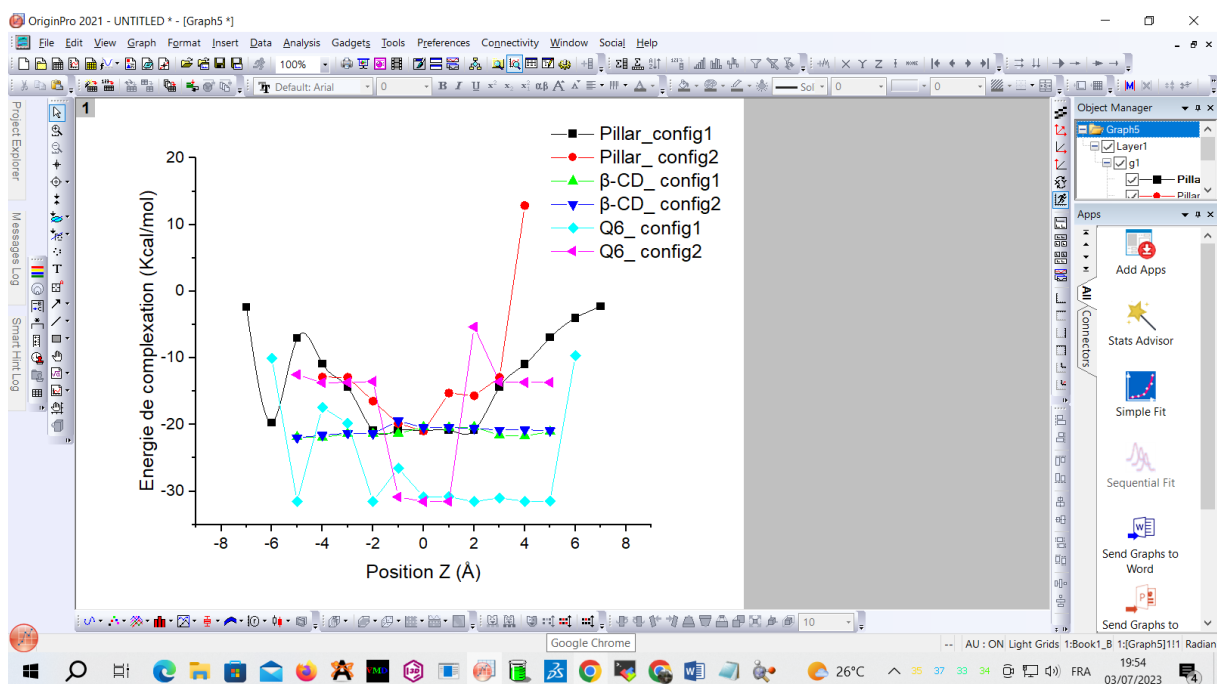
### 4. Résultat de calcul



<b>pos</b>	<b>pillar_P1</b>	<b>pillar_P2</b>	<b>CD_P1</b>	<b>CD_P2</b>	<b>Q6_P1</b>	<b>Q6_2</b>
-7	-2.39					
-6	-19.72				-10,05	
-5	-7.04		-21,85	-21,5	-31,53+	-12,49
-4	-10.86	-12.87	-21,93	-21,53	-17,42	-13,7
-3	-14.4	-12.9	-21,36	-22,43	-19,78	-13,67
-2	-20.86	-16.48	-21,35	-20,17	-31,52	-13,52
-1	-20.86	-19.83	-21,33	-21,34	-26,54	-30,84
0	-20.93	-20.96	-20,35	-20,39	-30,84	-31,53
1	-20.81	-15.27	-20,42	-20,45	-30,83	-31,53
2	-20.87	-15.67	-20,36	-20,16	-31,54	-5,33
3	-14.4	-12.91	-21,58	-21,65	-30,97	-13,57
4	-10.93	12.87	-21,71	-19,41	-31,52	-13,67
5	-6.94		-21,04	-19,7	-31,48	-13,66
6	-4.01				-9,65	
7	-2.25					

Tableau : Regroupement des résultats de calcul par MOPAC.

## 5. Les courbes des énergies de complexation avec l'origine



## 6. Visualisation de la structure la plus stable

