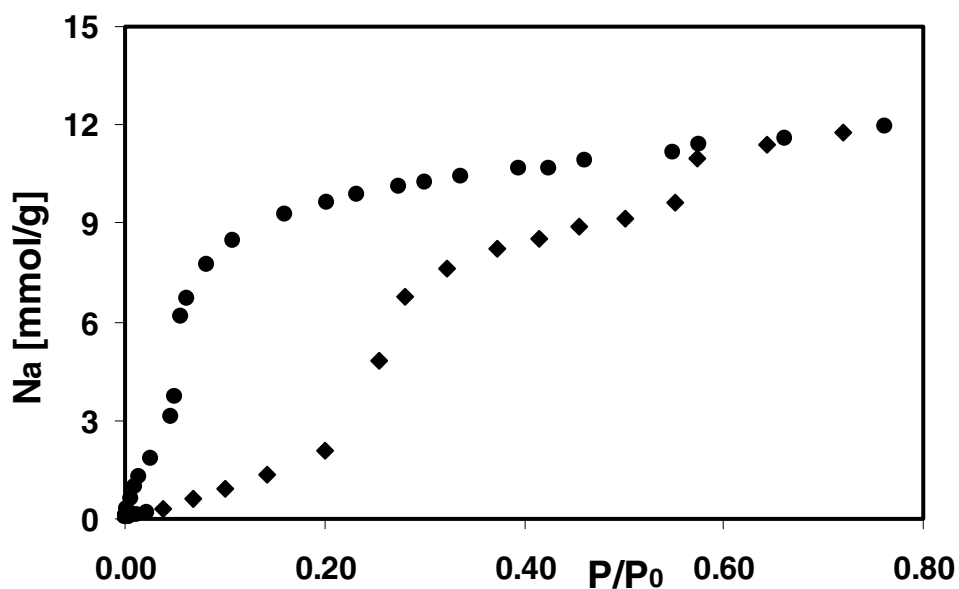


Caractérisation de la β -cyclodextrine et de quelques silices par les techniques d'adsorption et d'immersion



Thèse présentée à la faculté des sciences par

Sandra Wermeille

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Caractérisation de la β -cyclodextrine et de
quelques silices par les techniques d'adsorption et
d'immersion**

de Mme Sandra Wermeille

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

Mmes H. Stoeckli-Evans et M.-H. Simonot (Besançon),
MM. F. Stoeckli (directeur de thèse) et
A. Guillot (Perpignan)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 20 décembre 2000

Le doyen:



J.-P. Derendinger

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le professeur Fritz Stoeckli pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires pendant quatre ans et de m'avoir permis de travailler sur un sujet inhabituel à son groupe. Je lui suis également reconnaissante pour la liberté qu'il m'a laissée dans l'organisation de mon travail.

Mes remerciements également à Mesdames les professeurs Helen Stoeckli-Evans et Marie-Hélène Simonot ainsi qu'au professeur André Guillot pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et d'avoir été membre du jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues de chimie physique et plus particulièrement au Dr Deirdre Hugi-Cleary pour son aide et son soutien.

Un grand merci au Dr Claude Saturnin pour m'avoir permis d'effectuer des synthèses dans ses laboratoires et à Dilovan Cati qui a effectué une partie de son travail de diplôme avec moi sur la β -cyclodextrine.

Pour leur lecture et leurs corrections du manuscrit... merci à Stéphanie et Vincent.

Pour terminer, je remercie l'état de Neuchâtel pour le demi-poste d'assistante qu'il m'a accordé de 1996 à 2000.

TABLES DES MATIÈRES

Tables des matières:

1.	<u>Avant-propos</u>	3
2.	<u>Introduction</u>	7
2.1.	<i>Généralités sur l'adsorption</i>	7
2.1.1.	<i>Définition de l'adsorption</i>	7
2.1.2.	<i>Types d'interactions sur une surface solide</i>	7
2.2.	<i>Généralités sur les silices</i>	8
2.2.1.	<i>Différents types de silices</i>	8
2.2.2.	<i>Surface des silices et groupes fonctionnels</i>	14
2.2.3.	<i>Applications industrielles des silices</i>	18
2.3.	<i>Généralités sur les cyclodextrines</i>	19
2.3.1.	<i>Histoire des cyclodextrines</i>	19
2.3.2.	<i>Fondements de la chimie des cyclodextrines</i>	21
2.3.3.	<i>Production des cyclodextrines</i>	24
2.3.4.	<i>Complexes d'inclusion</i>	24
2.3.5.	<i>Dérivés des cyclodextrines</i>	26
2.3.6.	<i>Applications industrielles des cyclodextrines</i>	27
3.	<u>Partie théorique</u>	31
3.1.	<i>Isothermes d'adsorption</i>	31
3.1.1.	<i>Définition d'une isotherme</i>	31
3.1.2.	<i>Classification des isothermes d'adsorption</i>	31
3.2.	<i>Théorie de Dubinin et ses extensions</i>	33
3.2.1.	<i>Equation de Dubinin-Radushkevich (DR) et de Dubinin-Astakhov (DA)</i>	33
3.2.2.	<i>Equation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK)</i>	35
3.3.	<i>Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)</i>	36
3.3.1.	<i>Equation du BET</i>	36
3.3.2.	<i>Point B et détermination de Nam</i>	37
3.4.	<i>Calorimétrie d'immersion</i>	38
3.4.1.	<i>Enthalpie d'immersion</i>	38
4.	<u>Partie expérimentale</u>	43
4.1.	<i>Mesure d'une isotherme</i>	43
4.1.1.	<i>Principe</i>	43
4.1.2.	<i>Appareil gravimétrique</i>	43
4.1.3.	<i>Déroulement d'une mesure</i>	44
4.2.	<i>Mesure d'une enthalpie immersion</i>	45
4.2.1.	<i>Calorimètre de Tian-Calvet</i>	45
4.2.2.	<i>Calibration des calorimètres</i>	47
4.2.3.	<i>Préparation des ampoules pour l'immersion</i>	48
4.2.4.	<i>Déroulement d'une mesure</i>	49

4.3.	<i>Dosages des groupes hydroxyles des silices</i>	49
4.3.1.	<i>Méthode de Boehm</i>	49
4.3.2.	<i>Méthode de Sears</i>	50
4.3.3.	<i>Titrations simples</i>	50
4.4.	<i>Greffages</i>	51
4.4.1.	<i>Synthèse de la 2-mono-allylée β-cyclodextrine</i>	51
4.4.2.	<i>Silylation des silices</i>	53
4.4.3.	<i>Essais de greffages de la 2-mono-allylée β-cyclodextrine sur les silices</i>	54
5.	<u>Résultats et discussion</u>	59
5.1	<i>Caractérisation des silices</i>	59
5.1.1	<i>Isothermes d'adsorption</i>	59
5.1.2	<i>Enthalpies d'immersion</i>	70
5.1.3	<i>Dosages des groupes hydroxyles</i>	75
5.1.4	<i>Silylations</i>	78
5.2	<i>Caractérisation de la β-cyclodextrine</i>	80
5.2.1	<i>Isothermes d'adsorption et de désorption</i>	80
5.2.2	<i>Enthalpies d'immersion</i>	92
5.3	<i>Greffages</i>	103
6.	<u>Conclusions</u>	109
7.	<u>Bibliographie</u>	117

AVANT-PROPOS

1. Avant-propos

Dans le cadre de mon travail de diplôme, que j'ai effectué au sein du groupe du professeur Raffaele Tabacchi, nous avons synthétisé des phases pour HPLC et GC. Ces phases chirales étaient constituées de β -cyclodextrines modifiées et greffées sur des silices. Grâce à ces phases, nous avons obtenu de bonnes séparations de produits [1].

Nous avons voulu découvrir à quels types d'interactions ces séparations étaient dues. Cette recherche a été le sujet de mon travail de thèse, réalisé sous la direction du professeur Fritz Stoeckli. Cette thèse se présente donc comme une continuité au travail de diplôme, où l'essentiel du projet n'est plus la synthèse, mais la caractérisation de la β -cyclodextrine et des silices.

Pour déterminer la capacité d'adsorption de solides, les meilleurs moyens sont les techniques d'adsorption et d'immersion. A l'aide de ces méthodes, notre but était de définir si c'est uniquement la cavité de la β -cyclodextrine qui permet la séparation de mélanges ou si les groupes hydroxyles situés à l'extérieur de la cavité jouent un rôle. Notre intérêt s'est également porté sur les silices utilisées comme support de colonnes. Nous en avons caractérisé de surfaces et de types différents de façon à avoir des phases de colonnes diverses à comparer, pour parvenir à déterminer si le choix du support est important dans les séparations de mélange.

Pour la synthèse de phases de colonnes, les cyclodextrines modifiées sont généralement préférées aux cyclodextrines originelles (non-modifiées). En effet, elles améliorent la résolution des séparations. Il en existe une grande diversité, mais très peu ont les propriétés indispensables à l'immersion, à savoir d'être solide et d'être insoluble dans les solvants d'immersion. Notre choix s'est donc porté sur la β -cyclodextrine originelle, car elle répond à ces deux conditions.

Dans cette recherche, la cavité de la molécule de β -cyclodextrine a été considérée comme un nanopore. Nous avons également tenté de définir l'influence sur l'adsorption des groupes hydroxyles situés à l'extérieur de la cavité. Concernant les silices, nous avons voulu vérifier l'importance du choix de la grandeur de la surface, de la taille des pores et du nombre de groupes hydroxyles à la surface. Si nous n'avons pas pu prouver l'impact de la structure de la surface des

silices sur la séparation de mélanges, nous avons constaté qu'elle est essentielle à la réussite du greffage de la β -cyclodextrine.

La finalité de cette recherche aurait dû nous permettre d'obtenir un rapport entre les résultats d'adsorption et d'immersion, et les séparations de mélanges réalisées en comparant les différentes colonnes. Malheureusement, les tentatives de greffage sur les silices de la β -cyclodextrine originelle n'ont donné aucun résultat. La β -cyclodextrine non-traitée est idéale pour les caractérisations aux moyens des techniques d'isotherme et d'immersion mais elle est peu soluble. Ce manque de solubilité nous a posé un sérieux problème au niveau de la synthèse.

Finalement, il est intéressant de relever que nous avons pu travailler avec la théorie de Dubinin dans deux contextes différents: l'application de l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer dans le cas des silices (solides non-poreux) et la théorie de Dubinin-Radushkevich et de Dubinin-Radushkevich-Kaganer dans le cas de la β -cyclodextrine (cavité et extérieur de la cavité).

INTRODUCTION

2. Introduction

2.1 Généralités sur l'adsorption

2.1.1 Définition de l'adsorption

Si on considère une surface solide (ou un liquide), la fixation de particules à cette surface est appelée adsorption. Le phénomène inverse est appelé désorption. La substance adsorbée, qui peut être un liquide ou un gaz, est *l'adsorbat* et le solide *l'adsorbant*.

L'adsorption est rendue possible par l'existence de forces à la surface du solide ou du liquide [2].

2.1.2 Types d'interactions sur une surface solide

Il existe deux types d'interactions entre une surface solide et des molécules de gaz ou de liquide [3]:

- *La physisorption (ou adsorption physique)*

Les interactions entre *l'adsorbat* et *l'adsorbant* sont des forces de dispersion attractives avec une petite tendance à la répulsion. Ce sont essentiellement des forces de London, mais elles peuvent être de type coulombien lorsque le gaz ou le solide sont polaires. Ces interactions, plutôt faibles, permettent à *l'adsorbat* de rester à proximité de la surface. La molécule adsorbée conserve ainsi son identité propre.

- *La chimisorption (ou adsorption chimique)*

Les espèces adsorbées se fixent à la surface et forment une liaison chimique avec *l'adsorbant*. L'enthalpie de chimisorption est beaucoup plus élevée que celle de physisorption. La chimisorption sur des surfaces solides joue un rôle important en catalyse.

Il est possible de représenter l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes isolés en fonction de leur éloignement. Elle se compose d'une partie attractive proportionnelle en $1/r^6$ et d'une partie répulsive proportionnelle en $1/r^{12}$ (potentiel de paire de Lennard-Jones) [4].

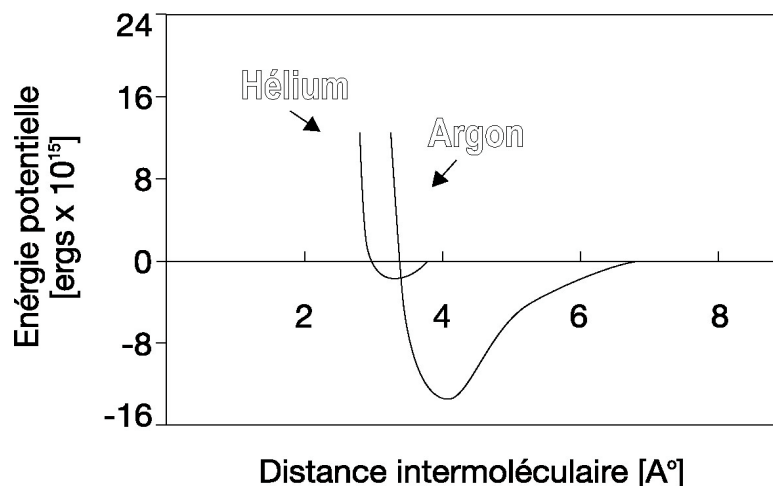


Fig. 1: Exemple de la variation de l'énergie potentielle entre deux particules (gaz noble ou molécule) en fonction de leur éloignement (potentiel de paire)

L'énergie d'interaction entre une molécule et une surface ressemble au potentiel de paire de la **Fig. 1**, mais comme elle résulte d'un nombre élevé d'interactions de paires, elle est plus importante.

2.2 Généralités sur les silices

Dans cette partie introductive, nous n'allons parler que des silices utilisées en tant que support de colonne, c'est à dire des silices «classiques».

2.2.1 Différents types de silices

La silice est l'un des produits connus le plus commun et abondant sur terre [5]. Il en existe vingt-deux sortes différentes: dix-sept sous forme cristalline, une sous forme liquide et quatre variétés amorphes. On la trouve dans de nombreuses pierres, le sable et plusieurs aiguilles de plantes sécrètent de la silice pure dans leurs spicules. Certaines en contiennent de 75% à 84%. Ces silices sont naturelles.

On peut également obtenir des silices de synthèse, différentes des silices naturelles, présentant des surfaces spécifiques élevées ainsi qu'une porosité variable.

Les silices classiques commerciales se divisent en trois classes principales:

- Les silicagels: hydrogels, aérogels, xérogels
- Les silices de combustion ou pyrogènes
- Les silices de précipitation

Les silicagels

▪ Les hydrogels

L'addition d'un silicate soluble à un acide (généralement du silicate de sodium et de l'acide sulfurique) conduit à la formation d'une hydrosolution. Des solvants, autres que de l'eau, (par exemple de l'éthanol, du glycérol ou de l'acétone) sont également utilisés pour produire des silices. On parle d'*aérogels*, lorsque l'alcool a pris la place de l'eau. Les propriétés de ces solutions changent en fonction du temps et la solution peut atteindre une structure dite mécanique. Lorsque la solution se transforme en solide, on obtient un *gel*.

Un *silicagel* est formé dans un domaine de concentration allant de 1% jusqu'à 15% de SiO_2 . La synérèse (perte d'eau) peut se poursuivre à faible vitesse. Ainsi des synérèses s'étendant sur plusieurs années ont été observées avec des gels à faible pH. Les hydrogels les plus concentrés et commercialisés ne montrent aucun signe évident de synérèse au-delà de plusieurs années de stockage. Certains hydrogels contenant une importante quantité d'eau sont broyés en fine poudre jusqu'à une taille de particules inférieures à 20 μm .

En général un hydrogel est séché de manière à le convertir en *xérogel*. L'hydrogel sec dépend des propriétés de l'hydrogel dont il est issu et de la méthode de séchage. Un silicagel normal de commerce est fabriqué à $\text{pH} < 4$, lavé, séché et grillé. Ses propriétés varient peu: surface réelle ou équivalente d'environ 800 m^2/g , volume de pore d'environ 0.4 cm^3/g et tailles de particules allant de quelques microns à quelques millimètres, jusqu'aux traditionnelles boules de silicagel de 6 mm. L'isotherme d'adsorption à l'azote de ce type de produits est essentiellement de type I, indiquant que la structure est microporeuse.

▪ Les xérogels

Il existe deux manières de préparer des xérogels possédant des structures poreuses différentes. La moins fréquente consiste à modifier les propriétés finales de l'hydrogel, en altérant les conditions sous lesquelles ce dernier est préparé. A l'aide de cette méthode, la surface spécifique peut décroître rapidement. Dans une région de $\text{pH} > 4$, elle peut être de 800 m^2/g

pour descendre à une valeur de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ à un pH de 9. Dans le même temps, le volume des mésopores augmente. Grâce à cette technique, de nombreux gels aux structures différentes sont préparés. Mais l'importante quantité nécessaire en silicate de sodium, la grande viscosité et la courte durée du temps de gélification, rendent difficile l'atteinte de l'homogénéité du système. Cette méthode n'est donc utilisée que de façon commerciale.

La méthode la plus courante consiste à former des hydrogels de la même manière que l'on prépare les gels dessiccateurs. Ils sont débarrassés des électrolytes par lavage, puis vieillis hydrothermiquement. Cette dernière étape consiste en des passages prolongés dans de l'eau chaude. Durant cette opération, la surface spécifique diminue et le volume des pores augmente. Les valeurs des matériaux produits commercialement sont de $350 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface et $1.2 \text{ m}^3/\text{g}$ pour le volume poreux. Le traitement hydrothermique peut être modifié en variant le pH de l'eau de 3.5 à 6.5. Après séchage, les xérogels résultants donnent dans le premier cas des surfaces de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume de pore de $0.3 \text{ m}^3/\text{g}$ et dans le second cas des surfaces de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume de pore de $0.8 \text{ m}^3/\text{g}$. L'isotherme à l'azote de ces substances est de type IV, due à la présence de mésopores. Dans certains cas, une isotherme peut révéler la présence de macropores à l'addition des mésopores qui constituent la majeure structure des pores.

Finalement, les propriétés des gels peuvent être modifiées lors du séchage. Un hydrogel séché à moins de 50°C ne subit généralement aucun changement de surface, alors qu'un chauffage aux alentours de 100°C entraîne une augmentation de la surface. Il est également possible d'augmenter le volume des pores en congelant l'hydrogel et en le séchant sous vide.

Le volume des pores moyens de xérogels est de $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la surface de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. L'hydrogel de départ est concentré à 70% d'eau. En devenant xérogel, le gel perd une grande partie de son eau. Il peut être déshydraté totalement par chauffage. Dans le procédé de déshydratation, il est difficile d'estimer le nombre de molécules d'eau adsorbées à la surface par rapport à celles faisant partie de la structure de la silice.

Le terme de *S-gel* est utilisé pour décrire un xérogel qui a subi un séjour prolongé dans l'eau chaude. Ce procédé forme des pores plus larges. Les particules d'un S-gel ont une taille typique de 1.5 nm et sont sphériques. Elles présentent un empilement cubique régulier.

Selon le même procédé (vieillissement hydrothermique), mais sous des conditions acides moins extrêmes, on peut former un *G-gel*. C'est un xérogel intermédiaire en surface et en volume de pore de respectivement $350 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dans ce cas, le procédé de vieillissement change l'orientation spatiale des particules qui se réarrangent pour former des agrégats. Cependant ce processus est relativement lent. En effet, deux couches d'eau, avec une

structure comparable à celle de la glace, entourent l'hydrogel dont les particules sont en contact avec l'eau adsorbée. Le milieu, par sa relative viscosité, va ralentir le mouvement et le réarrangement des particules. Ce phénomène explique la stabilité du S-gel hydrogel et la lenteur du processus de la formation d'agrégats. Le volume total ne change pas lors de la conversion de l'hydrogel. Par contre, les particules d'une taille de 1.5 nm dans le S-gel donnent dans le G-gel des agrégats de la taille de 10-20 nm (**Fig 2**). La surface spécifique diminue, alors que le diamètre des pores augmente.

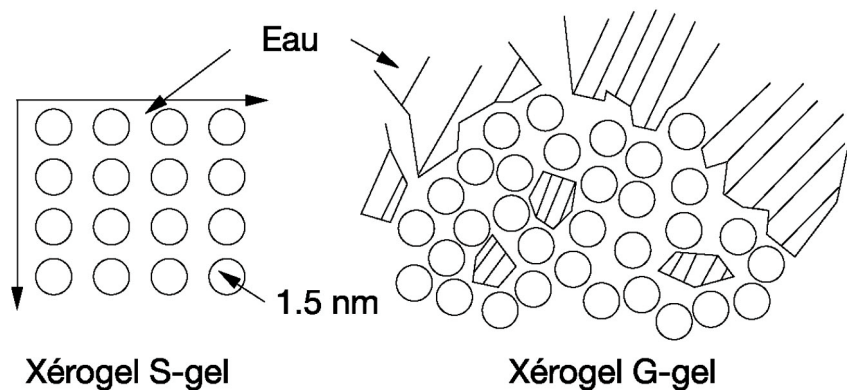


Fig. 2: Différence de structure entre les xérogels S-gel et G-gel

Les silices pyrogènes

Les silices pyrogènes sont obtenues à haute température. Il existe deux procédés principaux, à savoir: (I) l'hydrolyse de vapeur de tétrachlorure de silicium et (II) la fusion à haute température de sable par arc ou par plasma. Le premier est le plus connu.

- *Les silices de vapeur: Aérosils*

L'*Aérosil* est largement utilisée en laboratoire comme source de silice pure et son nom est devenu synonyme de silices obtenues à partir de la phase vapeur. Il est à noter qu'il n'existe aucune *Aérosil* qui ne soit une silice de vapeur, tout comme les silices de types Cabot Carbon et Dow-Corning. *Les Cab-O-Sils*, de la marque Cabot, sont d'ailleurs très similaires aux *Aérosils*. Ce sont des silices blanches, dont la poudre est si fine que leur densité est extrêmement faible. Leurs particules sont de l'ordre de 1.5 nm. Entre leurs particules des pores très étroits sont présents.

La méthode d'hydrolyse de flamme pour faire les Aérosils a été découverte en 1942 par Kloepfner de Degussa. La méthode consiste au brûlage de vapeurs de tétrachlorure de silicium avec de l'hydrogène, de l'oxygène ou directement des vapeurs d'eau. Les réactions sont :

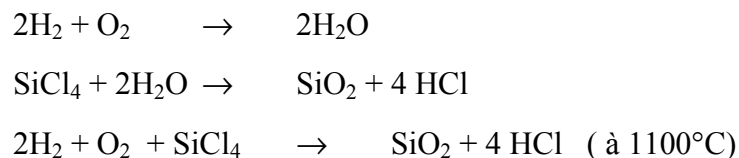


Fig. 3: Equations de la formation d'une silice pyrogène

Le mélange de gaz étant homogène, les conditions de formation sont les mêmes pour chaque particule de silice. On obtient des particules avec une distribution de tailles très étroite. Il est possible de modifier la surface par les conditions de réaction (concentration en SiCl_4 , température de flamme et temps de résidence dans la flamme), ce qui conduit à une plage de surfaces de 50 à 400 m^2/g . Après passage dans la flamme, la silice est coagulée et centrifugée pour éliminer l'acide chlorhydrique et les gaz de combustion. Le solide est ensuite traité à l'air humide chaud pour réduire la quantité d'acide à moins de 0.025%. Une fois purifiée, une Aérosil ou une Cab-O-Sil séchée a une pureté > 99.8% de SiO_2 .

Les Aérosils, comme les Cab-O-Sils, ont un effet épaississant sur de nombreux systèmes de liquides. Les particules de ces silices dispersées dans un liquide forment des chaînes par ponts hydrogènes en réseau désorganisé. Il faut un certain pourcentage de silice en suspension dans le liquide pour observer ce phénomène. Ce réseau réduit la capacité d'écoulement du liquide augmentant la viscosité du système. Sous agitation, le réseau de silice se casse pour se reformer sitôt l'agitation stoppée. Cette propriété rend certains gels à nouveau liquide sous agitation. Les liquides subissant cet effet sont dits *thixotropiques*. La possibilité de former un gel thixotropique est caractéristique pour certaines résines, adhésifs, enduits et solutions de plastiques.

▪ Les silices d'arc

Il s'agit de silices pyrogènes, obtenues commercialement par arc électrique: dans ce procédé, du sable de haute pureté est réduit en monoxyde de silicium dans un fourneau, puis réoxydé dans la phase vapeur avec l'air. Ce procédé produit également une silice de grande pureté. Mais, au contraire des silices de vapeur, leurs structures ont une faible tendance à former des chaînes par formation de ponts hydrogènes.

- *Les silices de plasma*

Ces poudres de silices ultra-fines sont fabriquées directement par volatilisation de sable dans un jet de plasma sous atmosphère inerte. Ce procédé nécessite une forte chaleur du plasma, produite par l'utilisation de gaz inertes, au travers duquel passe la fine poudre de sable anhydre. Le sable est complètement vaporisé. La taille des particules obtenues est de 1 nm, comme pour les Aérosils. Par contre, les silices de plasma n'ont pas la propriété de rendre les liquides thixotropiques.

En résumé, les silices pyrogènes ont des tailles de particules de l'ordre de 1 nm. Ces dernières peuvent s'agglomérer pour donner des particules plus grandes. Elles ont une structure non-microporeuse. Les silices fabriquées en présence d'hydrogène arrivent à former une sorte de chaîne grâce aux groupes hydroxyles à leur surface. La propriété de thixotropie est due à la présence de groupes OH à la surface des particules de silice. Il a été avancé que sans la présence d'eau, il n'était pas possible de produire suffisamment de groupes hydroxyles sur la surface. Plus tard, il a été constaté que ce n'était pas la présence de l'eau qui était la plus importante, mais celle de l'hydrogène.

Les silices faites sous conditions anhydres, comme les silices de plasma, sont généralement de structures et de taille de particules très variables. Elles ne possèdent pas la propriété de réduire la capacité d'écoulement de liquides. Leurs surfaces sont généralement plus faibles que pour les premières dues à la présence de particules plus larges.

Les silices de précipitations

Leurs surfaces varient de 80 à 700 m²/g. La taille moyenne des particules est de 3 à 26 μ m environ; leur pH en suspension dans l'eau peut aller de 4 à 10; l'eau qu'elles contiennent se situe entre 3 et 12%. On constate que ces silices ont peu de traits communs entre elles.

On peut supposer que la classe des silices de précipitation est similaire à la classe des gels, mais les conditions employées lors de leur préparation sont inhibitrices à l'obtention d'une structure en gel. Les silices de précipitation sont produites dans un milieu de dilution bien plus élevé que celui des gels. C'est pourquoi, il n'est pas surprenant que leur structure soit plus proche des silices de vapeur qui sont également fabriquées en système dilué. La taille de particules de base est d'ailleurs de 1 à 1.5 nm comme pour les Aérosils.

Il existe trois procédés principaux de fabrication.

- Les procédés directs conduisant à une croissance par agrégation: l'acide et le silicate sont additionnés simultanément à un bain de chlorure de sodium jusqu'à un pH de 8.5 pendant une vingtaine de minutes. La concentration en silicate est faible (< 6%).
- Les procédés en continu conduisant à une croissance par agrégation: une solution instable est formée par la neutralisation partielle de silicate dilué et est suivie d'une floculation avec un électrolyte fort. La solution est formée en moins de cinq secondes et la floculation en une minute après l'ajout d'un mélange de saumure et de chlorure de calcium.
- Les procédés conduisant à un accroissement par adjonction de monomère: une solution de silicate de sodium (0.4 - 4%) est neutralisée avec de l'acide sulfurique pour avoir un pH entre 7 et 8. Le silicate et l'acide sont ajoutés en proportion, de façon à maintenir le pH constant. Par ce procédé, les liens entre les particules sont plus forts. Une caractéristique de ce processus est la perte progressive de surface avec l'accroissement.

En résumé, la préparation d'une silice de précipitation est proche de celle d'un gel. Par contre, sa structure est très différente.

2.2.2 Surface des silices et groupes fonctionnels

L'aspect chimique de la surface des silices a été examiné de manière intensive depuis le début des années 1990 par des techniques modernes [6]. La compréhension et le contrôle des surfaces des silices sont d'une grande importance, particulièrement en électronique. La surface de silice « gravée », dopée, additionnée d'un film de déposition est essentielle pour obtenir la structure désirée dans les procédés de fabrication des substrats de silice.

- *Groupes fonctionnels à la surface des silices*

L'élément structural de base est le tétraèdre SiO_4 . Il est évident qu'en surface une autre structure doit exister, pour permettre au silicium de compléter sa sphère de coordination. Fondamentalement, elle peut avoir lieu par la création de fonction de type *silanols* (A) ou *siloxanes* (B) [7]:

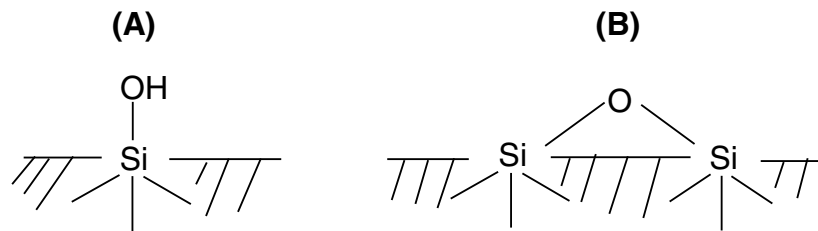


Fig. 4: Groupes fonctionnels essentiels à la surface des silices

C'est en 1934 que fut suggéré pour la première fois que la valence libre des atomes de silicium à la surface pouvait être saturée par des groupes silanols.

Identification des groupes silanols

- *Teneur en eau des silices*

Par chauffage, les silanols contigus peuvent se condenser en formant de l'eau et créer ainsi des siloxanes. Le poids perdu à 1000-1100°C a été utilisé pour déterminer quantitativement le nombre de groupes silanols. Cependant, il semble douteux que cette méthode puisse être utilisée de manière efficace. Dans les pores étroits, de l'eau physisorbée peut être retenue dans la silice, même après un chauffage à près de 150°C. De plus, beaucoup de silices contiennent des groupes hydroxyles à l'intérieur de leur structure. Il est donc facilement imaginable que quelques groupes silanols n'aient pas condensé dans la structure.

Après chauffage à 100°C, il a été démontré que deux groupes silanols voisins pouvaient encore être protégés par la formation d'un complexe stable avec une molécule d'eau fortement adsorbée (**Fig. 5**). Cette affirmation a été vérifiée par une isotherme de désorption d'une silice saturée en eau. Les sites d'adsorption d'eau correspondent exactement à la moitié du nombre de molécules d'eau libérées par chauffage.

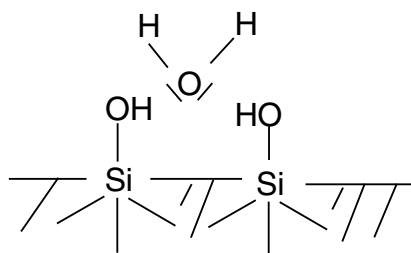


Fig. 5: Une molécule d'eau adsorbée pour deux groupes silanols

La perte de poids jusqu'à 200°C est donc due au départ des molécules d'eau libres adsorbées à la surface de la silice (**Fig. 5**). Au-delà de cette température, l'eau éliminée par chauffage provient de la condensation des groupes silanols à la surface.

Le nombre de groupes hydroxyles moyen pour une silice est estimé à 5 OH/100Å² en théorie. En pratique, ce nombre est de l'ordre de 2-3 OH/100Å² comme nous le verrons dans la partie «Résultats et discussion».

▪ Réactivité des silanols

Les groupes silanols sont faiblement acides et par conséquent, les particules de silice acquièrent une charge négative en milieu alcalin. Les ions H⁺ peuvent être remplacés par des ions Na⁺. Ces derniers s'associent aux ions O⁻ attirés par les électrons.

Les groupes silanols de la surface peuvent être neutralisés avec une base forte, habituellement de l'hydroxyde de calcium ou de l'hydroxyde de sodium. Par contre, il s'agit d'éviter la dissolution de la silice. A cet effet, du chlorure de sodium est ajouté à la solution.

Il est également possible de faire réagir les groupes silanols avec du chlorure de thionyle (SOCl₂). Pour chaque groupe hydroxyle, un atome de chlore est retenu à la surface. Cette réaction permet d'évaluer le nombre de groupes silanols à la surface.

La réaction avec le diborane permet de différencier les groupes silanols des molécules d'eau adsorbées à la surface. Le diborane réagit avec l'eau libre selon le schéma:

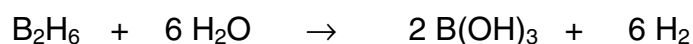


Fig. 6: Réaction du diborane avec de l'eau

Avec les groupes silanols la réaction est:

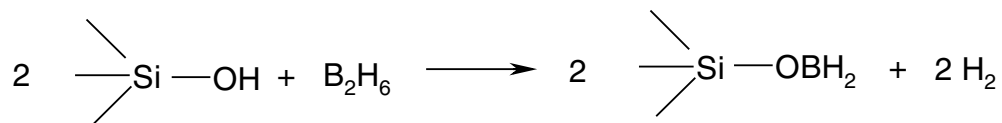


Fig. 7: Réaction du diborane avec les groupes silanols

Il a été déterminé grâce à cette réaction qu'à une température de dégazage de 150°C, il ne reste pratiquement plus aucune molécule d'eau libre. Pour être certain de les éliminer complètement, l'idéal serait de chauffer à plus haute température, mais en prenant le risque d'éliminer également des groupes silanols à partir de 200°C.

Les silanols réagissent également avec les chlorures d'aluminium et de bore. Des réactions de silylation ou d'estérification avec des alcools sont également possibles pour avoir une idée de leur nombre à la surface.

La spectroscopie infrarouge reste un excellent moyen pour analyser la surface des silices. La bande à 3750 cm^{-1} est représentative des groupes silanols isolés, celle à 3660 cm^{-1} correspond aux silanols à faibles liaisons hydrogènes et celle à 3520 cm^{-1} aux silanols à fortes liaisons hydrogènes. Après chauffage à 500°C, la bande à 3520 cm^{-1} disparaît. Dès 950°C, la bande à 3660 cm^{-1} n'est plus visible non plus, au contraire de celle à 3750 cm^{-1} qui augmente en intensité indiquant un plus grand nombre de groupes silanols sans interaction. Les fortes liaisons hydrogènes disparaissent en premier, les groupes silanols voisins condensant pour former de l'eau dès 200°C. Les chances sont donc faibles pour que les groupes restants soient suffisamment proches pour former des liaisons hydrogènes fortes.

Identification des groupes siloxanes

L'existence de groupes siloxanes (Si-O-Si) à la surface de silice a été suggérée par le fait que le nombre de silanols observés n'était pas suffisant pour recouvrir toute la surface. Après chauffage à très haute température, la surface ne présente plus de groupes silanols, mais des siloxanes. Ces derniers sont très peu réactifs, ce qui entraîne que certaines silices pyrogènes d'arc ou de plasma résistent aux attaques chimiques. Quand la liaison siloxane s'ouvre, le processus ne s'arrête généralement pas à ce stade, la silice commençant à se dissoudre.

La liaison entre l'oxygène et le silicium est très forte. L'oxygène perd beaucoup de sa basicité et participe faiblement aux liaisons hydrogènes. Il en résulte une surface hydrophobe après chauffage de la silice à haute température.

La densité des groupes silanols sur la surface d'une silice est faible ($5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$). Cette faible densité est due à l'orientation des valences du silicium. La quatrième valence pour un silanol est perpendiculaire à la surface. Une liaison siloxane par l'angle qu'elle forme à 50° est beaucoup plus stable.

Lorsqu'une silice hydroxylée est chauffée à une température n'excédant pas $400\text{-}450^\circ\text{C}$, les liaisons siloxanes formées par déshydroxylation sont sous tension. Cette tension est due à la forte distorsion des groupes SiO_4 à la surface. En présence d'eau, ces siloxanes redeviennent immédiatement des silanols. Mais en chauffant la silice à une température plus élevée, au-delà de 500°C , les groupes siloxanes formés ne sont plus hydrolysables. La tension d'angle est éliminée, rendant la surface définitivement non-réactive et plus stable.

La détermination de la quantité de groupes silanols à la surface semble simple, mais présente des inconsistances. Des considérations structurales suggèrent une densité d'environ $5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$. Beaucoup de réactions, telle que la formation de silanolates, la neutralisation, l'estérification et l'échange de chlore donnent des résultats en accord entre eux, mais inférieurs à ceux déterminés par calcination (facteur $\frac{1}{2}$). Sur des surfaces très hydroxylées, le nombre de groupes silanols est en général obtenu par réactions chimiques, mais n'atteint jamais la valeur de $5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$. Cette contradiction peut être expliquée de deux manières: soit une molécule d'eau libre adsorbée à la surface forme un pont hydrogène très fort avec deux groupes silanols, soit la surface contient des disilanols dont un seul réagit avec les bases, alcools, thionyle, etc. Cependant, les deux explications restent peu satisfaisantes.

2.2.3 Applications industrielles des silices

Les silices sont essentiellement employées en chromatographie et comme composants de base dans les puces électroniques. Mais elles peuvent avoir de nombreuses autres applications [4]. Nous les retrouvons comme agent de renforcement dans les caoutchoucs non-noirs à la place des noirs de charbons, comme composant de plastique, comme transporteur et épaississant de liquide, comme stabilisateur dans la bière, comme composant abrasif dans la pâte à dentifrice, comme substrat pour la catalyse et comme agent dessiccateur.

2.3 Généralités sur les cyclodextrines [8]

2.3.1 Histoire des cyclodextrines

Les trois états de développement de la chimie de la cyclodextrine.

Sa découverte de 1891 à 1930

La première référence à une substance qui plus tard, fut appelée *cyclodextrine*, a été publiée par Villiers en 1891. Il isola environ 3g de substance cristalline de 1000g d'amidon et détermina sa composition comme étant $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$. Villiers nomma ce produit *cellulosine*, car il ressemblait beaucoup à la cellulose par sa résistance à l'hydrolyse acide et par ses propriétés non-réductrices.

Douze ans plus tard, Schardinger, qui étudiait les différentes façons d'isoler les bactéries de l'amidon résistantes à haute température et responsables de certains cas d'empoisonnement de nourriture, publia un rapport sur la formation de petites quantités de deux différents produits cristallins lors de la digestion d'amidon par des micro-organismes. Ces substances paraissaient être semblables à la *cellulosine* de Villiers. Schardinger continua à étudier ces dextrines cristallines dans l'expectative d'apporter un peu de lumière sur la synthèse et la dégradation de l'amidon. Il nomma le microbe responsable de cette dégradation *Bacillus macerans*. Il rapporta que 25-30% de l'amidon pouvait être converti en dextrine cristalline. Dans toutes ces expériences le produit majeur cristallin formé fut appelé α -*dextrine*. La façon la plus simple que Schardinger trouva pour distinguer l' α de la β -dextrine fut de former un complexe avec le iode. Le cristal d' α -dextrine/iode est bleu en présence d'humidité et gris en milieu sec, alors que le complexe de β -dextrine/iode est toujours brun. La chimie fondamentale de la cyclodextrine commença donc avec Schardinger.

Dans les vingt-quatre années qui suivirent la dernière publication de Schardinger (1911), le groupe de Pringsheim eut le mérite de découvrir que les dextrines cristallines et leurs acétates ont fortement tendance à former des complexes avec divers produits organiques.

- *Etude des cyclodextrines et de leurs complexes d'inclusion entre 1930 et 1970*

Au début des années 30, Freudenberg et ses collaborateurs arrivèrent à la conclusion que les dextrines cristallines de Schardinger étaient construites à partir d'unités de maltose et ne

contenaient que des liaisons α -1,4-glycosidiques. Entre 1948 et 1950, la γ -cyclodextrine fut découverte et sa structure élucidée.

Dans les années 50, deux groupes, celui de D. French et celui de F. Cramer, commencèrent à travailler intensivement sur la production enzymatique de cyclodextrine en la fractionnant de façon à ce qu'elle soit pure et à la caractériser afin de connaître sa chimie véritable et ses caractéristiques physiques.

Le groupe de Cramer [9] s'intéressa aux complexes d'inclusion que pouvaient former les cyclodextrines avec d'autres molécules. Avec Freudenberg et Plieninger, Cramer démontra en 1953 que par formation de complexes avec la β -cyclodextrine il était possible de protéger des substances oxydables à l'air, d'augmenter la solubilité de drogues faiblement solubles, de réduire la volatilité de certains produits.

La première revue sur la cyclodextrine fut publiée en 1957 par French [10]. Il apparut dans cette revue une fausse information sur les dextrines: leur haute toxicité.

Au début des années 60, les dextrines devinrent très intéressantes car prometteuses pour de nombreuses études industrielles. Mais elles coûtaient toujours cher et étaient considérés comme toxiques. Leur utilisation pour la consommation de l'homme était donc remise en question.

- *Production industrielle et utilisation des cyclodextrines de 1970 à nos jours*

Après des études de toxicologie adéquates, il fut prouvé que toutes toxicités attribuées aux cyclodextrines avaient pour origine la formation de complexes avec des impuretés, des formes inadéquates d'administration ou un dosage extrême. Mais aucune toxicité n'était due à la cyclodextrine elle-même. Une fois ce fait reconnu, beaucoup de scientifiques commencèrent à développer des cyclodextrines contenant des produits à l'usage des humains. A partir de là, le nombre de publications ayant trait aux cyclodextrines augmenta rapidement. On estime à 15'000 le nombre de publications traitant des cyclodextrines à fin 1997. Jusqu'à la fin des années 1970, un kilo de β -cyclodextrine coûtait 2000\$ US. Aujourd'hui, il en est produit 1000 tonnes par an et son prix n'est plus que de quelques dollars par kilo. Même plusieurs de ses dérivés sont produits industriellement. Un grand nombre est utilisé en chimie fine et en chromatographie. Ils sont aussi étudiés comme stabilisateurs, catalyseurs, porteurs potentiel de drogues, etc.

2.3.2 Fondements de la chimie des cyclodextrines

- *Caractéristiques structurales*

La famille des cyclodextrines est constituée de trois produits majeurs industriellement fabriqués et de plusieurs oligosaccharides mineurs et plus rares. Les trois plus importantes cyclodextrines sont cristallines, homogènes, non-hygroscopiques, et ont la structure d'un tore (une bague) construit à partir d'unités glucopyranoses liées par des liaisons α -1,4. L' α -cyclodextrine en comprend six, la β -cyclodextrine (cyclomaltoheptaose, cycloheptaamylose, β -cyclodextrine, C7A) en comprend sept et la γ -cyclodextrine huit. Les caractéristiques importantes des cyclodextrines sont regroupées dans le **Tableau 1** (p. 22).

La nomenclature de la cyclodextrine n'est pas exacte. Le maltose est un dissaccharide et donc le cyclomaltoheptaose peut être interprété comme étant quatorze glucopyranoses contenant des oligosaccharides cycliques. Cependant, les produits principaux des cyclodextrines sont connus et fabriqués industriellement ce qui fait que leurs noms n'ont pas besoin d'être changés.

La conformation des carbones C1 des unités glucopyranoses est telle que les groupes hydroxyles secondaires sont situés sur l'un des deux bords du tore (grande face) et tous les hydroxyles primaires se trouvent sur l'autre bord (petite face). Le tore peut donc être caractérisé par un cylindre conique tronqué (**Fig. 8** p. 23). La cavité est respectivement bordée par les groupes hydroxyles et par les oxygènes des ponts glucosidiques. Les électrons non-appariés des oxygènes des ponts glucosidiques sont directement tournés vers l'intérieur de la molécule ce qui confère à la cavité de la cyclodextrine une haute densité électronique et son caractère de base de Lewis. Chaque unité glucopyranose contient cinq carbones chiraux (unité D (+)). Les cyclodextrines ont donc des propriétés chirales.

Les groupes C-2-OH des unités glucopyranoses peuvent former des ponts hydrogènes avec les groupes C-3-OH des unités glucopyranoses adjacentes. Dans les molécules de cyclodextrines, une seconde ceinture se forme uniquement avec des ponts hydrogènes. Elle peut expliquer en partie la rigidité de la structure de la β -cyclodextrine mais surtout, qu'elle soit la moins soluble dans l'eau. Dans le cas de l' α -cyclodextrine, seuls quatre ponts H se forment au lieu des six possibles, en raison de la distorsion d'une des positions. Pour la γ -cyclodextrine, comme elle n'est pas co-planaire, elle est beaucoup plus flexible et est aussi la plus soluble des trois dextrines.

Tableau 1: Caractéristiques des différentes cyclodextrines

Types	α	β	γ
Nombre d'unités glucoses	6	7	8
MM [g/mol]	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C [g/100ml]	14.5	1.85	23.2
$[\alpha]_D$ 25°C	150 \pm 0.5	162.5 \pm 0.5	177.4 \pm 0.5
Diamètre de la cavité[Å]	4.7 - 5.3	6.0 - 6.5	7.5 - 8.3
Hauteur [Å]	7.9 \pm 0.1	7.9 \pm 0.1	7.9 \pm 0.1
Volume [Å³]	174	262	427
Volume d'une mole de cyclodextrine [ml /mol]	104	158	256
Volume d'un gramme de cyclodextrine [ml/g]	0.10	0.14	0.20
Forme cristalline	Hexagonal plan	Parallélogramme monoclinique	Prisme quadratique
Nombre de molécules d'eau / molécule de cyclodextrine	6	11 - 12	17
pK à 25°C	12.332	12.202	12.081

Les ponts-H intermoléculaires entre les groupes hydroxyles primaires et secondaires de deux molécules assurent la stabilité du réseau.

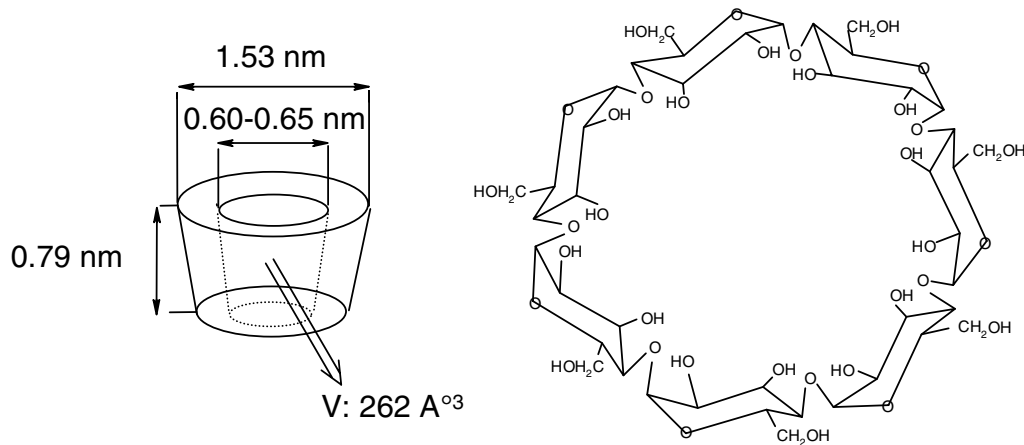


Fig. 8: Structure de la β -cyclodextrine

Les groupes hydroxyles secondaires sont situés sur les bords de l'ouverture plus large et les hydroxyles primaires sur l'autre, ce qui permet une rotation libre de ces derniers et réduit le diamètre effectif de la cavité. De plus, la grandeur des cyclodextrines n'est pas régulière dans l'ouverture du cylindre. Elles se déforment («collapsed cylinder») et leurs largeurs effectives sont souvent plus petites. Par les positions de leurs fonctions hydroxyles et de leurs oxygènes des ponts glucosidiques, les cyclodextrines présentent une grande face et un pourtour hydrophile alors que leur petite face et leur cavité sont hydrophobes (**Fig.9**).

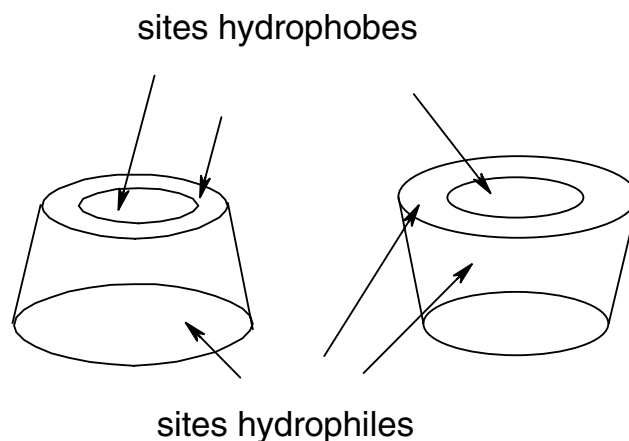


Fig. 9: Représentation schématique des régions hydrophobes et hydrophiles des cyclodextrines

2.3.3 Production de cyclodextrines

L'enzyme cyclodextrine glucosyl transférase (CGT-ase) est produite par un grand nombre de micro-organismes tels que *Bacillus macerans*, *Bacillus circulans*. Le génie génétique a permis d'activer l'enzyme et, à l'avenir, encore plus d'enzymes seront utilisées dans les productions industrielles.

Le premier pas dans la production de cyclodextrine est la liquéfaction de l'amidon à température élevée. Pour réduire la viscosité de la solution, elle est hydrolysée à un degré optimum. La préhydrolyse de l'amidon ne doit pas contenir de glucose ou de molécules d'oligosaccharides plus petites car ils réduisent fortement la formation de cyclodextrines. Après refroidissement à la température idéale, CGT-ase enzyme est ajoutée à la solution d'amidon. L' α -, β - et γ - cyclodextrines se forment alors et doivent être séparées du mélange compliqué partiellement hydrolysé. Dans le cas de la technologie de solvants, un agent complexant approprié est ajouté au mélange. Si c'est du toluène, le complexe formé par toluène/ β -cyclodextrine est séparé immédiatement. Si c'est du 1-décanol qui est ajouté au mélange, c'est principalement de l' α -cyclodextrine qui est produite, tandis que dans le cas du cyclohexadécanol, le produit principal sera de la γ -cyclodextrine. D'autres agents de complexation sont également utilisés. Le choix dépend du prix, de la toxicité, mais principalement de la facilité avec laquelle les solvants sont supprimés pour donner les produits cristallins. Les complexes insolubles sont séparés du mélange par filtration. L'élimination du solvant du complexe est généralement réalisée après suspension dans l'eau, par distillation ou par extraction. La solution aqueuse obtenue après suppression du solvant de complexation est traitée sur charbon actif et filtrée. Les cyclodextrines sont séparées ensuite de la solution par cristallisation et filtration. La pureté des cyclodextrines ainsi obtenue industriellement est généralement supérieure à 99%.

2.3.4 Complexes d'inclusion

La cavité de la cyclodextrine est hydrophobe en raison de l'orientation des électrons non-appariés des atomes d'oxygène vers l'intérieur de la cavité. Néanmoins en solution aqueuse, des molécules d'eau parviennent à occuper la cavité. Cette situation est très défavorable au niveau énergétique (interaction polaire-apolaire). Ces molécules d'eau sont par conséquent facilement remplacées dans la cavité par une molécule moins polaire (**Fig. 10**)[8][11].

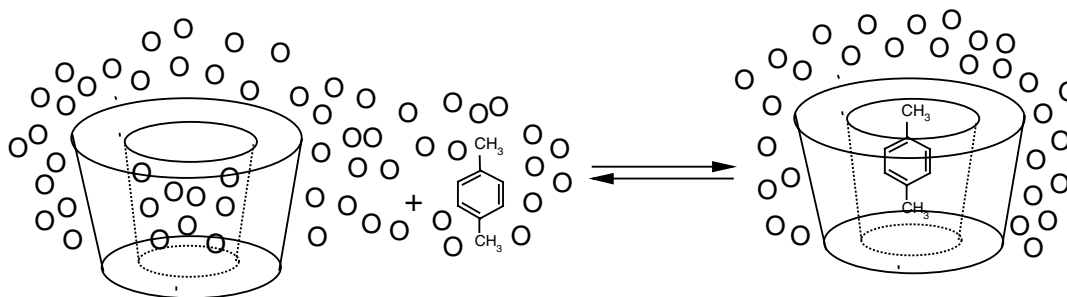


Fig. 10 : Représentation schématique de formation de complexes d'inclusion
Le p-xylène est la molécule incluse dans la cavité; les molécules d'eau sont représentées par les cercles

La formation de complexes d'inclusion résulte essentiellement du départ de la cavité des molécules d'eau vers l'extérieur, au profit d'une molécule plus apolaire suffisamment petite pour entrer dans la cavité [12][13]. La nouvelle molécule incluse se dirigera toujours de façon à avoir sa partie la plus hydrophobe à l'intérieur de la cavité.

Les facteurs principaux de la formation de complexes sont les forces de Van der Waals. Les ponts hydrogènes et les effets stériques sont également importants. La présence d'un solvant, en plus de la molécule incluse dans la cavité, complique singulièrement le nombre d'interactions.

La cyclodextrine est donc la molécule hôte. La force du complexe de formation est la substitution des molécules d'eau, défavorables au niveau énergétique, par une molécule plus appropriée donc plus apolaire. Une, deux, trois molécules de cyclodextrines peuvent contenir une ou plusieurs molécules incluses. Le rapport le plus fréquent et le plus simple est de 1/1 entre la β -cyclodextrine et la molécule incluse. Mais il existe des associations du type 2/1, 1/2, ou 2/2 [11].

Un équilibre est établi entre les espèces associées et dissociées, avec une constante de stabilité K . L'association de la cyclodextrine avec la molécule (D) et la dissociation de la forme complexe cyclodextrine/molécule incluse est gouvernée par l'équilibre thermodynamique suivant:

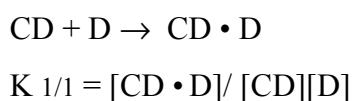


Fig. 11: Equation de l'équilibre thermodynamique de la complexation [8]

Les plus importantes conséquences de la formation de complexes d'inclusion sont:

- Les propriétés spectrales de la molécule incluse sont modifiées. Par exemple, les déplacements chimiques des atomes en résonance magnétique nucléaire (RMN) sont modifiés. Si la molécule est achirale elle devient optiquement active une fois insérée dans la cyclodextrine qui est chirale. Son maximum en spectroscopie UV s'en trouvera également fortement déplacé.
- La réactivité de la molécule incluse est généralement diminuée par stabilisation. Néanmoins dans certains cas, la cyclodextrine se comporte comme une enzyme artificielle accélérant les réactions et modifiant le mécanisme de réaction.
- La volatilité et la diffusion de la molécule incluse sont fortement diminuées.
- La forme hydrophobe de la molécule par complexation devient hydrophile. Sa mobilité en chromatographie en est changée.
- A l'état solide, la substance complexée est incluse dans une matrice d'hydrates de carbone formant un microcristal ou une poudre amorphe, même si elle est un gaz. Le complexe est hydrophile donc facilement soluble.

Les deux principales forces du processus d'inclusion sont:

- Les forces de répulsion entre les molécules d'eau et l'intérieur hydrophobe de la cyclodextrine.
- Les forces de répulsion entre le solvant polaire (l'eau ou autre) et la molécule incluse non polaire. Ce dernier facteur n'entre pas en ligne de compte si l'inclusion se fait sans solvant.

2.3.5 Dérivés des cyclodextrines

Des recherches ont été entreprises pour modifier les cyclodextrines. Elles contiennent soit 18 (α -cyclodextrine), 21 (β -cyclodextrine) ou 24 (γ -cyclodextrine) groupes hydroxyles rendant le nombre de dérivés possibles illimité. Depuis 1997, les synthèses de plus de 1500 dérivés ont été publiées. Ils peuvent être classifiés soit en fonction de leurs substituants, de leur polarité, de leur taille, soit en fonction de leur application: comme porteurs (agents solubilisants, stabilisateurs) pour des substances biologiquement actives; comme modèles enzymatiques, agents de séparation, catalyseurs, additifs (détergents, modificateurs de viscosité, etc.).

La majorité des cyclodextrines modifiées n'a jamais été utilisée parce qu'elle s'associe à des synthèses compliquées conduisant à des produits coûteux. Industriellement, uniquement les dérivés suivants sont produits: les cyclodextrines perméthylées, hydroxylées, acétylées ou ramifiées par des sucres (glucosyl, maltosyl- β -cyclodextrine).

Actuellement, environ cent différentes cyclodextrines dérivées sont commercialement produites en chimie fine, principalement pour être utilisées en chromatographie, et comme intermédiaire de synthèse.

Des dérivés ont même été synthétisés pour agrandir la taille de la cavité de la cyclodextrine en fixant des substituants sur les hydroxyles primaires et secondaires. Ces agrandissements peuvent être de type hydrophile dans le cas où des groupes hydroxyles sont attachés sur l'anneau, ou alors hydrophobes, si on substitue les hydroxyles primaires avec de longues chaînes d'acides gras. Ces molécules peuvent se comporter comme des détergents. Mais, l'utilité de tels dérivés n'est pas encore bien définie. D'ailleurs, le dérivé de cyclodextrine idéal n'existe pas encore.

2.3.6 Applications industrielles des cyclodextrines

L'utilisation de cyclodextrines en pharmacie, cosmétique, alimentation, production chimique et technologie est de plus en plus importante. De nouvelles applications sont attendues pour leur utilisation en protection environnementale, biotechnologie, et dans plusieurs industries comme l'industrie textile. Mais c'est principalement pour leur potentiel de séparation, surtout en chromatographie analytique et en technique d'électrophorèse, que les cyclodextrines sont intéressantes. Leurs centres chiraux permettent de séparer des produits énantiomères.

PARTIE THÉORIQUE

3. Partie théorique

3.1 Isothermes d'adsorption

3.1.1 Définition d'une isotherme

La quantité de gaz adsorbée par un solide, N_a ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) dépend de la température T , de la pression P de la vapeur et de la nature du solide. On a une fonction:

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (1)$$

Pour une température T fixe, N_a sera fonction de:

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad \text{ou} \quad N_a = f(P/P_0)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (\text{si } T < T_c) \quad (2)$$

La fonction (2) représente l'isotherme d'adsorption du gaz considéré sur le solide.

3.1.2 Classification des isothermes d'adsorption

La classification IUPAC comprend six types d'isothermes (**Fig. 12**) [14].

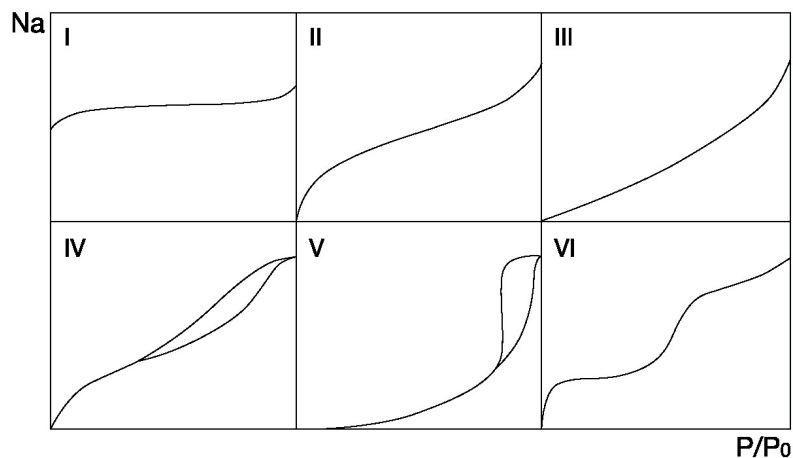


Fig. 12: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

- Isotherme de type I:** Elle est représentative des solides microporeux (pores < 2 nm) à relativement petites surfaces externes. Cette isotherme a une valeur limite lorsque P/P_0 tend vers 1 qui correspond à la saturation des micropores. Elle traduit de fortes interactions adsorbat-adsorbant et est réversible. Le modèle théorique qui la décrit le mieux est celui de Langmuir.
- Isotherme de type II:** Elle est représentative des surfaces non-poreuses ou macroporeuses (pores > 50 nm). Elle est réversible et n'a aucune limite d'adsorption, d'où une capacité d'adsorption multicouche. Elle peut également correspondre à une isotherme de type I + II, c'est à dire une surface microporeuse possédant une importante surface externe. Le modèle théorique qui la décrit le mieux est celui du BET.
- Isotherme de type III:** Elle est représentative des surfaces non-poreuses ou macroporeuses. Cette isotherme se caractérise par une forme convexe due aux faibles interactions adsorbat-adsorbant.
- Isotherme de type IV:** Elle est représentative des surfaces mésoporeuses (2 nm $<$ pores $<$ 50 nm). Aux basses pressions, elle suit une isotherme de type II, puis sa pente diminue aux pressions plus élevées. Sa principale caractéristique est une boucle d'hystérèse à la désorption due à la condensation de l'adsorbat dans les mésopores. Cette condensation commence déjà à l'adsorption dans les pores les plus étroits. Son analyse donne une estimation raisonnable de la surface spécifique et de la distribution des pores.
- Isotherme de type V:** Elle est représentative des surfaces microporeuses et mésoporeuses. Sa forme convexe est le reflet d'une faible interaction adsorbat-adsorbant. Contrairement au type III, le type V a un point d'inflexion et atteint un plateau dans la région multicouche. Elle a une boucle d'hystérèse à la désorption due à la condensation de l'adsorbat dans les mésopores.
- Isotherme de type VI:** Elle est représentative d'une adsorption multicouche sur un solide non-poreux. La hauteur de chaque marche dépend du système, de la température et correspond à une monocouche. Dans les cas les plus simples, la monocouche est constante pour deux ou trois couches adsorbées.

3.2 Théorie de Dubinin et ses extensions

3.2.1 Equation de Dubinin-Radushkevich (DR) et de Dubinin-Astakhov (DA)

En 1914, Polanyi proposa un potentiel théorique pour expliquer le phénomène d'adsorption en prenant l'espace d'adsorption à proximité du solide [15]. Cet espace est caractérisé par une succession de surfaces équipotentielles correspondantes à des valeurs définies du potentiel d'adsorption ε . Ce potentiel représente le travail nécessaire, à pression P , au transfert d'une molécule de la phase gazeuse vers la surface. Ce potentiel d'adsorption est défini par:

$$A = \varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3)$$

L'équation (3) est égale à $-\Delta G$ d'adsorption. Cette différence d'énergie libre de Gibbs correspond au transfert de l'adsorbé de l'état gazeux à la pression de saturation P_0 , vers l'état adsorbé dans les micropores à la pression P .

La différence d'énergie libre de Gibbs vaut: $\Delta G = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ (4)

Polanyi postula l'invariance de la fonction $W = f(A)$ appelée *courbe caractéristique* d'adsorption. W représente le volume microporeux rempli à la pression P .

Dans les années 1940, Dubinin reprit cette idée pour la description de l'adsorption de vapeurs par les charbons actifs.

L'étude systématique de l'adsorption de molécules simples (C_6H_6 , N_2 , etc...) révéla que [16][17]:

- La fonction $W = N_a \cdot V_m = f(A)$ était de type Gaussien
- Un facteur empirique, appelé *coefficient d'affinité* β , permet de superposer les courbes caractéristiques à celle du benzène (référence avec $\beta_{C_6H_6} = 1$) [18]

Dubinin et Raduschkevich proposèrent en 1947 l'expression:

$$W = W_0 \cdot \exp \left\{ -B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right\} \quad (\text{Equation DR}) \quad (5)$$

où:

$$W = N_a \cdot V_m \quad (6)$$

et où B, appelé constante structurale, dépend du solide. Plus tard, il a été montré que β pouvait être calculé, avec une bonne approximation, par le rapport des parachores ou des volumes molaires des adsorbats, le benzène étant pris comme référence[19][20].

La relation entre le volume total des pores W_0 et N_{am} le nombre limite de moles adsorbées par gramme de charbon est:

$$W_0 = N_{am} \cdot V_m \quad (7)$$

En 1971, l'équation DR fut généralisée à d'autres solides microporeux, en particulier les zéolithes et plus tard les argiles [21][22].

Par l'introduction d'un exposant n pouvant varier de 1 à 7, Dubinin et Astakhov arrivèrent à:

$$W = W_0 \cdot \exp\left\{-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right\} \quad (\text{Equation DA}) \quad (8)$$

où E_0 est l'énergie caractéristique en relation avec la grandeur moyenne des pores du système et n mesure l'hétérogénéité du système [18].

L'énergie caractéristique est reliée à B, dans le cas de l'équation DR (5) par:

$$E_0[\text{kJmol}^{-1}] = 0.01915 / \sqrt{B} \quad (9)$$

Pour une distribution de pores étroite, n prend généralement la valeur de 3, mais il peut varier de 1 à 3. Pour les charbons actifs, n est souvent égal à 2, ce qui nous ramène à l'équation DR (5).

La linéarisation de l'équation (8) donne :

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n \quad (10)$$

En représentant le $\ln(W)$ en fonction de $(A/\beta)^n$, on obtient en principe une droite de pente $(1/E_0)^n$ et une ordonnée à l'origine égale au $\ln W_0$. L'énergie caractéristique peut être reliée à E , l'énergie du système, par:

$$E = E_0\beta \quad (11)$$

3.2.2 Equation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK)

En 1952, Kaganer suggéra une forme modifiée de l'équation DR pouvant servir à la détermination de la surface spécifique de solides non-poreux [23]. Il conserva le principe de la courbe caractéristique et de la forme gaussienne des potentiels d'adsorption, mais remplaça le concept de remplissage des micropores par un recouvrement de surface θ .

$$\theta = N_a/N_{am} \quad (12)$$

L'équation correspondante devient l'équation DR et linéarisée elle donne:

$$\ln N_a = \ln N_{am} (DRK) - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \quad (\text{Equation DRK}) \quad (13)$$

L'équation DRK ($10^{-3}-10^{-2} < P/P_0 < 0.1$), correspond à l'adsorption d'une monocouche théorique, car aux pressions plus élevées ($0.05 < P/P_0 < 0.3$), l'adsorption devient multicouche et correspond au modèle du BET (p. 36-37) [24][25][26].

La théorie DRK a été confirmée par certains auteurs [27] et réfutée par d'autres [28].

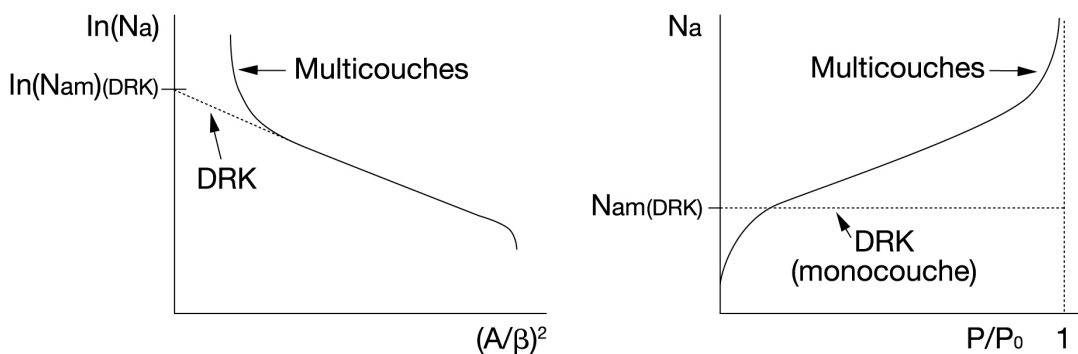


Fig. 13: «Réalité multicouches» pour la représentation graphique de l'équation DRK et de l'isotherme

3.3 Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

3.3.1 Equation du BET

L'adsorption qui a lieu en dehors des micropores, donc dans les méso- et macropores ou sur une surface ouverte, est décrite par l'équation classique dite du BET, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller [29].

Elle correspond à une adsorption multicouche sur la surface. Le traitement des données d'une isotherme par l'équation du BET est utilisé pour la détermination de surface spécifique, mais ne s'applique pas à un solide microporeux. La capacité de la monocouche N_m (BET) obtenue par l'analyse du BET correspond à la quantité requise formellement pour recouvrir la surface d'une monocouche (en fait le processus fait intervenir des couches multiples). Le traitement du BET conduit par conséquent à la surface spécifique d'un solide non-poreux [25].

L'équation du BET est un modèle basé sur la cinétique d'adsorption originalement proposé par Langmuir pour une monocouche, mais élargie aux couches multiples [30].

Les hypothèses de travail sont :

- Un état d'équilibre dynamique (modèle de Langmuir).
- Toutes les couches exceptée la première ont une chaleur de désorption égale à l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbat liquide. La première couche a une énergie de désorption E_d unique.
- Pour toutes les couches exceptée la première, les conditions d'évaporation et de condensation sont identiques.
- Pour la première couche, les énergies d'interactions latérales ne sont pas prises en compte.
- A la pression de saturation le nombre de couches devient infini.

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé un modèle mathématique traitant simultanément les équilibres du type de Langmuir pour les 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème}... couches simultanément [24]. L'équation finale devient :

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_m(BET) \cdot c} + \frac{c - 1}{N_m(BET) \cdot c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Equation du BET}) \quad (14)$$

où N_a est la quantité adsorbées en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ à la température T et la pression P et N_{am} (BET) est la capacité de la monocouche équivalente.

La grandeur c est:

$$c = \exp\left\{\frac{E_d - \Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right\} \quad (15)$$

- Plus c est élevée (~ 10 et plus) plus le type d'isotherme II est marqué.
- Si $1 < c < 10$, $E_d > \Delta H_{\text{vap}}$, \Rightarrow l'adsorption sera plus forte que les interactions adsorbant-adsorbé. Isotherme de type II très peu marquée.
- Si $c < 1$, $E_d < \Delta H_{\text{vap}}$, \Rightarrow l'adsorbé aura plus d'affinité pour l'état liquide que pour la surface. Surface de type hydrophobe. Isotherme de type III.

3.3.2 Point B et détermination de N_{am}

Les isothermes de type II obtenues expérimentalement présentent souvent un segment linéaire relativement long (BC) (**Fig 14**). Brunauer et Emmett appelèrent le point du début de la droite de l'isotherme, le point B [31]. Expérimentalement, ce point correspond environ au remplissage de la monocouche, N_{am} . Sing a confirmé que les valeurs de N_{am} et N_{aB} , obtenues avec l'isotherme d'azote sur des silices et des alumines, sont en accord à 5% près [32].

Brunauer et Emmett avaient suggéré au départ que c'était le point A (intersection de la droite avec l'axe Y) qui correspondait à la capacité de la monocouche. Mais, après l'étude de plusieurs isothermes de type II, le point A fut écarté au profit du point B, plusieurs systèmes étant en accord avec la valeur de N_{am} calculée à partir de l'équation du BET et la valeur de N_{aB} trouvée.

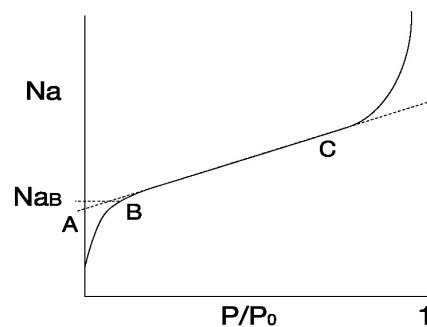


Fig. 14: Isotherme de type II avec points A et B

L'équation (14) du BET peut être linéarisée par une représentation de $P/\{N_a (P_0 - P)\}$ en fonction de P/P_0 . On obtient ainsi:

$$1/N_{a(BET)} = \text{pente} + \text{ordonnée à l'origine}$$

et

$$c = \frac{(1/\text{ordonnée})}{N_{a(BET)}}$$

3.4 Calorimétrie d'immersion

3.4.1 Enthalpie d'immersion

La calorimétrie d'immersion est une technique utilisée pour étudier l'adsorption solide-liquide. Lors de l'immersion d'un solide dégazé dans un liquide, de l'énergie est dégagée. Elle résulte des interactions entre le solide et le liquide et correspond à une enthalpie Δh_i . C'est un complément d'information important à l'analyse des isothermes.

Il a été démontré que dans le cas d'un solide poreux, avec une surface externe petite par rapport à la surface des micropores, l'enthalpie d'immersion est reliée à la chaleur isostérique d'adsorption q^{st} par [33][34] :

$$-\Delta h_i(T) = \int_0^1 q^{st}(T; \theta) d\theta - \Delta H_{vap}(T) \quad (16)$$

où θ est le degré de remplissage des micropores $W/W_0 = N_a/N_{a0}$.

La chaleur isostérique q^{st} est donnée par :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_a} = -\frac{q^{st}}{RT^2} \quad (17)$$

L'équation (17) est similaire à celle de Clausius-Clapeyron.

Pour l'adsorption d'une vapeur par un solide microporeux, l'équation (17) conduit aux équations (18) et (19):

$$q^{st} = \beta E_0 \left[\left[\ln\left(\frac{1}{\theta}\right) \right]^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\alpha T}{n}\right) \cdot \left(\ln\left(\frac{1}{\theta}\right)\right)^{\frac{1}{n}-1} \right] + \Delta H_{vap} \quad (18)$$

où α est le coefficient d'expansion thermique et n est l'exposant de l'équation DA.

$$-\Delta h_i(\text{J/mol}) = \int_0^1 q^{net}(T; \theta) d\theta \quad (19)$$

La chaleur nette d'adsorption est définie par:

$$q^{net}(T; \theta) = q^{st} - \Delta H_{vap} \quad (20)$$

Par conséquent l'équation (16) devient:

$$-\Delta h_i(\text{J/g}) = \beta E_0 \frac{W_0}{V_m} (1 + \alpha T) \Gamma(1 + 1/n) \quad (21)$$

Si le solide présente une surface externe, l'équation (21) devient:

$$-\Delta h_i(\text{J/g}) = \beta E_0 \frac{W_0}{V_m} (1 + \alpha T) \Gamma(1 + 1/n) - h_i S_e \quad (22)$$

où h_i (J/m^2) représente l'enthalpie spécifique de mouillage de la surface externe S_e (m^2/g).

Si l'isotherme est de type DR (équation (5)), donc que $n = 2$, l'équation (22) devient :

$$-\Delta h_i(\text{J/g}) = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} - h_i S_e \quad (23)$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

4. Partie expérimentale

4.1 Mesure d'une isotherme

4.1.1 Principe

Dans nos expériences, les isothermes d'adsorption sont déterminées au moyen d'un appareil du type McBain (*Fig. 15*) [35]. Le solide est placé dans une nacelle en aluminium suspendue à un ressort en quartz sous vide. En introduisant des vapeurs dans le système, le ressort s'allonge sous l'effet de l'adsorption. Connaissant la constante du ressort (div/g), il est possible de déterminer la quantité de vapeur adsorbée à une pression donnée P.

4.1.2 Appareil gravimétrique

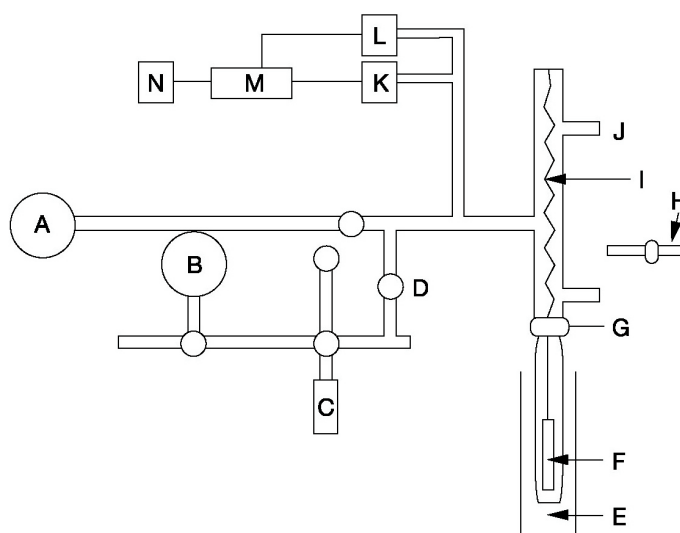


Fig. 15: Schéma de l'appareil Mc Bain

Dans une nacelle en aluminium (F) est placée une quantité de solide de sorte à ce que le poids de la nacelle et la laine de verre ajoutée (pour éviter des pertes au dégazage) ne dépasse pas un gramme. Elle est ensuite placée au bout d'un ressort en quartz (I) dont la constante k est connue. Le ressort est thermostaté par un bain d'eau à 37°C (J sortie du circuit d'eau). L'allongement du ressort se lit au moyen d'une lunette micrométrique (H) de précision de $5 \cdot 10^{-3}$ mm (ce qui correspond typiquement à des changements de poids de ± 0.1 mg). La nacelle est isolée par un tube en verre fixé à la partie supérieure du montage par un joint étanche (G). Le vide est obtenu dans le système par une pompe à huile jusqu'à 10^{-2} mmHg,

relayée par une pompe turbomoléculaire jusqu'à 10^{-4} - 10^{-5} mmHg (A). Deux capteurs capacitifs (K et L) donnent la pression par une membrane qui mesure la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur. Un des capteurs mesure la pression entre 10^{-4} et 10 mmHg et l'autre entre 10 et 1000 mmHg. Ils sont reliés à un analyseur analogique (M) et à un voltmètre digital (N) sur lequel se lit directement la pression en mmHg.

Pour les adsorbats, les gaz sont contenus dans un ballon de cinq litres (B) alors que les liquides, séchés préalablement sur tamis moléculaire et dégazés deux fois à l'azote liquide, sont contenus dans un doigt (C). Par l'intermédiaire d'une vanne à pointeau (D), des vapeurs de gaz ou de liquide sont introduites dans le système. L'échantillon est maintenu à température constante, celle de l'isotherme, par un grand Dewar (E) contenant de l'eau. Pour les isothermes à l'azote, le bain est fixé à 77 K avec de l'azote liquide.

Les différentes parties du montage sont reliées par des vannes à pointeau ou des robinets en pyrex bien graissés.

4.1.3 Déroulement d'une mesure

Le solide de masse m (g) connue est mis dans la nacelle en aluminium et protégé avec de la laine de verre (maximum 1g au total). La nacelle est ensuite suspendue au ressort et le système est fermé hermétiquement. L'échelle micrométrique est réglée au minimum (elle descend dans la lunette au dégazage) et correspond au zéro avant dégazage. Le vide est fait progressivement et l'étanchéité du système est vérifiée. L'échantillon est dégazé douze heures à 120°C pour la

β -cyclodextrine et à 400°C pour les diverses silices.

Après dégazage, le solide a perdu de la masse détendant le ressort. Par conséquent l'échelle micrométrique est descendue d'un certain nombre de divisions Δdiv dans la lunette. Connaissant la constante k du ressort, il est facile de trouver la masse perdue. Elle est déterminée par:

$$\Delta m = \frac{\Delta\text{div}}{k} \quad (24)$$

Aux Δdiv du dégazage, il s'agit d'ajouter l'effet de la poussée d'Archimède à la pression atmosphérique (poussée nulle dans le vide). Cette poussée correspond à un nombre de divisions qui se calculent par:

$$\Delta\text{div}_{\text{PA}} = \frac{P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{éch}}}{R \cdot T_{\text{ambiante}}} \cdot k \cdot M_{\text{Mair}} \quad (25)$$

où R est la constante des gaz parfaits, $V_{\text{éch}}$ est le volume de l'échantillon et MM_{air} correspond à la masse molaire de l'azote.

Lorsque l'échantillon est dégazé et sa masse connue, la détermination de l'isotherme peut commencer. L'échelle micrométrique est placée au maximum car en adsorbant, le solide s'alourdit, allonge le ressort et par conséquent fait monter l'échelle dans la lunette. Le zéro étant fixé, de petites quantités de vapeur sont introduites jusqu'à une pression choisie. La pression va diminuer tant que le solide adsorbera jusqu'à une pression d'équilibre p correspondante à une quantité N_a adsorbée. N_a est déterminé par :

$$N_a(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\Delta \text{div}}{m \cdot MM \cdot k} \quad (26)$$

où m est la masse de solide dégazé et MM sa masse molaire.

Comme précédemment, il s'agit d'ajouter à l'adsorption, les effets de la poussée d'Archimède sur l'adsorbant à la pression de travail p . Ce nombre de divisions se calcule par:

$$\Delta \text{div}_{\text{PA}} = \frac{P \cdot V_{\text{éch}}}{R \cdot T_{\text{isotherme}}} \cdot k \cdot MM_{\text{ads}} \quad (27)$$

où MM_{ads} est la masse molaire de l'adsorbant.

4.2 Mesure d'une enthalpie immersion

4.2.1 Calorimètre de Tian-Calvet

Les calorimètres de type Tian-Calvet permettent de déterminer, à l'aide de cent quatre-vingt thermocouples, la chaleur dégagée ou adsorbée par un milieu réactionnel [36]. Le flux thermique s'écoulant à travers les thermocouples se traduit en tension $U(t)$ fonction de la température T et variable au cours du temps t (**Fig. 16**).

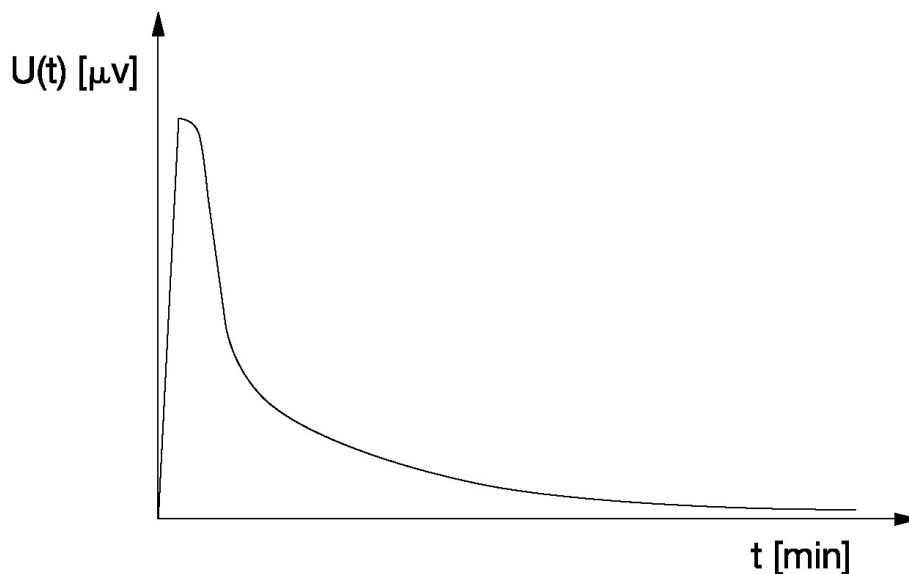


Fig. 16: Variation de la tension $U(t)$

L'intégrale de cette fonction est proportionnelle à l'énergie dégagée:

$$\Delta h_i = \frac{\int U(t)}{k \cdot m} \quad (28)$$

k est la constante de calibration du calorimètre en [Vs/J] et m la masse de l'échantillon. On obtient ainsi la chaleur d'immersion en [J/g].

Le calorimètre est représenté à la **Fig. 17**. Cent quatre-vingt thermocouples branché en série (C), sont repartis entre le tube creux dans lequel sera introduite la cellule de mesure (**Fig. 17**) et la paroi extérieure (B). Le calorimètre, pour éviter toutes pertes de chaleur, est placé dans un Dewar (A) rempli de billes en sagex. Le Dewar est ensuite placé dans un bain d'eau maintenu à 20°C. Les bornes de la batterie de thermocouples (D) sont reliées à un voltmètre, lui-même branché à un ordinateur.

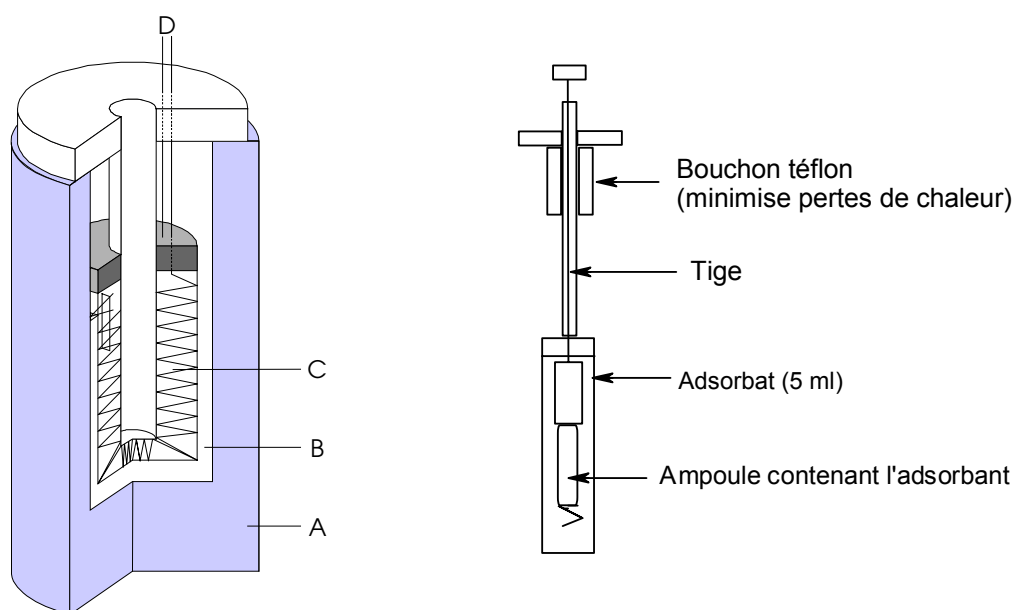


Fig. 17: Schéma d'un calorimètre de type Tian-Calvet et d'une cellule de mesure

4.2.2. Calibration des calorimètres

Chaque calorimètre a son facteur de calibration électrique. Pour le déterminer, on place dans une cellule une résistance de 100 ohms, dans laquelle on fait passer un courant de 60 mA pendant une minute. La cellule de calibration est placée en alternance dans chacun des calorimètres pour contrôler régulièrement leurs facteurs.

L'énergie fournie au système est donnée par:

$$E = \sum U \cdot I \cdot \Delta t \quad (29)$$

Le rapport entre cette énergie et la chaleur obtenue par l'intégrale de l'équation (28) donne le facteur de calibration k.

Les calibrations sont également contrôlées avec des systèmes dont l'enthalpie d'immersion est connue.

4.2.3 Préparation des ampoules pour l'immersion

Les ampoules pour l'immersion sont confectionnées à partir de tube en verre pyrex de 8 mm de diamètre et d'environ 15 cm de long. A l'aide d'un chalumeau, une des extrémités du tube est fermée en la façonnant en forme de Z (**Fig. 18 A**).

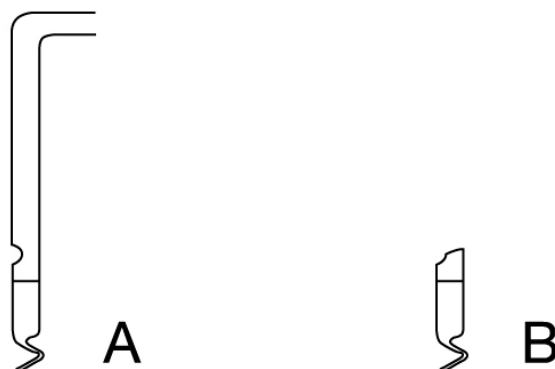


Fig. 18: Schéma d'un tube A et d'une ampoule B pour l'immersion remplis d'adsorbant

Ces tubes sont coudés pour faciliter le dégazage au four. Les tubes prêts sont pesés à vide, puis remplis avec une quantité variable du produit à immerger (dépendante de la densité du solide). Dans notre cas, la pesée pour la β -cyclodextrine était d'environ 0.1 g et selon le type de silice, elle oscillait entre 0.01 g et 0.07 g. Un peu de laine de verre est introduite après remplissage dans les tubes pour éviter une perte de solide au dégazage par entraînement. Ils sont ensuite placés sur une rampe de dégazage où le vide est fait progressivement par une pompe à huile jusqu'à 10^{-2} mmHg, puis par une pompe turbomoléculaire jusqu'à 10^{-4} mmHg. Une fois le vide établi, ils sont plongés dans un four circulaire pendant douze heures pour permettre un dégazage maximal. La température du four est fixée à 120°C pour la β -cyclodextrine et à 200°C pour les silices.

Le dégazage terminé, les tubes sont scellés au chalumeau. Ils forment des ampoules à l'extrémité en Z, remplies de produit à immerger (**Fig. 18 B**). Les ampoules et le bout du tube restant sont pesés. En soustrayant à cette masse le tube de départ vide, on a la masse de produit après dégazage. Le taux de dégazage se calcule par:

$$\% \text{dégazage} = \frac{m_{\text{ini}} - m_{\text{s}}}{m_{\text{ini}}} \cdot 100\% \quad (30)$$

où m_{ini} est la masse de produit initial et m_{s} est la masse restante après dégazage.

4.2.4. Déroulement d'une mesure

L'ampoule prête est fixée à la tige d'une cellule de mesure (**Fig. 17**). La cellule est remplie avec 5 ml de solvant d'immersion séché sur tamis moléculaire. Le système est fermé et placé dans un des calorimètres. Le programme d'immersion mis au point par nos laboratoires est lancé [37]. Nous attendons que le système atteigne l'équilibre de température entre l'intérieur et l'extérieur du calorimètre avant d'envoyer la mesure. En appuyant sur la tige de la cellule, qui dépasse du calorimètre, la partie en Z de l'ampoule se casse. Le vide présent dans l'ampoule permet au liquide de monter et de remplir l'ampoule. Au contact du liquide avec le solide, de la chaleur est dégagée. C'est l'enthalpie d'immersion. Elle est donnée en J/g à $\pm 3\%$ selon les systèmes (erreur plus importante pour les immersions de la β -cyclodextrine par exemple). La surface du solide doit avoir aussi un minimum de 5 à 10 m²/g pour permettre de rester dans une marge d'erreur raisonnable.

4.3 Dosages des groupes hydroxyles des silices

4.3.1 Méthode de Boehm

La méthode de Boehm est connue pour le dosage des groupes acides se trouvant à la surface des carbones et donne de bons résultats [38]. Elle peut aussi être employée pour le dosage des groupes hydroxyles à la surface des silices. Cette méthode se base sur le principe des titrations en retour [7].

- *Mode opératoire*

0.5 g de silice sont mis en suspension dans 25 ml de NaOH 0.1N préparé à partir d'eau déionisée libre en CO₂. Nous ajoutons 10 g de NaCl pour éviter la dissolution de la silice dans l'eau. Le mélange est placé sous agitation latérale pendant 48 heures. Ensuite, l'agitation est stoppée pour permettre à la silice de se déposer au fond du bécher. 5 ml de la solution surnageante sont prélevés et titrés en retour avec du HCl 0.1N. Deux gouttes de rouge de méthyle sont ajoutées pour observer le virage, mais on a également suivi la titration avec un pH-mètre de type Methrom 744.

Toutes les silices ont été titrées selon ce procédé, excepté l'Aérosil déshydroxylée. Son caractère très hydrophobe empêche de la mettre en suspension dans l'eau.

Pour la silice Cab-O-Sil, ce mode opératoire a également échoué. Nous avons dû utiliser plus de HCl que la quantité nécessaire normalement pour neutraliser les 5 ml de NaOH.

4.3.2 Méthode de Sears

La méthode de Sears, contrairement à la méthode de Boehm, n'est pas une méthode pour déterminer le nombre de groupes hydroxyles à la surface. Elle permet par titration des silices avec de l'hydroxyde de sodium de retrouver leurs surfaces spécifiques. Sears a développé cette méthode après de nombreuses expérimentations, élaborant une équation permettant d'obtenir les surfaces spécifiques à partir du nombre de millilitres d'hydroxyde de sodium nécessaires à la titration [39].

▪ *Mode opératoire*

0.25 g de silice sont mis en suspension dans 20 ml d'eau sous agitation. Le pH de la solution est relevé à l'aide d'un pH-mètre de type Methrom 744. Avec quelques gouttes de HCl 0.1N, le pH est amené entre 3 et 3.5. Du NaCl est ajouté, 5 grammes, et le niveau d'eau est complété à 30 ml. La température est située à $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Le pH est ajusté à 4 avec quelques gouttes de solution de NaOH 0.1N. De pH 4, la solution est directement amenée à un pH de 9 avec la solution de NaOH.

Le volume cherché dans la méthode de Sears correspond au volume de NaOH nécessaire pour passer d'un pH de 4 à un pH de 9. Connaissant ce volume, il est possible de calculer la surface spécifique de la silice par l'équation de Sears (Equation (31) p.76).

Les diverses silices ont été titrées par cette méthode, excepté l'Aérosil désydraté pour les mêmes raisons qu'exposées sous 4.3.1.

4.3.3 Titrations simples

Les silices ont été titrées en suspension dans l'eau avec une solution d'hydroxyde de sodium. Nous avons relevé le nombre de millilitres nécessaires pour arriver à un pH de 10, de 11, de 11.5 et un de 11.8.

▪ *Mode opératoire*

0.5 g de silice et 10 g de NaCl sont mis dans 50 ml d'eau. La solution est placée sous agitation magnétique. Elle est titrée avec du NaOH 0.25 N jusqu'à des pH de 10, 11, 11.5 et 11.8. Ces pH sont relevés grâce à un pH-mètre de type Methrom 744.

Les diverses silices ont été titrées par cette méthode, excepté l'Aérosil désydroxylée pour les mêmes raisons qu'exposées sous 4.3.1.

4.3 Greffages

4.4.1 Synthèse de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine

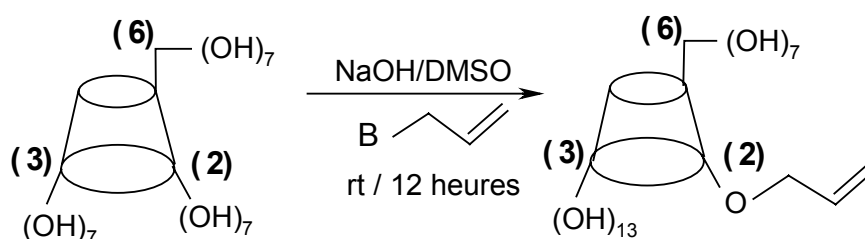


Fig. 19: Schéma de la synthèse de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine

() position des carbonnes

Le mode opératoire ci-dessous permet d'introduire un espaceur, sur la grande face de la β -cyclo-dextrine en position 2 (**Fig. 19**) (sélectivité attendue à 95%). L'espaceur servira de bras pour le greffage sur la silice. La mono-substitution est contrôlée par dilution. Cette synthèse a été établie par König et Ciucanu [40].

Les hydroxyles de la position 2 sont les plus acides ($pK_a = 12$). Ceux de la position 3 sont les moins réactifs à cause de l'encombrement stérique. Ils peuvent être déprotonnés par une base très forte et peu encombrante comme de l'hydrure de sodium dans du tétrahydrofurane (THF) [41]. Les hydroxyles de la position 6 ont une acidité comparable aux alcools primaires (pK_a 15-16). Ils sont également déprotonnés avec de l'hydroxyde de sodium. Pour placer un espaceur uniquement sur cette position, donc sur la petite face du tore (**Fig. 19**), il est nécessaire d'utiliser soit un groupe protecteur très encombrant [1], soit de placer l'espaceur sur la silice pour le greffage (voir p. 103). Sans ces précautions, la position 2 (grande face du tore) sera également attaquée.

L'utilisation de cyclodextrines modifiées et greffées sur silice via un espaceur a été développée principalement par le groupe de Armstrong [42] [43].

- *Mode opératoire*

Dans un ballon tubulé, contenant 800 ml de DMSO sec (diméthylsulfoxyde), est introduit sous azote par petites portions et sous agitation magnétique, 9.86 g (8.68 mmol) de β -cyclodextrine séchée à 120°C sous vide durant une nuit. 0.39 g (1.1 équivalents) de NaOH mis en poudre dans un tube de schlenk sous azote sont ajoutés. Après un quart d'heure, 1.28 g (1.2 équivalents) de bromure d'allyle sec dissout dans 100 ml de DMSO anhydre sont additionnés goutte à goutte par une ampoule à brome. Au bout de quatre heures, le mélange réactionnel devient orange. Après une nuit, le DMSO est éliminé par distillation sous-vide après avoir ajouté 2.5 ml de HCl 2N pour neutraliser le milieu réactionnel. Le résidu est dissout dans 200 ml d'eau auquel est ajouté 35 g de silice. La silice est ensuite séchée «à sec» au rotavapor. Pour la purification du produit, la silice est placée en tête de la colonne chromatographique. Ce procédé est utilisé lorsque le produit est peu soluble dans les solvants d'élution, et c'est le cas de la β -cyclodextrine.

Lors de la synthèse, un peu de di- et tri-substituée β -cyclodextrine se forme, il est donc nécessaire d'effectuer une purification par colonne.

Pour la colonne, nous avons pris 300 g de silices et comme mélange d'élution:

Toluène / Eau / Ammoniaque / n-propanol: 1 / 3 / 1 / 6

Pour les CCM (chromatographie sur couche mince), nous avons pris le mélange d'élution qui donne la meilleure résolution de séparation de cyclodextrines modifiées [44].

Acétonitrile / Eau / Ammoniaque : 6 / 3 / 1.

$R_f = 0.29$

Ce mélange n'a pas été choisi pour la purification sur colonne car la migration de la cyclodextrine y est très lente.

Nous obtenons 2.48 g de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine pure. Rendement de la réaction 25 %.

La pureté du produit a été vérifiée par spectre RMN ^1H et par spectrométrie de masse.

La description de ces spectres n'est pas indiquée dans ce travail, mais des modes opératoires et des spectres similaires de β -cyclodextrines modifiées, dont la 2-mono-allylée perpropylée β -cyclodextrine peuvent être consultés dans le travail de diplôme [1].

4.4.2 Silylation des silices

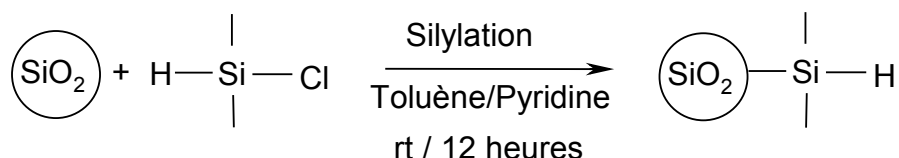


Fig. 20: Schéma de la silylation des silices

Il existe deux voies de synthèse pour le greffage de la cyclodextrine sur la silice [1]. Il est possible d'hydrosilyler la β -cyclodextrine (voie directe) ou de silyler la silice (voie indirecte). Nous avons choisi la voie indirecte (**Fig. 20**) car elle permet, par simple spectroscopie IR, de vérifier si la silice est bien modifiée avant de poursuivre avec la synthèse du greffage de la cyclodextrine.

▪ Mode opératoire

0.5 g de silice séchée douze heures à 200°C sous vide sont mis dans un ballon bicol sous atmosphère d'azote. 8 ml de toluène sec et 0.8 ml de pyridine sèche sont ajoutés. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'eau et de glace jusqu'à une température de 0°C. 0.6 ml de diméthylchlorosilane sont introduits toujours sous atmosphère inerte. Le ballon est ensuite placé sous agitation mécanique à mouvement latéral. Après une nuit à température ambiante, la silice modifiée est récupérée par filtration millipore puis lavée successivement avec du toluène, du dichlorométhane, de l'acétone, du méthanol, de l'eau, du méthanol, de l'acétone et de l'éther. Elle est ensuite séchée une nuit sous-vide à 120°C.

Pour vérifier la réussite de la synthèse, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IR). Le groupe Si-H donne une bande à 2151 cm^{-1} . Une fois la silylation confirmée, nous avons envoyé un échantillon des diverses silices à l'analyse élémentaire. Le pourcentage de carbone permet d'avoir une idée sur la réussite de la synthèse et de savoir pour quelle silice la réaction

a le mieux fonctionné. Plus le taux de carbone est élevé, plus le nombre de groupes Si-H à la surface est important. (voir **Tableau 16** p.79).

Des essais de silylation selon ce mode opératoire ont été effectués sur les silices Nucléosil 100, Cab-O-Sil, S-gel S-300 et S-gel S-1000.

4.4.3 Essais de greffages de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine sur les silices

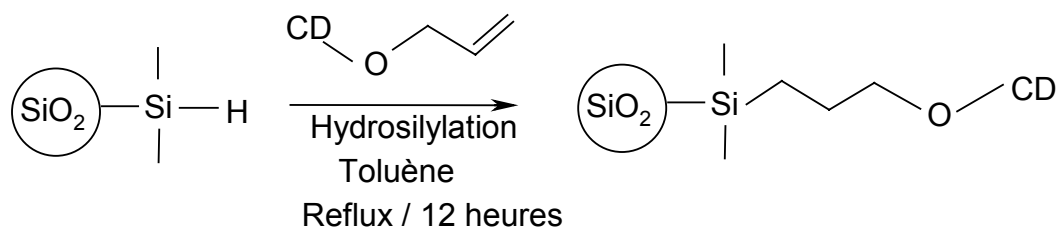


Fig. 21: Greffage de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine sur une silice modifiée par hydrosilylation

Le mode opératoire a été suivi selon celui du travail de diplôme [1]. Le seul changement effectué est celui du catalyseur. Lors du travail de diplôme, nous avons synthétisé du chlorure de cyclopentadiényle de platine II, l'acide chloroplatinique H_2PtCl_6 le catalyseur classique des hydrosilylations, étant très instable à l'air. La synthèse du chlorure de cyclopentadiényle de platine II est relativement compliquée et donne un rendement faible [45]. Nous avons donc décidé de le remplacer par un catalyseur comparable vendu dans le commerce le dichloro 1,5-cyclooctadiényle de platine II. En parallèle, nous avons également essayé la synthèse avec l'acide chloroplatinique.

▪ Mode opératoire

0.125 g de silice modifiée séchée douze heures à $200^\circ C$ sous-vide sont placés dans un ballon tricol sous azote avec 1 ml de DMSO sec. 0.05 g de β -cyclodextrine mono-allylée dans 3 ml de toluène sont ajoutés ainsi qu'une pointe de spatule de dichloro 1,5-cyclooctadiényle de platine ou de H_2PtCl_6 . La réaction est chauffée à reflux. Après une nuit, la silice est récupérée par filtration sur millipore puis lavée successivement avec du toluène, du dichlorométhane, de l'acétone, du méthanol, de l'eau, du méthanol, de l'acétone et de l'éther. Elle est ensuite séchée une nuit sous-vide à $120^\circ C$.

Le seul moyen de savoir si la synthèse a réussi est d'effectuer une analyse élémentaire de la silice. Le pourcentage en carbone a augmenté si de la 2-mono-allylée β -cyclodextrine s'est greffée sur la surface. Le spectre IR reste par contre inutile, car même en cas de greffage, il reste des groupes Si-H à la surface de la silice. La β -cyclodextrine est trop encombrante pour pouvoir occuper tous les sites. Le pic à 2151 cm^{-1} est donc toujours présent.

Connaissant le pourcentage de carbone, il est alors possible de déterminer le taux de greffage grâce à l'égalité: $\text{Taux de greffage} = \%C \cdot 10000 / (\text{Nb.C} \cdot 12 \cdot \text{SBET})$ (Equation (32) p.104 [46]).

Le greffage n'a pas fonctionné. Pourtant cette réaction a été essayée avec Nucléosil 100 silylée. Cette silice a été choisie pour le premier essai car nous avons obtenu de bons taux de greffage sur sa surface de la β -cyclodextrine perpropylée. Mais cette β -cyclodextrine modifiée, par sa persubstitution, est soluble dans le toluène [1]. Nous pensons par conséquent que le peu de solubilité de la 2-mono allylée β -cyclodextrine, même à chaud, dans le toluène est une des causes de l'échec du greffage. Nous avons jugé qu'il était préférable de changer de solvant. Les seuls solvants dans lesquels la β -cyclodextrine originelle est soluble sont le méthanol, légèrement l'éthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). Le problème des alcools est le risque d'une réaction secondaire avec le catalyseur à température élevée (= réaction du méthanol avec l'hydrogène des siloxanes, libération d'hydrogène gazeux, puis fixation de l'alcoolate sur la silice pour former du méthoxysiloxane). Nous avons donc opté pour des essais de synthèse avec les deux derniers solvants.

La réaction ne fonctionnant toujours pas, nous avons essayé de la réaliser sans chauffer à reflux, mais en agitant le ballon de réaction par mouvement latéral. Sans plus de succès. Nous avons ensuite varié successivement le solvant, le catalyseur, les conditions de réactions et les silices. Mais nous ne sommes pas parvenus à réussir le greffage.

Les causes de l'échec du greffage peuvent être nombreuses. Elles sont commentées plus en détail sous 5.3.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5. Résultats et discussion

5.1 Caractérisation des silices

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié quatre silices: la Nucléosil 100, la Cab-O-Sil, la S-gel S-300 et la S-gel S-1000. Ces différentes silices sont produites commercialement et de surfaces spécifiques données (déterminées par BET (N_2 ; 77 K)). La Nucléosil 100 est la seule silice dont la détermination de la surface spécifique n'a pas été précisée par le fabricant.

Les silices Nucléosil 100, S-gel S-300 et S-gel S-1000 sont des silicagels, alors que la silice Cab-O-Sil est de type pyrogène.

5.1.1 Isothermes d'adsorption

- *Comparaison des isothermes à l'azote avec une référence*

Les isothermes d'adsorption à l'azote déterminées ont été comparées, pour trois des silices, à une référence non-poreuse, la silice Fransil I de surface connue ($38.7 \text{ m}^2/\text{g}$) [47].

Cette analyse comparative a permis de confirmer la surface spécifique et vérifier l'absence de porosité des silices.

La taille des pores a été donnée par les fabricants, excepté pour Cab-O-Sil. Par contre, nous savons que cette silice est pyrogène, donc normalement macroporeuse. Les isothermes correspondantes ne donnent d'ailleurs pas d'hystérèse à la désorption.

Tableau 2: Type et taille des mésopores des différentes silices

	Nucléosil 100	Cab-O-Sil	S-gel S-300	S-gel S-1000
Type de silice	Silicagel	Pyrogène	Silicagel	Silicagel
Taille des pores [nm]	10	---	27-33	90-110

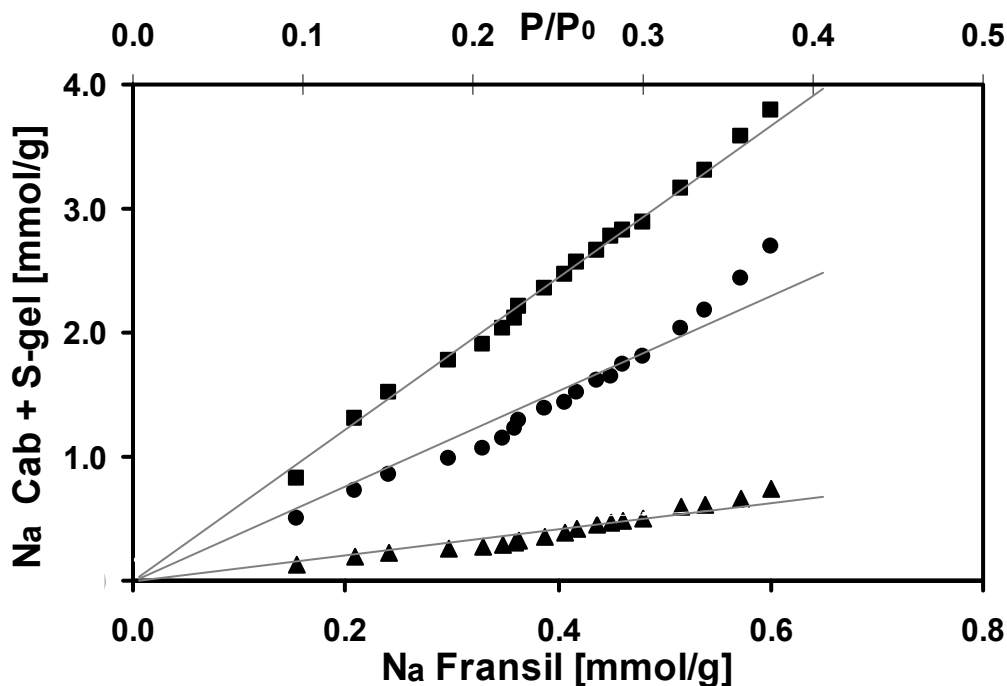


Fig. 22: Comparaison des isothermes d'azote à 77 K avec celle de la référence non-poreuse, Fransil I ($38.7 \text{ m}^2/\text{g}$) [47]

(■) Cab-O-Sil, (●) S-gel S-300, (▲) S-gel S-1000

La comparaison des isothermes à l'azote confirme que les trois silices, Cab-O-Sil, S-gel S-300 et S-gel S-1000 sont non-poreuses, les droites passant par l'origine (**Fig. 22**).

Cab-O-Sil n'étant pas poreuse, nous l'avons prise comme référence pour une comparaison avec la silice Nucléosil 100, les isothermes d'adsorption des deux silices commençant aux très basses pressions (**Fig. 23**).

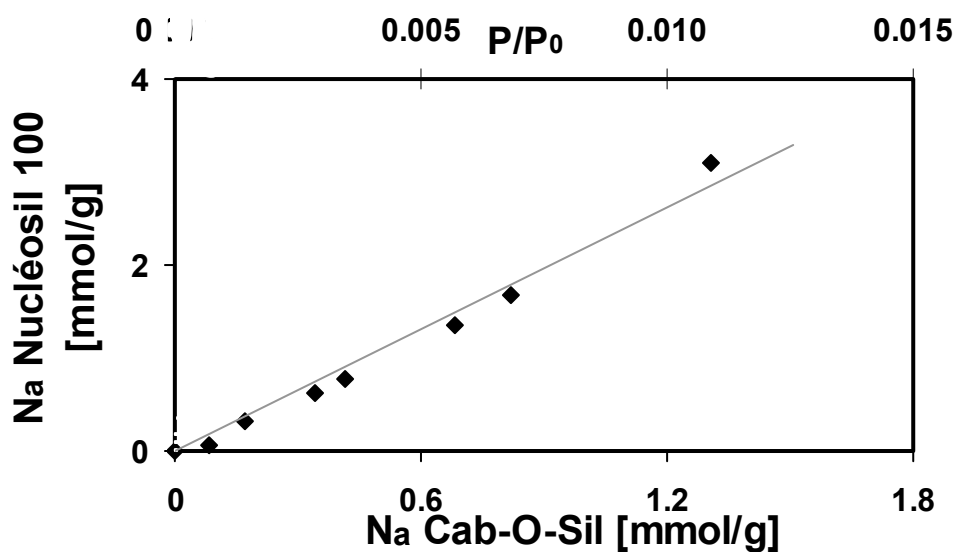


Fig. 23: Comparaison des isothermes d'azote à 77 K entre les silices Nucléosil 100 et Cab-O-Sil ($236 \text{ m}^2/\text{g}$) (**Fig. 22**)

La droite obtenue passant par l'origine suggère que la silice Nucléosil 100 est également non-poreuse.

En multipliant la pente des droites par la surface du solide choisi comme référence, on doit retrouver les surfaces spécifiques.

Tableau 3: Surfaces spécifiques des silices obtenues à partir des références Fransil I et Cab-O-Sil, ainsi que surfaces spécifiques à l'azote données par le fabricant

	Nucléosil 100	Cab-O-Sil	S-gel S-300	S-gel S-1000
Marque	Macherey-Nagel	Cabot	Zeochem	Zeochem
Surfaces obtenues [m²/g]	500	236	136	37
Surfaces attendues [m²/g]	350	175-225	70-110	20-45

Les surfaces spécifiques obtenues sont proches des valeurs communiquées par le fabricant. Elles restent dans un écart de l'ordre de 10% au maximum excepté pour Nucléosil 100.

- *Cab-O-Sil*

Plusieurs isothermes d'adsorption ont été déterminées sur cette silice à différentes températures. Nous avons choisi tout d'abord comme adsorbat l'azote pour avoir une isotherme de référence. Le benzène a été adsorbé car il sert de référence pour les carbones. Nous avons ainsi pu déterminer les coefficients d'affinité β des adsorbats sur la silice à partir de la même référence que pour les carbones. Le tétrachlorure et le dichlorométhane ont été choisis pour la forme sphérique de leurs molécules. Avec ce type de molécules, on évite les risques d'entassement sur la surface lors de l'adsorption.

Les isothermes sont de type II (**Fig. 24**). Par comparaison avec Fransil I, nous savons que la silice Cab-O-Sil n'est pas microporeuse. Les isothermes sont donc bien un type II et non un type I + II.

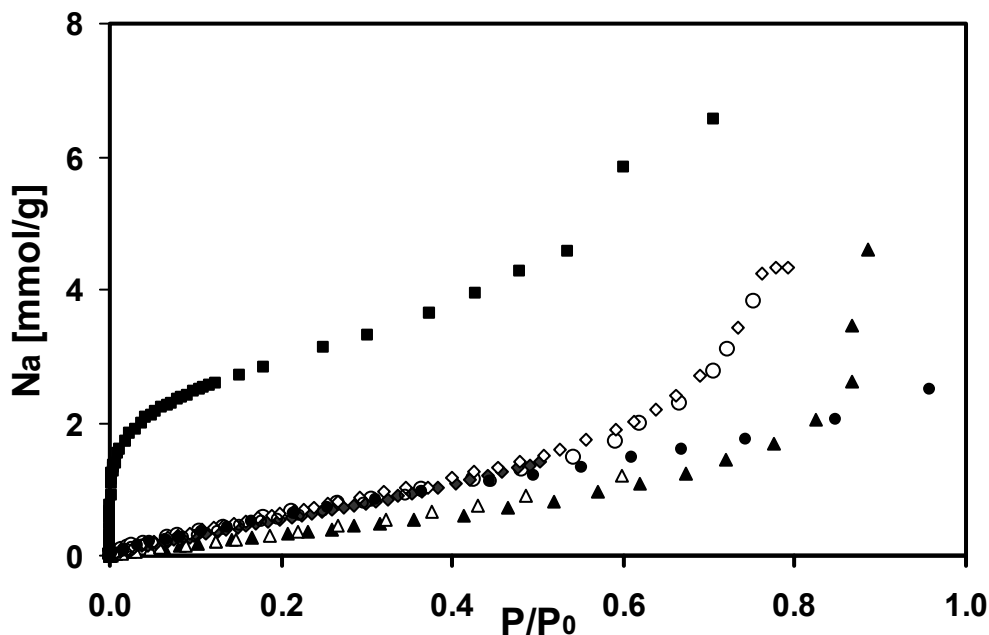


Fig. 24: Isothermes d'adsorption sur la silice Cab-O-Sil
 (■) azote 77 K, (○) benzène 293 K, (●) benzène 303 K, (○) benzène 313 K,
 (◇) dichlorométhane 293 K, (◆) dichlorométhane 313 K, (△) tétrachlorure de
 carbone 293 K, (▲) tétrachlorure de carbone 310 K

McClellan et Harnsberger ont regroupé dans un seul article les aires moléculaires A_m d'une centaine d'adsorbats [48]. (Ils ont rassemblé les résultats d'isothermes d'adsorption de près de deux cents articles). Ils ont constaté que la méthode la plus utilisée pour la détermination de surface était la méthode du BET et que l'adsorbant standard le plus fréquemment utilisé restait l'azote avec $A_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ (N_2 , 77K). Dans ce même article, ils donnent également les aires moléculaires calculées par d'autres techniques que l'adsorption: à partir de la constante de Van der Waals b dérivées des constantes critiques, à partir de la densité du liquide et de modèles moléculaires. Ils constatent que la « taille » de l'adsorbant n'est pas constante. A_m varie en fonction de l'adsorbant, de la température de l'isotherme et du choix de l'adsorbant de référence. Cette variation de l'aire moléculaire est due essentiellement aux changements d'orientation des molécules par rapport à la surface.

Dans ce travail, nous avons également choisi l'azote comme référence. Les valeurs de A_m des autres adsorbats ont été recalculées sur la base de la surface spécifique trouvée pour la silice Cab-O-Sil $S(\text{BET}) (\text{N}_2, 77\text{K}) = 211 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Tableau 5** p. 64). Les grandeurs de A_m obtenues

sont données dans le **Tableau 4** et sont comparées aux valeurs trouvées dans l'article de McClellan et Harnsberger.

Tableau 4: Comparaison de A_m de divers adsorbats sur les silices, selon l'article de McClellan et celles obtenues par nos calculs. La référence est (N_2 ; 77 K).

	A_m pour les silices par McClellan [Å^2]	A_m pour les silices par nos calculs [Å^2]
C_6H_6 (293 K)	52.7	41.7
CH_2Cl_2 (293 K)	---	36.5
CCl_4	63.6 (299 K)	47.3 (293 K)

Les résultats de l'analyse des isothermes par l'analyse DRK et par l'équation du BET sont donnés dans le **Tableau 5** (p. 64).

Pour l'équation DRK (13), à l'exception de l'azote, nous obtenons des surfaces spécifiques inférieures de 20% à celles déterminées par l'équation du BET. Cette différence est importante et nous n'avons aucune explication. N_{am} (DRK) est la monocouche extrapolée alors que N_{am} (BET) est la monocouche associée à une adsorption multicouche sur cette même surface. Dans le cas de Cab-O-Sil, nous constatons que l'analyse par l'équation DRK n'est pas entièrement représentative de la surface. Une même comparaison pour des surfaces de noirs de carbone non-poreux et du α - MnO_2 donnent des différences de 20% entre les surfaces spécifiques. Mais au contraire des silices, c'est la surface obtenue par l'équation DRK qui est la plus élevée [26].

L'analyse des données obtenues par analyse DRK (équation (13)) révèle une corrélation linéaire entre $\ln(N_a/N_{am}(\text{DRK}))$ et $(A/\beta)^2$ (Fig. 25 et 26), en choisissant des valeurs de β pour chaque adsorbat. Les silices ont une structure très différente de celle des carbones. Par conséquent, les coefficients d'affinité obtenus pour les adsorbats ne sont pas les mêmes que pour l'adsorption par les carbones [18][49].

La référence choisie reste le benzène, pour lequel $\beta = 1$ et conduit à une valeur moyenne de l'énergie caractéristique $E_0 = 7.12$ kJ/mol pour Cab-O-Sil à 293, 303 et 313 K. Comme $E = \beta E_0$, les valeurs de β des autres adsorbats (Tableau 5) sont celles qui conduisent à une droite unique.

Tableau 5: Résultats des analyses des isothermes d'adsorption sur Cab-O-Sil (dégazage 12h/400°C à 10^{-4} mmHg)

	Nam (BET) [mmol/g]	S(BET) [m ² /g]	C(BET)	Nam (DRK) [mmol/g]	S(DRK) [m ² /g]	E [kJ/mol]	β
N ₂ (77 K)	2.16	211	87.3	2.18	211	4.69	0.66
C ₆ H ₆ (293 K)	0.84	211	5.3	0.66	166	7.12	1.00
C ₆ H ₆ (303 K)	0.83	208	5.0	0.63	158	7.12	1.00
C ₆ H ₆ (313 K)	0.82	206	4.7	0.60	151	7.12	1.00
CH ₂ Cl ₂ (293 K)	0.96	211	4.5	0.73	161	6.67	0.96
CH ₂ Cl ₂ (313 K)	0.92	202	3.8	0.64	141	6.90	0.96
CCl ₄ (293 K)	0.74	210	2.4	0.41	117	6.29	0.88
CCl ₄ (310 K)	0.71	202	1.2	0.41	117	6.14	0.88

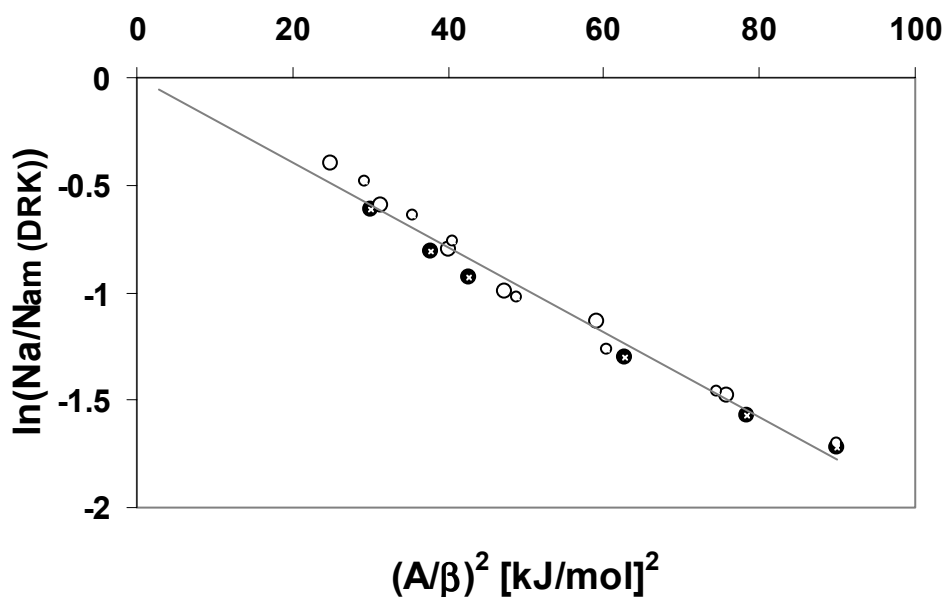


Fig. 25: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption de vapeurs de benzène sur la silice Cab-O-Sil = droite de référence
(○) 293 K (●) 303 K (◊) 313 K

La pente de droite $(1/E_0)^2$ de la **Fig. 25** donne la valeur de l'énergie caractéristique pour la silice Cab-O-Sil. Elle est de 7.12 kJ/mol. Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour des noirs de carbone non-poreux (10.8 kJ/mol pour Hoechst et 11.2 kJ/mol pour N-235 [26]).

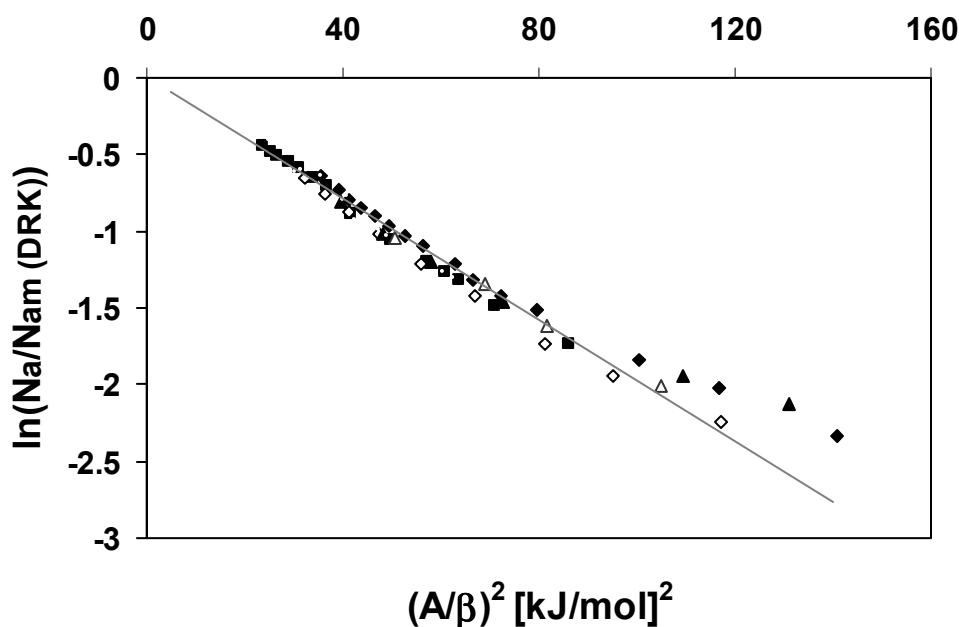


Fig. 26: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption de diverses vapeurs sur la silice Cab-O-Sil
(■) azote 77 K, (◇) dichlorométhane 293 K, (◆) dichlorométhane 313 K,
(△) tétrachlorure de carbone 293 K, (▲) tétrachlorure de carbone 310 K

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'adsorption de diverses vapeurs simples sur la silice Cab-O-Sil suit l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (13) aux basses pressions, comme pour les noirs de carbone et le dioxyde de manganèse avec invariance de température [25][26].

- Nucléosil 100

Une isotherme à l'azote à 77 K a été déterminée sur la silice Nucléosil 100. Nous n'avons considéré que les points aux basses pressions ($P/P_0 < 0.015$). La comparaison avec la silice Cab-O-Sil de la **Fig. 23** confirme la nature non-poreuse du solide.

La surface spécifique de la silice Nucléosil 100 a été déterminée par l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (13) (**Fig.27**).

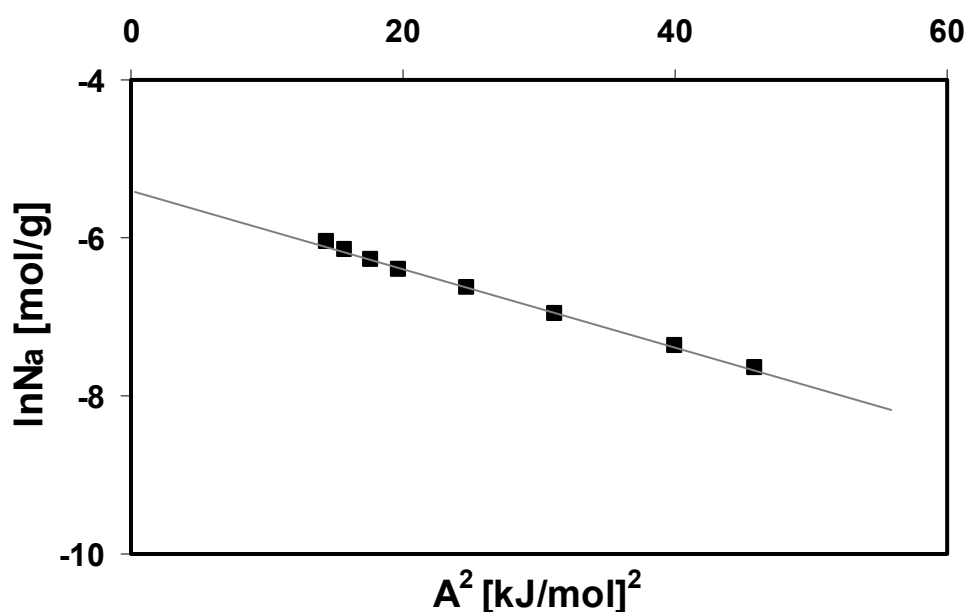


Fig. 27: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption d'azote sur la silice Nucléosil 100

L'aire moléculaire de l'azote étant de 16.2 \AA^2 , nous obtenons les valeurs du **Tableau 6**.

Si nous comparons la surface de Nucléosil 100 (**Tableau 6**) à celle obtenue par la **Fig. 23**, nous constatons qu'elle est moins élevée. Pour la comparaison (**Tableau 3** p. 61), nous avons $236 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface de Cab-O-Sil (obtenue à partir de la référence Fransil I). En prenant $211 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Cab-O-Sil (S(BET) (N_2 ; 77 K)), nous trouvons $451 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface

spécifique de la silice Nucléosil 100. Ce résultat est identique à celui du **Tableau 6** et confirme la présence d'une surface non-poreuse.

Tableau 6: Résultats obtenus par l'équation DRK de l'adsorption d'azote sur Nucléosil 100 à 77 K (dégazage 12h/400°C à 10^{-4} mmHg)

N_{am} (DRK) [mmol/g]	4.61
S(DRK) [m²/g]	450
E [kJ/mol]	4.47

En prenant la valeur de l'énergie caractéristique de la Cab-O-Sil de 7.12 kJ/mol, nous obtenons un coefficient d'affinité β pour l'azote de 0.63 sur Nucléosil 100. Ce coefficient est de 0.66 pour Cab-O-Sil.

▪ *S-gel S-300 et S-gel S-1000*

Pour la silice S-gel S-300, deux isothermes ont été déterminées: à l'azote à 77 K et au benzène à 293 K. Pour S-gel S-1000, nous n'avons mesuré que l'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont de type II (**Fig. 28**). La **Fig. 22** confirme également la non-porosité des silices.

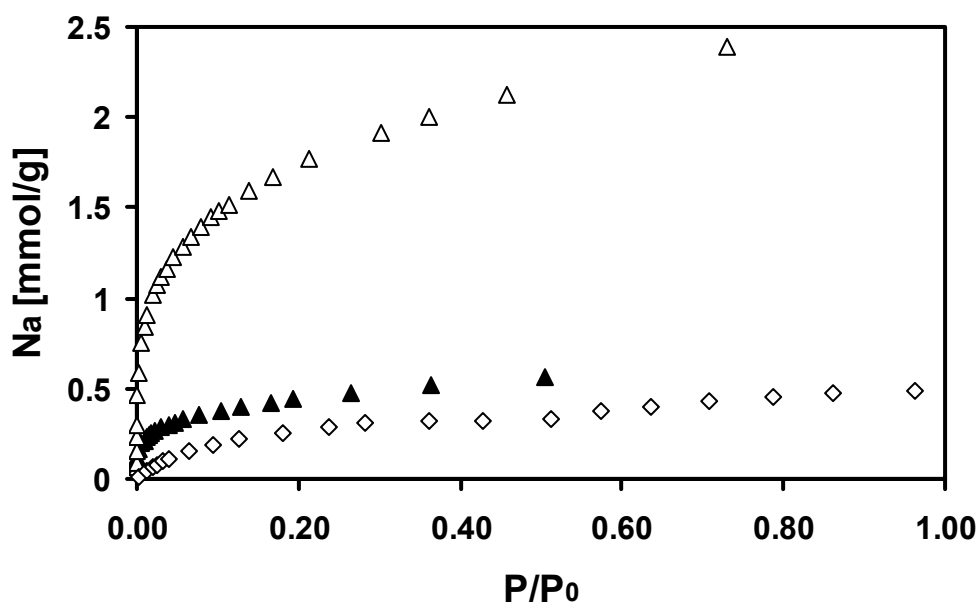


Fig 28: Isothermes d'adsorption sur les silices S-gel S-300 et S-gel S-1000 (Δ) azote sur S-gel S-300 à 77 K, (\blacktriangle) benzène sur S-gel S-300 à 293 K, (\diamond) azote sur S-gel S-1000 à 77 K

Les isothermes ont été analysées par l'équation DRK (13) et par l'équation du BET (14). Les valeurs de N_m sont celles du **Tableau 4** (p.63). Nous obtenons les valeurs du **Tableau 7**.

L'analyse de l'isotherme à l'azote par l'équation du BET de la silice S-gel S-300 donne une valeur de surface plus élevée de 10% que celle donnée par le fournisseur (70-110 m²/g). Par contre, elle concorde très bien avec la valeur obtenue par comparaison avec la silice Fransil I (**Tableau 3** p. 61). Pour le benzène, la surface est à la limite inférieure.

Pour la silice S-gel S-1000, la surface obtenue par la méthode du BET est identique à celle donnée par le fournisseur et correspond également à la valeur par comparaison avec Fransil I (**Tableau 3** p. 61).

L'analyse DRK donne de bons résultats pour les deux silices, ce qui n'était pas le cas pour la silice Cab-O-Sil. L'analyse DRK est donc représentative des surfaces.

Tableau 7: Analyses des isothermes d'adsorption sur les silices S-gel S-300 et S-gel S-1000 (dégazage 12h/400°C à 10⁻⁴ mmHg)

	S-gel S-300 N ₂	S-gel S-300 C ₆ H ₆	S-gel S-1000 N ₂
N _{am} (BET) [mmol/g]	1.27	0.27	0.32
S(BET) [m ² /g]	124	68	31
C(BET)	105	16	89
N _{am} (DRK) [mmol/g]	1.30	0.35	0.34
S(DRK) [m ² /g]	126	89	33
E [kJ/mol]	4.78	7.29	4.55

En gardant le benzène comme référence ($\beta_{C_6H_6} = 1$) et comme $E = \beta E_0$, la valeur de l'énergie caractéristique obtenue pour la silice S-gel S-300 est de 7.29 kJ/mol (**Tableau 7**). Nous obtenons par conséquent un coefficient d'affinité β pour l'azote de 0.66. Cette valeur est similaire à celles obtenues pour les silices Cab-O-Sil ($\beta = 0.66$) et Nucléosil 100 ($\beta = 0.63$).

Pour S-gel-S-1000, le coefficient d'affinité β pour l'azote peut être calculé à partir de l'énergie caractéristique obtenue pour la silice Cab-O-Sil (7.12 kJ/mol) ou pour la silice S-gel

S-300 (7.29 kJ/mol). En prenant la valeur de Cab-O-Sil, nous arrivons à un coefficient β pour l'azote de S-gel-S-1000 de 0.64.

Nous avons représenté $\ln(N_a/N_{am}(\text{DRK}))$ en fonction de $(A/\beta)^2$ pour chaque silice, en prenant comme « droite de référence », la représentation DRK (équation (13)) des isothermes au benzène de la silice Cab-O-Sil (**Fig. 29**). Pour chaque silice, β pour l'azote a été pris égal à 0.66 et β pour le benzène égal à 1.

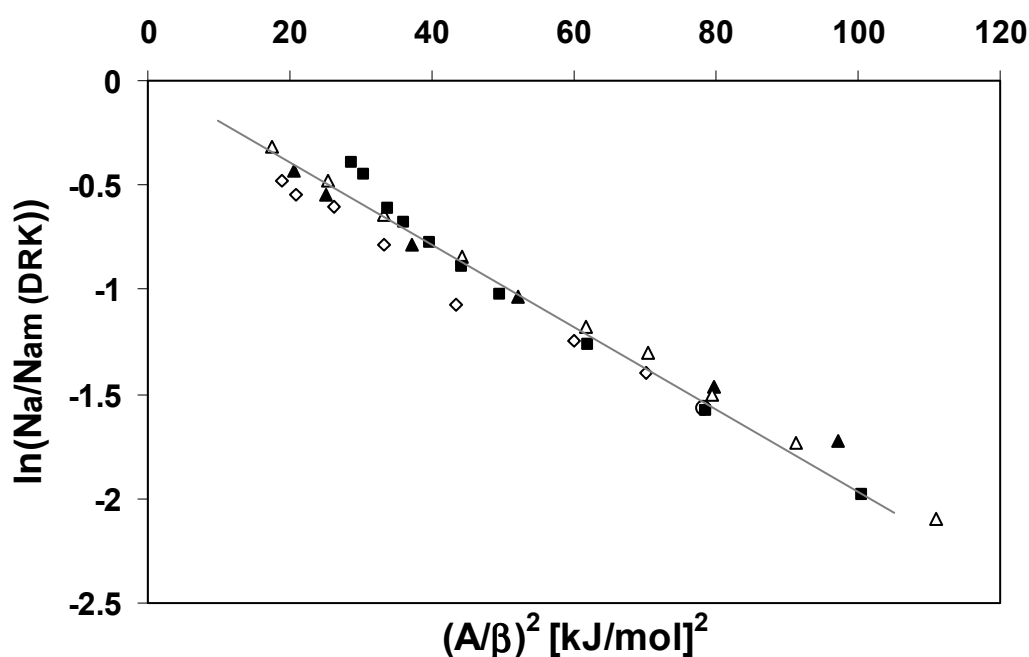


Fig. 29: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour l'adsorption de diverses vapeurs sur les silices S-gel S-300, S-gel S-1000, Nucléosil 100
Cab-O-Sil / benzène = droite de référence
(■) Nucléosil 100 / azote 77 K, (◇) S-gel S-1000 / azote 77 K,
(Δ) S-gel S-300 / benzène 293 K, (▲) S-gel S-300 / azote 77 K

Nous constatons que les représentations logarithmiques de l'équation DRK des silices S-gel S-300, S-gel S-1000 et Nucléosil 100 s'alignent parfaitement avec la droite de référence de la silice Cab-O-Sil (**Fig.29**). En conclusion, nous pouvons affirmer que les silices à surfaces ouvertes suivent l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (13) aux basses pressions avec invariance de température.

5.1.2 Enthalpies d'immersion

- Immersions des solides Nucléosil 100, Cab-O-Sil, S-gel S-300, S-gel S-1000 et Aérosil déshydroxylée dans divers liquides à 293 K

Les silices ont été immergées dans les mêmes conditions et dans les mêmes solvants pour comparer les enthalpies d'immersion. Nous avons également considéré une silice Aérosil 200 déshydroxylée d'une surface de 137 m²/g [50]. Cette déshydroxylation a été obtenue par chauffage durant cinq heures à 800°C.

Les données expérimentales en [J/g] ont été transformées en [mJ/m²] au moyen des surfaces spécifiques obtenues par l'équation du BET (N₂, 77 K) (14). Pour Nucléosil 100, nous avons utilisé S(DRK).

Tableau 8: Surfaces des diverses silices déterminées par l'équation du BET (N₂, 77 K) et l'équation DRK pour Nucléosil 100 (incertitude environ $\pm 2\%$)

	S(BET) [m ² /g]
Cab-O-Sil	211
Nucléosil 100	450
S-gel S-300	124
S-gel S-1000	31
Aérosil déshydroxylée	137

Les conditions de préparation étaient un chauffage de douze heures à 200°C, sous un vide de 10⁻⁴ mmHg. Des échantillons dégazés à 400°C ont également été préparés avec Nucléosil 100 et Cab-O-Sil pour montrer qu'à cette température les groupes silanols condensent encore peu. Des immersions ont également été effectuées dans une solution d'hydroxyde de sodium de 0.1N, de manière à établir un lien entre l'enthalpie de neutralisation et le nombre de groupes silanols à la surface. (Nous avons vu sous 2.2.2 qu'il était difficile de doser les silanols).

Cette enthalpie est définie par: Δh_i (« Neutralisation ») = Δh_i (NaOH) aq. – Δh_i (H₂O)

Les résultats des immersions après dégazage à 200°C sont regroupés dans le **Tableau 9** (p.71) et ceux après dégazage à 400°C dans le **Tableau 10** (p.72).

Tableau 9: *Enthalpies d'immersion de diverses silices (dégazage 12h/200°C à 10⁻⁴ mmHg)*

	Nucléosil 100	Cab-O-Sil	S-gel S-300	S-gel S-1000	Aérosil déshydroxylée
$-\Delta h_i$ H ₂ O [J/g]	77.8 ± 3.8	29.4 ± 3.0	27.0 ± 2.8	5.5 ± 1.8	5.4 ± 4.1
$-\Delta h_i$ H ₂ O [mJ/m ²]	173 ± 8	139 ± 14	218 ± 23	177 ± 58	39 ± 30
$-\Delta h_i$ NaOH aq. 0.1N [J/g]	159.0 ± 4.3	93.0 ± 4.5	45.6 ± 2.1	14.5 ± 1.6	23.1 ± 3.8
$-\Delta h_i$ NaOH aq. 0.1N [mJ/m ²]	353 ± 12	440 ± 23	368 ± 17	467 ± 52	168 ± 27
$-\Delta h_i$ (Neutralisation) [J/g]	81.2 ± 4.1	63.6 ± 3.8	18.6 ± 2.5	9.0 ± 1.7	17.7 ± 3.9
$-\Delta h_i$ (Neutralisation) [mJ/m ²]	180 ± 9	301 ± 18	150 ± 20	290 ± 55	129 ± 28
$-\Delta h_i$ NaOH 0.1N (8h préad. eau)[J/g]	122.9 ± 3.9	---	43.0 ± 3.5	---	---
$-\Delta h_i$ NaOH 0.1N (8hpréa. eau)[mJ/m ²]	273 ± 9	---	347 ± 28	---	---
$-\Delta h_i$ CH ₂ Cl ₂ [J/g]	28.6 ± 4.0	17.8 ± 2.0	15.7 ± 1.2	Valeur négative	Valeur négative
$-\Delta h_i$ CH ₂ Cl ₂ [mJ/m ²]	64 ± 9	84 ± 9	127 ± 10	Valeur négative	Valeur négative
$-\Delta h_i$ C ₆ H ₆ [J/g]	38.8 ± 2.9	21.6 ± 2.9	16.9 ± 1.5	6.1 ± 1.3	22.3 ± 3.7
$-\Delta h_i$ C ₆ H ₆ [mJ/m ²]	86 ± 6	102 ± 14	136 ± 12	197 ± 42	163 ± 27
$-\Delta h_i$ Toluène [J/g]	41.0 ± 3.3	28.8 ± 5.6	15.4 ± 1.2	5.0 ± 1.2	23.3 ± 4.3
$-\Delta h_i$ Toluène [mJ/m ²]	91 ± 7	137 ± 27	124 ± 10	161 ± 39	170 ± 31
$-\Delta h_i$ n-C ₁₁ H ₂₄ [J/g]	27.6 ± 2.6	14.8 ± 1.9	9.2 ± 2.0	5.9 ± 1.3	22.0 ± 4.2
$-\Delta h_i$ n-C ₁₁ H ₂₄ [mJ/m ²]	62 ± 6	70 ± 9	74 ± 16	190 ± 42	161 ± 42
$-\Delta h_i$ CCl ₄ [J/g]	20.0 ± 1.9	21.9 ± 4.6	15.2 ± 3.1	5.0 ± 1.1	23.5 ± 5.3
$-\Delta h_i$ CCl ₄ [mJ/m ²]	45 ± 4	104 ± 22	123 ± 25	161 ± 36	171 ± 39
$-\Delta h_i$ DMSO [J/g]	90.8 ± 2.4	38.2 ± 3.0	27.1 ± 3.9	5.5 ± 2.1	18.4 ± 3.7
$-\Delta h_i$ DMSO [mJ/m ²]	201 ± 5	181 ± 14	218 ± 31	177 ± 68	134 ± 27
$-\Delta h_i$ DMF [J/g]	95.7 ± 2.9	36.6 ± 4.3	28.0 ± 1.9	8.9 ± 1.5	22.8 ± 2.4
$-\Delta h_i$ DMF [mJ/m ²]	213 ± 6	173 ± 20	226 ± 15	287 ± 48	166 ± 18

Tableau 10: Résultats des immersions après dégazage à 400°C des silices Nucléosil 100 et Cab-O-Sil

	Nucléosil 100	Cab-O-Sil
$-\Delta h_i \text{ H}_2\text{O}$ [J/g]	78.9 ± 3.4	30.3 ± 3.0
$-\Delta h_i \text{ H}_2\text{O}$ [mJ/m ²]	225 ± 10	144 ± 14
$-\Delta h_i \text{ NaOH aq.0.1N}$ [J/g]	162.8 ± 4.2	---
$-\Delta h_i \text{ NaOH aq. 0.1N}$ [mJ/m ²]	465 ± 12	---
$-\Delta h_i$ «Neutralisation» [J/g]	83.9 ± 3.8	---
$-\Delta h_i$ «Neutralisation» [mJ/m ²]	239 ± 11	---
$-\Delta h_i \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ [J/g]	58.4 ± 4.2	18.4 ± 2.1
$-\Delta h_i \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ [mJ/m ²]	167 ± 12	87 ± 9
$-\Delta h_i \text{ C}_6\text{H}_6$ [J/g]	48.5 ± 3.9	19.0 ± 2.6
$-\Delta h_i \text{ C}_6\text{H}_6$ [mJ/m ²]	139 ± 11	90 ± 12
$-\Delta h_i \text{ n- C}_{11}\text{H}_{24}$ [J/g]	30.1 ± 1.9	14.8 ± 1.9
$-\Delta h_i \text{ n- C}_{11}\text{H}_{24}$ [mJ/m ²]	86 ± 6	70 ± 9

La comparaison des enthalpies d'immersion après un dégazage à 200°C ou 400°C montre que le chauffage à plus haute température a très peu modifié le nombre de groupes silanols à la surface des silices. Les enthalpies d'immersion sont pratiquement identiques (*Tableau 9 et 10*). Selon Milonjic l'immersion de silice est indépendante du traitement de température dans un domaine de 483 K à 873 K [51]. Dans notre cas, nous constatons une enthalpie d'immersion un peu plus élevée pour la Nucléosil 100 dans le benzène et le dichlorométhane après un dégazage à 400°C. Cette différence est due à la condensation d'un certain nombre de silanols rendant la surface plus apolaire. Par contre, nous ne remarquons aucune différences dans les enthalpies d'immersion pour Cab-O-Sil. Cette silice n'a encore aucun silanol qui a condensé à 400°C.

Si nous regardons l'ensemble des enthalpies d'immersion, nous constatons qu'elles varient de façon importante pour un même adsorbat en fonction des silices. Si ces dernières avaient les mêmes caractéristiques chimiques, on devrait obtenir pratiquement la même enthalpie spécifique en mJ/m². Comme ce n'est pas le cas, nous pouvons conclure que le nombre de

groupes silanols à la surface est différent pour chaque silice et que ces silanols sont responsables d'interactions avec les solvants d'immersion. Dans les solvants très polaires comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le diméthylformamide (DMF) et l'eau, toutes les enthalpies d'immersion sont élevées excepté pour Aérosil déshydroxylée. Sa surface sans groupes silanols n'est pas attractive pour les solvants polaires. Les quatre autres silices sont par conséquent des silices hydroxylées.

Dans le cas des solvants apolaires, comme le toluène, le n-undécane et le tétrachlorure de carbone, l'interprétation des résultats révèle deux tendances: l'une typique des silices hydroxylées (Cab-O-Sil, S-gel S-300 et Nucléosil) et l'autre typique des silices déshydroxylées (Aérosil déshydroxylée). Le comportement de la silice S-gel S-1000 est par contre paradoxal. Dans les solvants polaires, elle a le comportement d'une silice hydroxylée alors que dans les solvants apolaires, elle réagit comme si elle n'avait pas ou peu de silanols à sa surface (**Tableau 9** p. 71).

Avec le n-undécane, l'enthalpie spécifique des silices hydroxylées est voisine de 70 mJ/m^2 , alors qu'elle est de 170 mJ/m^2 pour les silices déshydroxylées ou se comportant comme telle (S-gel S-1000). La valeur de 70 mJ/m^2 est donc caractéristique des silices hydroxylées non-poreuses et peut, par conséquent, servir de référence.

Par immersion des silices dans l'hydroxyde de sodium 0.1N, nous espérons obtenir la chaleur de neutralisation des groupes silanols et obtenir ainsi une idée de leur nombre à la surface. Mais, comme nous l'avons déjà vu au **chapitre 2.2.2**, le dosage de ces groupes n'est pas simple. Les enthalpies de neutralisation ne correspondent probablement pas à la déprotonation de tous les groupes silanols. En effet, aucune corrélation n'a pu être trouvée entre les surfaces des diverses silices et cette enthalpie d'immersion. Nous supposons qu'une majorité des groupes ne peut être déprotonnée due à la présence d'eau qui empêche l'accès à la surface aux ions hydroxydes. Cette affirmation est suggérée par les essais de préadsorption d'eau ou de mise en contact préalable avec de l'hydroxyde de sodium que nous avons effectué. Les résultats obtenus démontrent que l'essentiel de l'énergie d'immersion provient des interactions entre la surface et les molécules d'eau. La déshydroxylation ne contribue que faiblement à l'enthalpie d'immersion totale.

Un essai supplémentaire d'immersion a été effectué sur S-gel S-300 (**Tableau 9** p.71). Un demi gramme de cette silice a été mis en contact vingt-quatre heures avec une solution

d'hydroxyde de sodium 0.1N (50 ml). La silice a ensuite été séchée, dégazée douze heures à 200°C puis immergée dans l'eau.

Le résultat obtenu est: $-\Delta h_i = 43.0 \pm 3.4$ [J/g] soit 326 ± 27 [mJ/m²].

Ce résultat est pratiquement identique à celui de l'immersion directe dans l'hydroxyde de sodium 0.1N. Il confirme donc que la chaleur dégagée est essentiellement due aux interactions entre les silanols de la surface des silices et les molécules d'eau du liquide d'immersion.

▪ *Immersion de silices mises à disposition par l'Université de Utrecht*

Nous avons reçu trois silices (Ludox AS 40, SMP 2, DB 427) en provenance du groupe du professeur Philipse [52]. Le but était de mesurer leur chaleur d'immersion dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et le triéthylphosphate (C₂H₅O)₃PO pour démontrer leur forte affinité avec ces solvants. Selon Philipse, les molécules de ces derniers «enrobent» les particules de silices, empêchant toute modification de leur surface et tous les types de greffages.

Cette hypothèse est confirmée par les immersions effectuées sur nos silices. En effet, les résultats des enthalpies dans le DMSO ou le DMF sont généralement plus élevés que pour l'eau comme nous l'avons vu précédemment.

Nous avons déterminé la surface de ces silices par les enthalpies d'immersion dans le n-undécane sur la base de l'enthalpie spécifique de 70 mJ/m² (valeur standard pour les silices hydroxylées).

Tableau 11: Enthalpies d'immersions des silices de Utrecht (12h/200°C à 10⁻⁴ mmHg)

	Ludox AS 40	SMP 2	DB 427
$-\Delta h_i$ DMSO [J/g]	26.2 ± 0.9	80.4 ± 1.8	24.6 ± 1.2
$-\Delta h_i$ DMF [J/g]	26.8 ± 0.6	81.0 ± 1.8	19.7 ± 1.3
$-\Delta h_i$ (C₂H₅O)₃PO [J/g]	24.2 ± 0.8	51.7 ± 1.8	18.2 ± 0.8
$-\Delta h_i$ n- C₁₁H₂₄ [J/g]	8.0 ± 0.4	29.1 ± 1.1	9.0 ± 1.0

Tableau 12: Surfaces spécifiques des silices de Utrecht obtenues sur la base d'une enthalpie spécifique de 70 mJ/m^2 dans le n-undécane à 293 K

Ludox AS 40	$111 \pm 5 \text{ [m}^2/\text{g]}$
DB 427	$125 \pm 15 \text{ [m}^2/\text{g]}$
SMP 2	$405 \pm 15 \text{ [m}^2/\text{g]}$

Les silices Ludox AS 40 et DB 427 possèdent des surfaces voisines de la silice S-gel -S-300. En effet, leurs enthalpies d'immersion dans le DMSO et le DMF exprimées en J/g sont pratiquement identiques.

La silice SMP 2 a une surface comparable à Nucléosil 100. La différence de 15% pour les enthalpies d'immersion dans les solvants DMSO et DMF est la même qu'entre leurs surfaces respectives (*Tableaux 8* p. 70 et *12* p. 75).

5.1.3 Dosages des groupes hydroxyles

Le nombre de groupes silanols par 100 \AA^2 pour une silice oscille entre 5-8 OH/ 100 \AA^2 [39][53]. Si le solide est poreux, certains groupes silanols deviennent difficilement accessibles [39]. Cette impossibilité à titrer complètement une surface est due essentiellement, comme nous l'avons déjà vu sous 2.2.2, aux ponts hydrogènes qui se forment entre groupes silanols voisins ou avec l'agent titrant.

Il existe de nombreuses possibilités de doser les silanols d'une silice (sous 2.2.2). Dans le cadre de ce travail, deux méthodes de dosage (Boehm et titrations directes) ont été testées avec de l'hydroxyde de sodium. En règle générale, avec une base forte, seul un groupe silanol sur deux est ionisé.

- *Méthode de Boehm*

Cette méthode, qui donne de très bons résultats pour le dosage des groupes acides des carbonés, n'est pas très concluante pour les silices [7] [38]. En effet, les groupes OH ne s'ionisent qu'à moitié. Nous avons obtenu de très faibles quantités d'acide manquant lors de la titration en retour.

Trois des quatre titrations effectuées ont fonctionné. Par contre, nous ne sommes pas parvenus à titrer en retour les cinq millilitres d'hydroxyde de sodium mis en contact avec Cab-O-Sil. Nous avons eu besoin d'une quantité d'acide plus importante que celle nécessaire pour neutraliser la base. Nous ne savons pas comment expliquer ce résultat.

Tableau 13: Densité de groupes silanols ionisés par la méthode de Boehm

Nucléosil 100	Cab-O-Sil	S-gel S-300	S-gel S-1000
1.29 OH/100 Å ²	/	1.22 OH/100 Å ²	2.33 OH/100 Å ²

Comme nous pouvons le constater, on est loin des 5-8 groupes silanols normalement prévus pour les silices hydroxylées en sachant que seul un groupe sur deux est ionisé.

- *Méthode de Sears*

Sears a mis au point une méthode pour déterminer, de manière simple et rapide, les surfaces spécifiques des silices. Cette méthode consiste au dosage d'une partie des groupes silanols entre un pH de 4 à 9 [39].

Il utilise l'équation:

$$S = 32V - 25 \quad (31)$$

où S est la surface spécifique [m²/g] et V le volume [ml] d'hydroxyde de sodium 0.1N nécessaire pour faire passer une solution de un gramme et demi de silice d'un pH de 4 à 9.

Nous avons dosé les silices Nucléosil 100, Cab-O-Sil, S-gel S-300 et S-gel S-1000 selon cette méthode. Il n'a pas été possible de le faire pour Aérosil déshydroxylée en raison de son caractère hydrophobe.

Tableau 14: Densité de groupes silanols obtenus entre un pH de 4 à 9, surfaces spécifiques trouvées par l'équation (31) et celles obtenues par BET (N_2 ; 77 K)

	OH/100 Å^2	Surface spécifique [m^2/g] (31)	S(BET) [m^2/g]
Nucléosil 100	1.63	431	450
Cab-O-Sil	1.65	253	211
S-gel S-300	1.37	119	124
S-gel S-1000	2.13	28	31

La densité de groupes OH/100 Å^2 obtenus est différente de celle de la méthode de Boehm, mais les deux techniques ne sont pas comparables. Par contre, pour ce qui est de la détermination des surfaces spécifiques, nous obtenons des résultats pratiquement identiques à ceux obtenus par l'équation du BET (N_2 ; 77 K).

- *Titrations standards*

Un demi gramme de chacune des silices (excepté Aérosil déshydroxylée) a été titré avec de l'hydroxyde de sodium 0.25N. Nous avons relevé le pH de départ et le nombre de OH ionisés à différents pH.

Les silanols de la surface n'ont pas pu être titrés complètement comme expliqué sous 2.2.2.

Comme pour la méthode de Boehm, nous constatons par titration simple que S-gel S-1000 possède la plus grande densité de groupes silanols (**Tableau 15**). Ce résultat est confirmé par l'enthalpie d'immersion spécifique la plus élevée [467 mJ/m^2] dans la solution 0.1N d'hydroxyde de sodium

Tableau 15: Densité de groupes silanols déprotonnés à pH 10, pH 11, pH 11.5 et pH 11.8 pour diverses silices

	pH 10 OH/100 Å ²	pH 11 OH/100 Å ²	pH 11.5 OH/100 Å ²	pH 11.8 OH/100 Å ²
Nucléosil 100 (pH initial de 3.68)	0.28	0.44	0.74	1.13
Cab-O-Sil (pH initial de 3.55)	0.48	0.73	1.39	2.00
S-gel S-300 (pH initial de 4.38)	0.47	2.07	---	2.71
S-gel S-1000 (pH initial de 5.39)	---	---	3.05	5.83

Le résultat obtenu pour S-gel S-1000 est en accord avec les valeurs des enthalpies d'immersion obtenues dans les solvants polaires, mais ne concorde pas avec le comportement typique de silice déshydroxylée dans les solvants apolaires. Nous pouvons l'expliquer par une importante densité de groupes silanols. A la surface de S-gel S-1000, les silanols sont si proches les uns des autres, qu'ils forment des ponts hydrogènes qui rendent la surface finalement attractive pour les solvants apolaires. Une telle densité de silanols attire également fortement les solvants très polaires sans groupes hydroxyles comme le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide et l'eau.

La densité de groupes hydroxyles obtenue pour Cab-O-Sil (2.00 OH/100Å²) est proche de la valeur standard pour Aérosil avec 2.26 OH/100Å² (dosage avec du chlorure de thionyle [53]). La silice S-gel S-300, avec 2.71 OH/100Å², donne des enthalpies d'immersions systématiquement plus élevées que Cab-O-Sil dans les solvants polaires mais similaires dans les solvants apolaires. Nous pouvons supposer qu'elle possède davantage d'hydroxyles à sa surface.

5.1.4 Silylations

La synthèse de la silylation a été tentée sur toutes les silices, à l'exception de Aérosil vu qu'elle est déshydroxylée.

Le remplacement à la surface des silices des silanols par des groupes Si-H a été vérifié par spectres infrarouge sur un appareil Perkin-Elmer. Une bande visible à 2100 cm^{-1} est effectivement typique de la présence de groupes Si-H.

Pour déterminer le taux de silylation, une analyse élémentaire de chaque silice a été effectuée. Selon le pourcentage de carbone donné par l'analyse, on peut estimer le taux de réussite de la synthèse.

Les silylations ont fonctionné sur toutes les silices, à l'exception de S-gel S-1000. Les raisons de cet échec proviennent de l'importante densité de groupes silanols à sa surface et de sa faible surface spécifique ($31\text{ m}^2/\text{g}$).

Tableau 16: Résultats des analyses élémentaires après silylation:

% de carbone à la surface des silices

	% [C] [w/w]	[C] [mg / m ²]
Nucléosil 100	3.33	7.4
Cab-O-Sil	0.98	4.6
S-gel S-300	1.22	9.2
S-gel S-1000	---	---

Nous constatons que sur la silice Nucléosil 100 la silylation a bien fonctionné. Elle n'a pourtant pas une densité de groupes hydroxyles importante ($1.13\text{ OH}/100\text{Å}^2$), mais c'est la silice qui a plus grande surface spécifique ($450\text{ m}^2/\text{g}$).

La silice S-gel S-300 a un taux de silylation plus élevé que Cab-O-Sil. Elle a pourtant une surface plus petite ($124\text{ m}^2/\text{g}$). Mais sa densité de groupes hydroxyles par 100Å^2 est plus importante (**Tableau 15** p. 78).

5.2 Caractérisation de la β -cyclodextrine

5.2.1 Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes d'adsorption sur la β -cyclodextrine sont très particulières, seule la branche de désorption reflétant l'équilibre (*Fig. 30*). Ce type d'isotherme se rencontre aussi lors de l'adsorption d'eau sur certaines zéolithes [54].

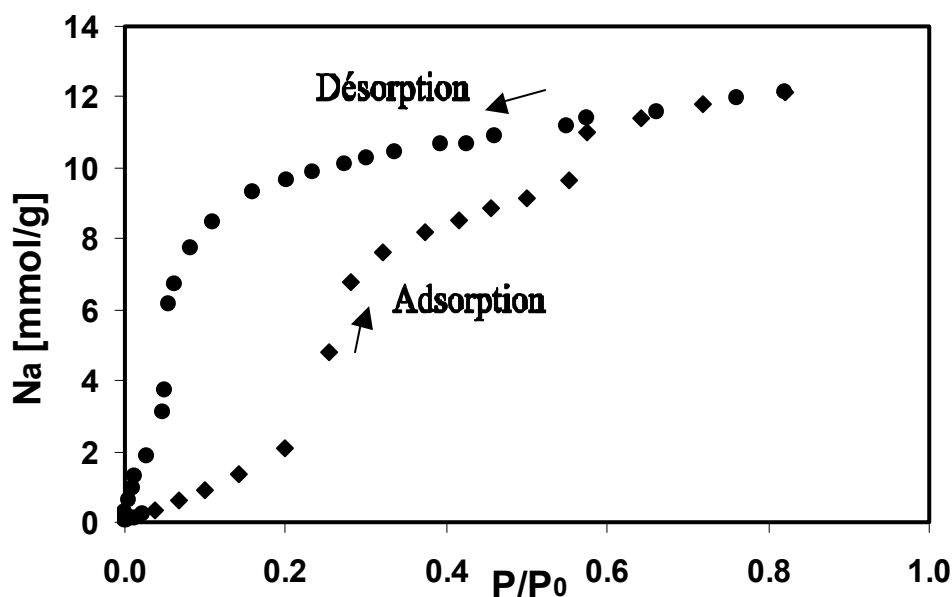


Fig. 30: Isotherme d'adsorption et de désorption d'eau de la β -cyclodextrine à 293 K
 (→ sens des mesures)
 (■) adsorption, (●) désorption

Pour obtenir l'équilibre rapidement entre l'adsorbat et l'adsorbant, il faut monter à la pression de saturation de l'adsorbat et déterminer ainsi l'isotherme à la désorption. L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée est atteint en douze heures (vérifié par une cinétique d'adsorption d'eau à 313 K sur la β -cyclodextrine). L'isotherme obtenue est de type I.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle la boucle de désorption correspond à l'isotherme, deux cinétiques ont été déterminées pour l'adsorption du méthanol sur la β -cyclodextrine à 293 K et 313 K. La pression de vapeur de l'adsorbat a été augmentée de 42 à 60 mmHg et maintenue à cette pression pendant plusieurs jours. La quantité adsorbée a été relevée en fonction du temps. Nous avons pu constater que même en maintenant le système pendant très

longtemps à 60 mmHg, la courbe d'adsorption ne parviendra jamais à atteindre celle de désorption. Nous pensons que lors d'une adsorption, les molécules se gênent et se bloquent l'accès à la cavité. Il faut une pression dans le système suffisamment élevée pour que les molécules puissent entrer dans la cavité et trouver leur position d'équilibre. L'adsorption ne correspond donc pas à l'isotherme.

A la suite de cet essai cinétique, nous avons travaillé uniquement avec les isothermes de désorption. Les données ont été analysées par la théorie de Dubinin. La cavité de la β -cyclodextrine étant un nanopore, il était logique qu'une partie des données soient traitée par l'équation de Dubinin-Radushkevich (5)(adsorption dans la cavité) et l'autre par l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (13)(adsorption à l'extérieur de la cavité). Comme ce n'est pas le volume de la cavité qui nous intéressait, mais le nombre de molécules d'adsorbat s'y trouvant, nous avons décidé de déterminer les valeurs de N_{am} (DR) et N_{am} (DRK). Le domaine de pression a été « déplacé » à des valeurs de P/P_0 maximale de 0.3 pour avoir le nombre total de molécules adsorbées (conditions DRK P/P_0 de 0.1).

Nous avons commencé par deux isothermes de désorption d'eau, ces isothermes ayant déjà été déterminées auparavant. Nous avons ainsi un moyen de comparaison avec la littérature. Nous avons ensuite adsorbés des molécules polaires de plus en plus volumineuses comme le méthanol, l'acétonitrile, l'éthanol et le dichlorométhane. Nous avons ensuite choisi des adsorbats non-polaires comme l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane pour pouvoir comparer les différents comportement à la désorption.

- *Isothermes de désorption d'eau sur la β -cyclodextrine*

Les isothermes de désorption d'eau ont été déterminées à 293 K et 313 K. Dans les deux cas, le solide a été saturé en vapeur d'eau à 293 K (à P/P_0 de 0.82 et P/P_0 0.94 pour les isothermes à 293 K et 313 K respectivement (point x sur la **Fig. 31**). L'équilibre de saturation obtenu, la température a été maintenue constante pour l'isotherme de désorption à 293 K et élevée progressivement de 20 K pour l'isotherme à 313 K. Cette augmentation de température a provoqué une chute de la pression de l'isotherme à 313 K pour se stabiliser à un P/P_0 de 0.37 à l'équilibre.

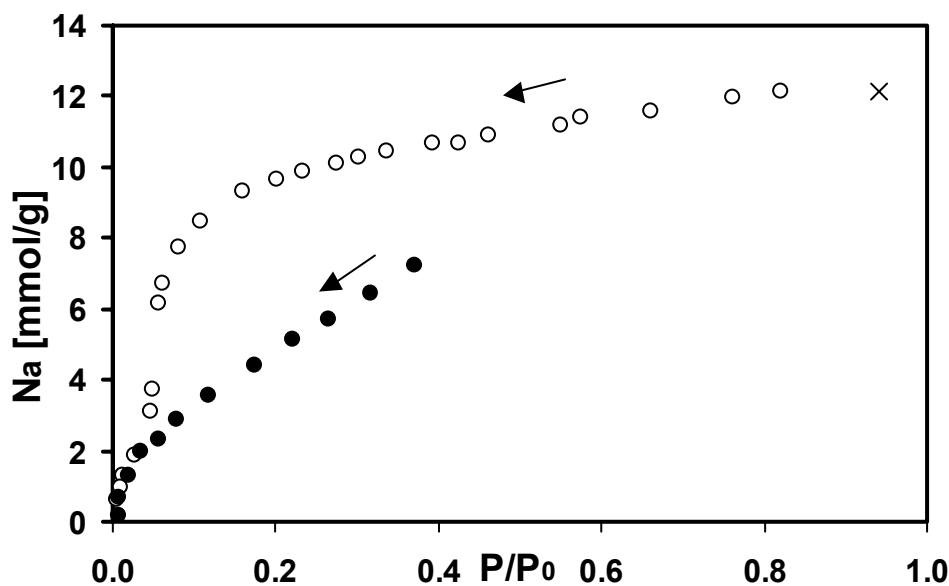


Fig. 31: Isothermes de désorption d'eau de la β -cyclodextrine préalablement chargées à P/P_0 de 0.82 pour l'isotherme à 293 K et à P/P_0 de 0.94 (x) à 293 K pour l'isotherme à 313 K (\rightarrow sens des mesures)
(\circ) 293 K, (\bullet) 313 K.

L'analyse des branches de désorption, par le modèle de Dubinin sous forme logarithmique, est montré à la (**Fig. 32**). Nous remarquons à 293 K comme à 313 K qu'il existe deux domaines linéaires distincts.

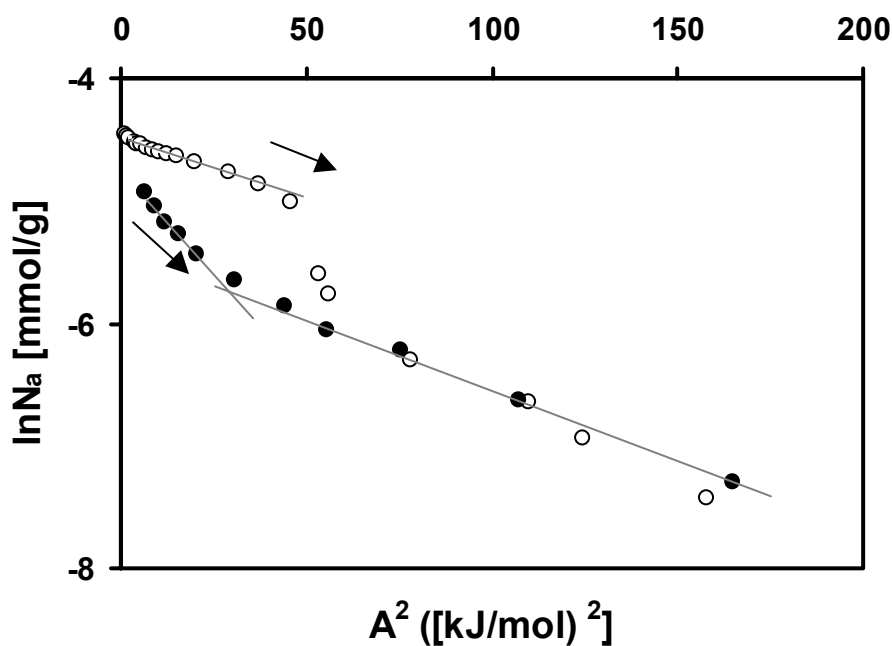


Fig. 32: Représentation logarithmique du modèle de Dubinin pour la désorption d'eau de la β -cyclodextrine (\rightarrow sens des mesures)
(\circ) 293 K, (\bullet) 313 K

Nos résultats de l'analyse de Dubinin sont présentés dans le **Tableau 17** p. 84. D'après les valeurs obtenues pour la désorption d'eau de la β -cyclodextrine à 293 K, nous en avons déduit que la première droite, aux basses pressions ($P/P_0 < 0.06$), correspond aux molécules d'eau adsorbées à l'extérieur de la cavité de la β -cyclodextrine (DRK) alors que la deuxième droite correspond à l'adsorption totale (DRK + DR pour l'adsorption dans la cavité). Cette interprétation de l'analyse de Dubinin a été déduite d'un calcul. En soustrayant au nombre total de molécules adsorbées (résultat de la deuxième droite), le nombre de molécules obtenues dans la partie inférieure (résultat de la première droite), nous obtenons le nombre de molécules d'eau occupant la cavité. Leur volume est de $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ si les molécules d'eau sont complètement dans la cavité de la β -cyclodextrine. Ce volume est pratiquement égal à celui de la cavité qui est de $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cela signifie que la théorie qui s'applique à $P/P_0 > 0.06$ est celle de Dubinin-Radushkevich + Dubinin-Radushkevich-Kaganer (adsorption totale) et à $P/P_0 < 0.06$ celle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (adsorption à l'extérieur de la cavité).

En résumé, lors de la désorption, les molécules qui sont à l'intérieur de la cavité de la β -cyclodextrine se désorbent en premier et sont suivies des molécules fixées à l'extérieur (**Fig.33**). Le phénomène inverse se produit lors de l'adsorption, d'où la difficulté du remplissage de la cavité et des problèmes de cinétique rencontrés. Pour que les molécules puissent entrer dans la cavité à l'adsorption, il faut une pression suffisante dans le système pour les «pousser» dans la cavité sinon elles s'en bloquent l'accès.

Tanada a également montré que les molécules étaient d'abord attirées par la surface externe hydrophile de la β -cyclodextrine et qu'au-delà d'une humidité relative de 0.35 à 293K, elles entraient dans la cavité hydrophobe [55]. Il est surprenant qu'une molécule polaire comme l'eau puisse entrer dans la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine. Nous pensons que ce sont les liaisons hydrogènes très fortes entre les molécules d'eau et les interactions avec les hydroxyles situés à l'entrée de la cavité de la β -cyclodextrine qui permettent aux molécules d'eau de se maintenir dans la cavité apolaire. Leur petite taille ($0.030 \text{ nm}^3/\text{molécule}$) est aussi un facteur important.

Tableau 17: Résultats des analyses des isothermes de désorption sur la β -cyclodextrine (dégazage 12 h / 120°C à 10^{-4} mmHg)

	Nam total adsorbées [mmol/g] P/P0 > 0.06	Nam total adsorbées totales [mol/mol CD] P/P0 > 0.06	Nam (DRK) adsorbées à l'extérieur [mmol/g] P/P0 < 0.06	Nam (DRK) adsorbées à l'extérieur [mol/molCD] P/P0 < 0.06	Nam (DR) adsorbées dans cavité [mol/molCD]	Nombre molécules possibles dans cavité	Volume cavité occupé Nam *Vm [cm ³ /g]	E P/P0 > 0.06 [kJ/mol]	E P/P0 < 0.06 [kJ/mol]	β
H ₂ O (293 K)	11.20	12.8	3.00	3.4	9.4	8.8	0.17	10.2	10.7	1.00
H ₂ O (313 K)	9.28	10.5	4.52	5.1	5.4	8.8	0.10	5.1	9.3	1.00
CH ₃ OH (293 K) *	5.33	6.0	5.33	6.0	0.0	3.9	0.00	11.0		1.10
CH ₃ CH ₂ OH (293 K) *	0.47	0.5	0.47	0.5	0.0	2.7	0.00	14.9		1.49
CH ₂ Cl ₂ (293 K) *	0.67	0.8	0.67	0.8	0.0	2.5	0.00	14.4		1.44
CH ₃ CN (293 K) *	1.68	1.90	1.68	1.90	0.0	3.0	0.00	13.2		1.32

* Ces analyses donnent une seule droite couvrant tout le domaine expérimental.

Cette droite détermine Nam adsorbées totales et Nam adsorbées à l'extérieur de la cavité.

Nos résultats de l'analyse de Dubinin montrent qu'à 293 K la β -cyclodextrine adsorbe 12.8 molécules d'eau (**Tableau 17** p. 84), ce qui est en accord avec les travaux de Nakai (isotherme d'adsorption) [56] et de Ripmeester (RMN)[57]. A température ambiante, la forme hydratée la plus stable de la β -cyclodextrine est la forme dodécahydrate [57], bien que la cyclodextrine possède quatorze sites pouvant être occupés par des molécules d'eau [58].

Selon Ripmeester, la β -cyclodextrine contient neuf molécules d'eau dans la cavité, dont deux sont complètement à l'intérieur et sept partiellement. Ce dernier résultat est en accord avec nos valeurs expérimentales à 293 K. Le nombre total de molécules trouvées dans la cavité à cette température est de 9.4.

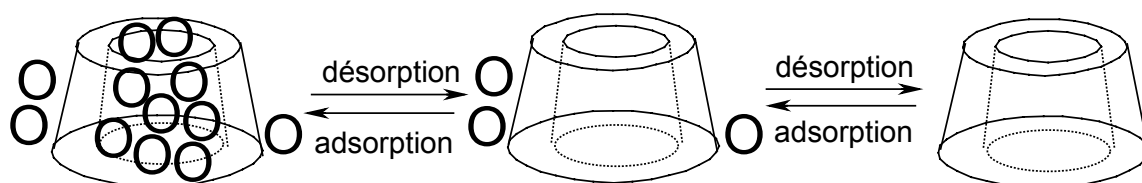


Fig. 33: Schéma du déroulement de la désorption et de l'adsorption sur la β -cyclodextrine. Modèle selon la désorption d'eau à 293 K

A 313 K, après l'analyse de Dubinin à $P/P_0 > 0.06$, le nombre total de molécules d'eau obtenues à saturation n'est plus de 12.8, mais de 10.5. La β -cyclodextrine a perdu deux molécules d'eau. Ce résultat est en accord avec Ripmeester qui trouve pour les formes hydratées stables de la β -cyclodextrine entre dix et douze molécules d'eau entre 25°C et 60°C [57]. Cette perte d'eau n'est pas définitive et n'entraîne aucun changement dans la structure de la β -cyclodextrine. Selon cet auteur, ces deux molécules partent de la cavité. Dans notre cas, le nombre de molécules restantes dans la cavité à 313 K n'est plus que de 5.4. Quatre molécules d'eau sont sorties de la cavité par rapport à l'isotherme à 293 K: deux se sont complètement désorbées et deux sont venues se placer sur l'extérieur du tore. Ce départ de quatre molécules d'eau ne provient pas d'une augmentation du volume. Il est trop minime ($18.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 293 K et $18.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 303 K). Le complexe d'inclusion est moins stable due à l'élévation de température qui entraîne une augmentation de l'entropie [59].

Dans l'analyse de Dubinin à $P/P_0 > 0.06$, nous constatons qu'entre 293 K et 313 K, la valeur de E_0 (si l'eau est choisie comme référence avec $\beta = 1$) passe de 10.2 à 5.1 kJ/mol. Une telle différence provient qu'à 313 K, la droite choisie pour N_{am} totales, correspond en fait au « saut » entre les deux droites réelles de la représentation logarithmique de Dubinin. Pour l'isotherme à 293 K, le « saut » donne une valeur de E_0 égale à 3.5 kJ/mol. La valeur de P/P_0 égale à 0.37 à 313 K est peut-être juste trop basse pour représenter la véritable droite. La valeur de N_{am} totales obtenue pour l'adsorption serait par conséquent en-dessous de sa valeur réelle. Nakai trouve à 313 K douze molécules d'eau par molécules de β -cyclodextrine [56].

▪ *Isothermes de désorption d'alcools sur la β -cyclodextrine*

Nous avons déterminé une isotherme de désorption du méthanol à 293 K et une isotherme de désorption de l'éthanol à 293 K (**Fig. 34**). Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 17** (p. 84).

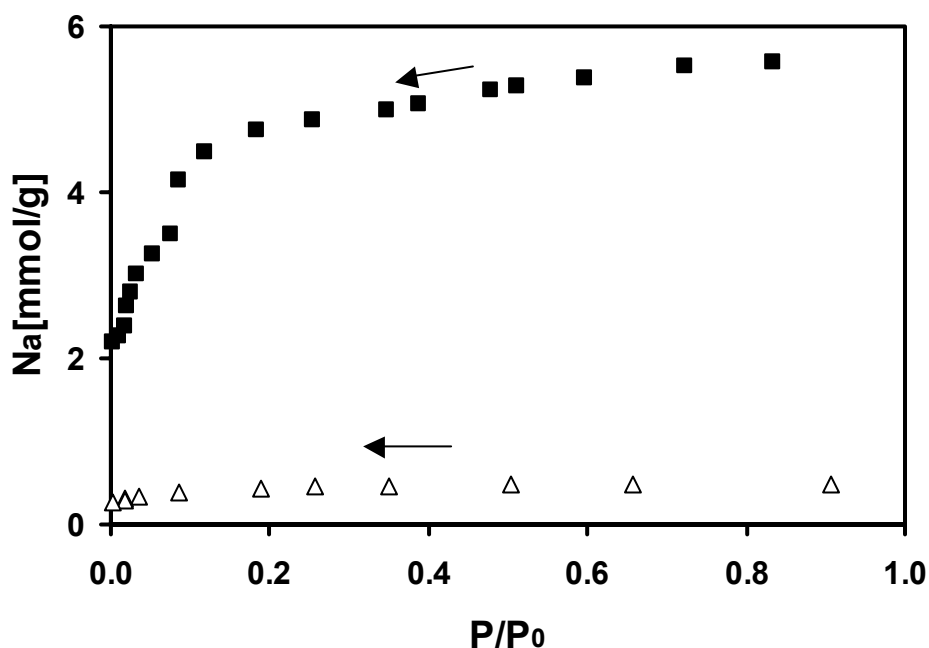


Fig. 34: Isothermes de désorption à 293 K du méthanol et d'éthanol de la β -cyclodextrine préalablement chargée à P/P_0 de 0.83 et 0.90 (\rightarrow sens des mesures)
(■) méthanol, (Δ) éthanol

Après analyse par le modèle de Dubinin des données du méthanol et de l'éthanol, des caractéristiques différentes apparaissent. Les représentations logarithmiques ne se divisent

plus en deux parties linéaires distinctes comme pour l'eau, mais en une seule droite couvrant tout le domaine expérimental jusqu'aux basses pressions (**Fig. 35**). Dans le cas de l'eau, la droite DRK aux basses pressions correspond à l'adsorption à l'extérieur de la cavité de la β -cyclodextrine. Nous en avons déduit pour le méthanol et l'éthanol que comme leurs droites descendent également jusqu'aux basses pressions, elles correspondent à l'adsorption à l'extérieur de la cavité et définissent le nombre total de molécules adsorbées N_m . Nous avons donc uniquement une représentation DRK du modèle de Dubinin. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 17** (p. 84).

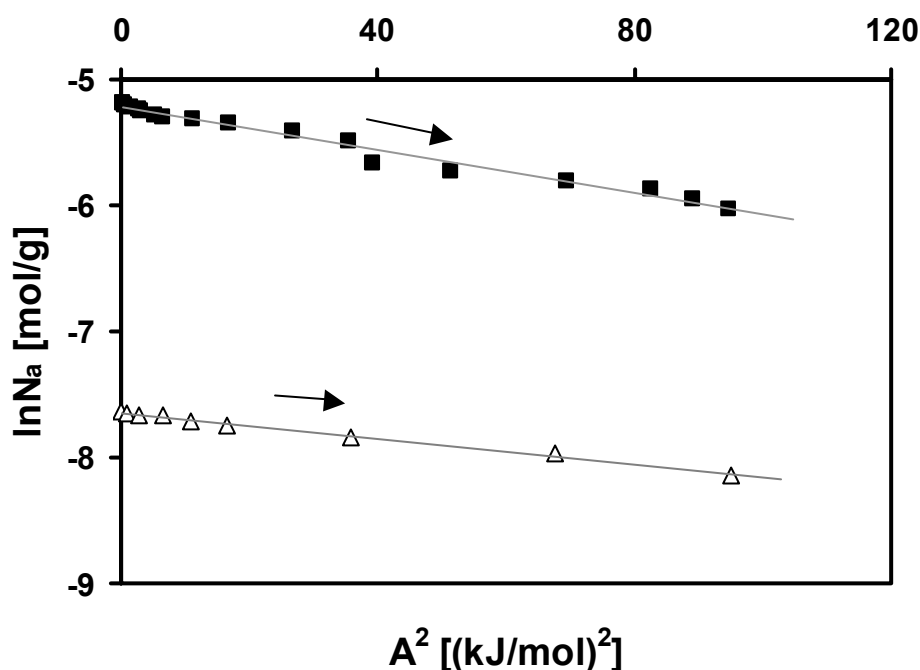


Fig. 35: Représentation logarithmique du modèle de Dubinin pour la désorption du méthanol et d'éthanol de la β -cyclodextrine à 293 K

(\rightarrow sens des mesures)

(■) méthanol, (Δ) éthanol

A 293 K, nos résultats suggèrent six molécules de méthanol par molécule de β -cyclodextrine, placées à l'extérieur du tore. Pour l'éthanol, l'adsorption est beaucoup moins favorable. Nous obtenons une demie molécule d'éthanol adsorbée à l'extérieur du tore par β -cyclodextrine.

Il est difficile de donner une explication du comportement très différent des molécules d'alcools par rapport aux molécules d'eau. Elles ont pratiquement le même moment de dipôle électrique (1,69 D pour l'éthanol, 1,70 D pour le méthanol et 1,85 D pour l'eau). Par contre,

les surfaces moléculaires de l'éthanol (0.230 nm^2) et du méthanol (0.180 nm^2) sont plus grandes que celles de l'eau (0.106 nm^2). L'eau est la seule molécule polaire qui parvient à entrer dans la cavité. Nous pensons que c'est en raison de sa petite taille, mais surtout grâce aux ponts hydrogènes très forts qui existent entre ces molécules.

Le méthanol est deux fois moins adsorbé que l'eau et il reste complètement à l'extérieur de la β -cyclodextrine. Du fait de sa polarité, il se fixe sur la grande face et le côté du tore qui sont hydrophiles. La superficie d'entrée de la cavité du côté de la grande face de la β -cyclodextrine est de 0.331 nm^2 . Par sa surface (0.180 nm^2) et son volume ($0.067 \text{ nm}^3/\text{molécule}$), le méthanol se bloquerait l'accès à la cavité s'il avait la possibilité d'y entrer. Mais nous pensons que sa forte polarité en fait un mauvais candidat pour la complexation. L'eau est la seule molécule polaire à entrer dans la cavité du fait de sa très petite taille mais surtout par les interactions intermoléculaires très fortes qui existent entre ses molécules. Ce sont ces interactions et les interactions avec les hydroxyles situés sur l'extérieur du tore qui permettent à sept molécules d'eau de se maintenir partiellement dans la cavité et à deux molécules d'y être complètement [57]. Les interactions intermoléculaires existent également entre les molécules de méthanol, mais elles sont beaucoup moins fortes. Les molécules d'alcools forment par contre très facilement des ponts hydrogènes avec les β -cyclodextrines périphériques [11].

L'adsorption de l'éthanol est très faible: une molécule d'éthanol pour deux molécules de β -cyclodextrine. Le moment de dipôle, conjugué au volume ($0.097 \text{ nm}^3/\text{molécule}$), à la surface moléculaire (0.230 nm^2) et aux forces intermoléculaires encore plus faibles que celles du méthanol, doivent en faire un adsorbant peu attractif pour la β -cyclodextrine. L'éthanol va être adsorbé préférentiellement sur la grande face de β -cyclodextrine pour pouvoir former facilement des ponts hydrogènes avec les hydroxyles des β -cyclodextrines voisines. Il sera par conséquent peu adsorbé vu sa surface. L'extérieur du tore est donc nettement plus favorable aux petites molécules d'alcools que l'intérieur de la cavité hydrophobe.

En conclusion, l'attrait des petites molécules d'alcools pour la β -cyclodextrine n'est pas très important. Elles ne forment pas de complexes d'inclusion. Les ponts hydrogènes qu'elles forment avec les β -cyclodextrines voisines et leur forte polarité favorisent leur position à l'extérieur de la cavité.

- Isothermes de désorption de l'acétonitrile et du dichlorométhane sur la β -cyclodextrine

Contrairement aux isothermes d'eau et d'alcool, il a été impossible d'obtenir la branche d'adsorption. Il a fallu monter directement à la pression de saturation de l'adsorbat et laisser le système s'équilibrer. Nous avons ensuite pu déterminer des points en désorption (**Fig 36**).

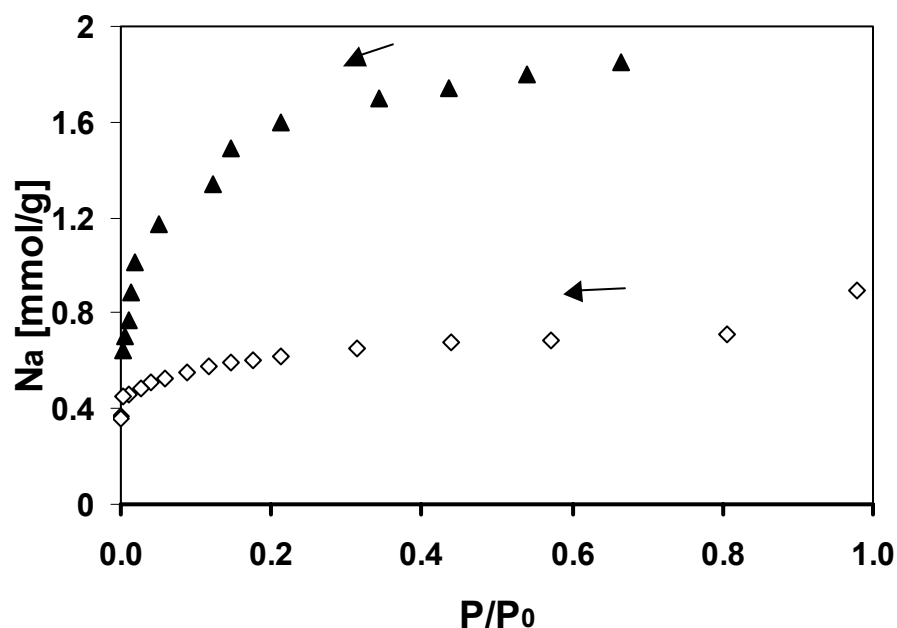


Fig. 36: Isothermes de désorption à 293 K de l'acétonitrile et du dichlorométhane de la β -cyclodextrine préalablement chargée à P/P_0 de 0.66 et 0.98
 (→ sens des mesures)
 (▲) acétonitrile, (◇) dichlorométhane

L'analyse des deux isothermes par le modèle de Dubinin donne le même résultat que pour les alcools: des droites couvrant tout le domaine expérimental (**Fig. 37**). La conclusion est donc la même que précédemment (p.87): nous pouvons admettre que ni l'acétonitrile ni le dichlorométhane n'entrent dans la cavité de la β -cyclodextrine. Ces molécules restent uniquement à l'extérieur de la cavité. Nous avons donc une seule représentation logarithmique DRK. Nous pensons que leur taille, leur polarité et les interactions intermoléculaires beaucoup plus faibles qu'entre les molécules d'eau en font de mauvais candidats pour la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine. Les résultats de l'analyse de ces isothermes sont présentés dans le **Tableau 17** (p.84).

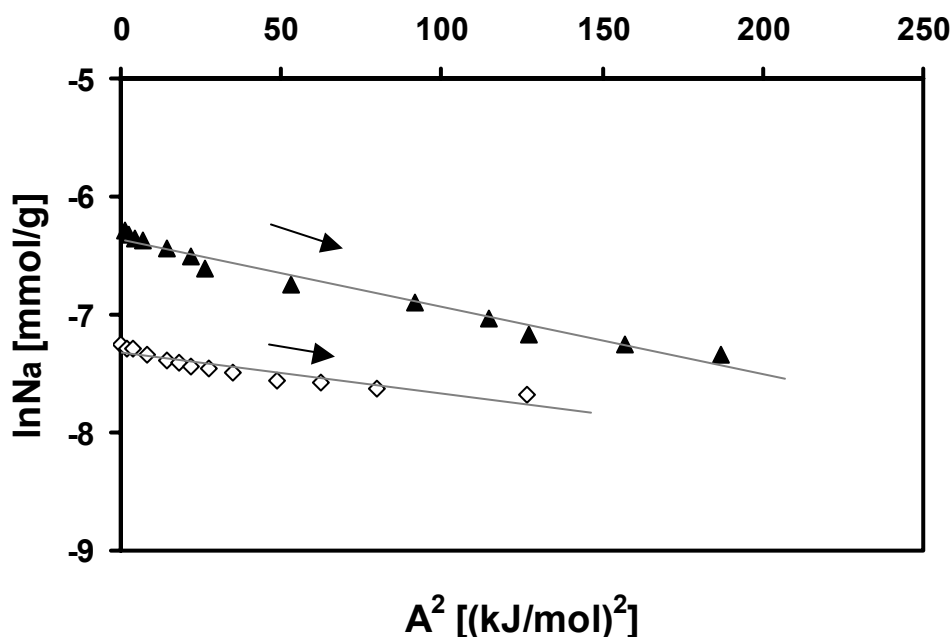


Fig. 37: Représentation logarithmique du modèle de Dubinin de la désorption de l'acétonitrile et du dichlorométhane de la β -cyclodextrine à 293 K
 (→ sens des mesures)
 (▲) acétonitrile, (◇) dichlorométhane

Pour l'acétonitrile, nous trouvons 1.9 molécules d'adsorbat par β -cyclodextrine et pour le dichlorométhane, nous avons 0.8 molécules d'adsorbat pour une molécule de β -cyclodextrine.

L'acétonitrile a un moment de dipôle important (3.92 D). Ce moment de dipôle lui permet de s'approcher de n'importe quels côtés externes de la β -cyclodextrine (grande face et pourtour → hydrophile / petite face → hydrophobe). Il pourrait donc être attiré par la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine. Mais son côté polaire et sa surface importante (0.213 nm²/molécule) l'empêchent d'entrer dans la cavité. Le méthanol est trois fois plus adsorbé que l'acétonitrile du fait de sa petite taille, par les interactions entre ses molécules plus fortes et par les ponts hydrogènes qu'il forme avec la β -cyclodextrine. Par contre, l'éthanol est adsorbé quatre fois moins que l'acétonitrile malgré un volume pratiquement identique (0.097 nm³/molécule (58.37 cm³/mol)) à celui de l'acétonitrile (0.087 nm³/molécule (52.25 cm³/mol)). La différence d'adsorption se joue sur le moment de dipôle.

La surface du dichlorométhane de 0.290 nm^2 et sa polarité font qu'il n'entre pas dans la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine. Le dichlorométhane se caractérise par une adsorption double de celle de l'éthanol (**Tableau 17** (p.84)). Son volume de $0.106 \text{ nm}^3/\text{molécule}$ ($64.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$) est pratiquement le même que celui de l'éthanol et il a le même moment de dipôle (1.70 D). Il devrait donc avoir une adsorption similaire. L'adsorption deux fois plus élevée du dichlorométhane provient de l'électronégativité de ses chlores, qui lui permettent de s'approcher de toutes les faces de la β -cyclodextrine. Sa taille par contre le rend deux fois moins favorable que l'acétonitrile.

- *Isothermes de désorption d'azote, de dioxyde de carbone et de méthane sur la β -cyclodextrine*

L'azote, le dioxyde de carbone et le méthane ne sont pas adsorbés par la β -cyclodextrine même à très hautes pressions [60]. Ce résultat ne peut provenir que d'une forte répulsion entre les adsorbats très apolaires que sont l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane avec l'extérieur très hydrophile de la β -cyclodextrine. Ils ont de plus un moment de dipôle nul. Si ils parvenaient à franchir la barrière énergétique qui les empêche de s'approcher de la β -cyclodextrine, ils seraient certainement adsorbés dans la cavité.

- *Synthèse des résultats*

L'analyse, basée sur l'équation du DRK (**13**), révèle une corrélation linéaire entre $\ln(N_a/N_m \text{ (DRK)})$ et $(A/\beta)^2$, pour l'adsorption à l'extérieur de la cavité si les valeurs de β pour la β -cyclodextrine sont différentes de celles de l'adsorption par les carbones et les silices. La référence choisie est l'eau, pour laquelle $\beta = 1$ et donne une valeur moyenne de l'énergie caractéristique $E_0 = 10.0 \text{ kJ/mol}$ dans le domaine d'adsorption hors de la cavité. Les valeurs de β des autres adsorbats (**Tableau 17** p. 84) sont celles qui conduisent à une droite unique dans la **Fig. 38**.

Une comparaison semblable pour l'adsorption dans la cavité de la β -cyclodextrine n'est pas possible. L'eau est la seule molécule qui soit entrée dans la cavité et sa quantité adsorbée a été déduite connaissant son adsorption totale (analyses DR + DRK) et son adsorption à l'extérieur de la cavité (analyse DRK).

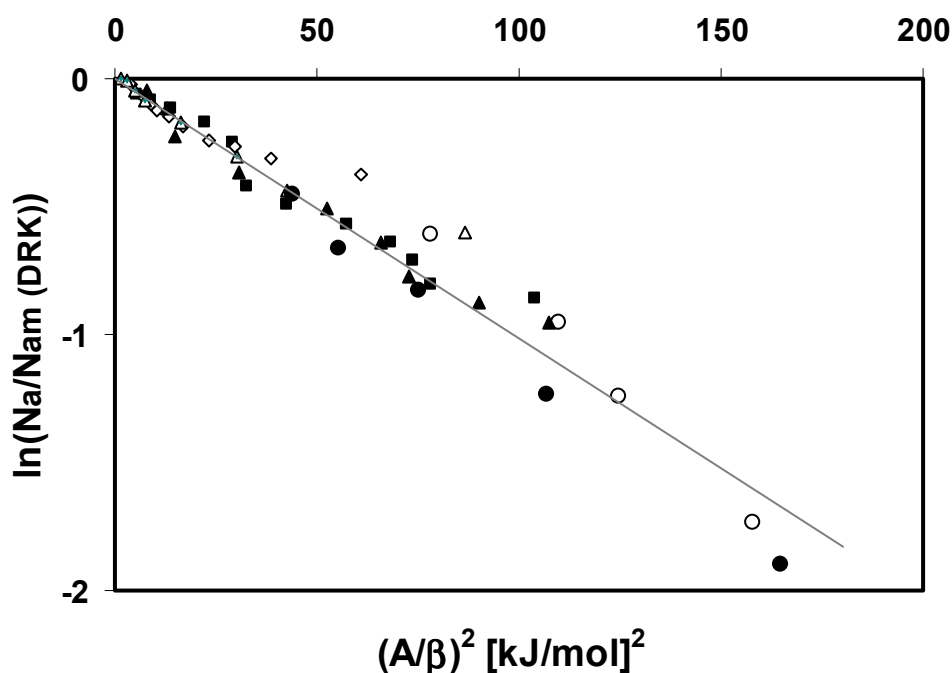


Fig. 38: Représentation logarithmique de l'équation DRK pour le domaine d'adsorption à l'extérieur de la cavité de diverses vapeurs sur la β -cyclodextrine
 (■) méthanol 293 K, (◇) dichlorométhane 293 K, (○) eau 293 K,
 (●) eau 313 K, (Δ) éthanol 293 K, (▲) acétonitrile 293 K

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'adsorption de diverses vapeurs simples à l'extérieur de la cavité de la β -cyclodextrine ($P/P_0 < 0.06$ pour les isothermes d'eau) suit l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (13) avec invariance de température.

5.2.2 Enthalpies d'immersion

Des enthalpies d'immersion de β -cyclodextrine dans différents solvants ont été déterminées. Il a été difficile de comparer les résultats obtenus avec des travaux cités dans la littérature, car généralement les immersions des cyclodextrines se font en solution aqueuse. De travailler en solution a deux avantages: on peut facilement varier la quantité d'adsorbat à complexer par rapport à la cyclodextrine et avec un rapport de 1 à 1, il est certain que toutes les molécules d'adsorbat seront incluses dans les cavités. En effet, les molécules d'eau qui n'aiment pas être dans la cavité favorisent la complexation par leur départ de la cavité pour faire place à une ou des molécules plus apolaires qu'elles présentes dans la solution. L'inconvénient du travail sous ces conditions est la complexité des interactions et des échanges qui ont lieu. Par notre

méthode, l'immersion directe dans la substance à complexer, les échanges sont simplifiés. Mais nous pensons par contre que l'absence d'eau diminue les chances de formation de complexes (se référer aux résultats des isothermes sous 5.2.1). Lors d'une immersion, l'encombrement stérique à l'entrée des cavités est maximum. La pénétration dans la cavité est ralentie ou empêchée. Nous supposons par conséquent que seul un pourcentage de β -cyclodextrine immergée est complexé en absence d'eau. Néanmoins, les chaleurs d'immersion obtenues renseignent sur la stabilité des complexes formés. Une enthalpie d'immersion élevée, suggère une affinité plus grande de la molécule pour la β -cyclodextrine.

- *Solvants polaires*

Tableau 18: Enthalpies d'immersion globale de la β -cyclodextrine à 293 K dans divers liquides. Valeurs expérimentales et calculées

	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
−Δh_i exp.[J/g]	98.31 ± 4.41	101.66 ± 1.38	2.65 ± 0.89	1.91 ± 0.78	3.77 ± 1.70
−Δh_i cal.[J/g]	106.62 ± 4.78	69.59 ± 1.12	8.76 ± 2.96	2.53 ± 1.02	27.40 ± 10.63

Les enthalpies d'immersion peuvent être comparées aux valeurs calculées par l'équation (23) connaissant Nam (DRK) et E. L'écart est de l'ordre de 20 à 30% excepté pour l'éthanol et pour l'acétonitrile. Ces résultats confirment que les points en désorption correspondent probablement à l'isotherme réelle.

Dans le cas de l'eau, les trois molécules situées à l'extérieur de la cavité contribuent à la chaleur d'immersion à raison de -30 J/g. Ce résultat est obtenu à partir de l'analyse DRK de l'isotherme d'eau à 293 K à P/P₀ < 0.06.

A l'exception du méthanol, les valeurs calculées à partir des résultats des isothermes sont supérieures aux valeurs expérimentales par immersion. Lors d'une isotherme, les molécules d'adsorbat ont le temps de se réarranger. Elles se positionnent par rapport à la β -cyclodextrine de manière à ce que les interactions soient optimisées. Par contre, lors d'une immersion, la quantité d'adsorbat en contact direct avec la β -cyclodextrine au même moment est très importante. Les molécules se gênent et ne parviennent pas à se positionner de façon idéale.

Ceci explique pourquoi les enthalpies recalculées au moyen des paramètres des isothermes sont supérieures à celles des immersions. Elles prouvent la stabilité des complexes formés.

La différence entre l'enthalpie expérimentale et calculée est moins marquée pour l'eau en raison de sa petite taille et surtout, en raison des interactions plus fortes entre les molécules d'eau elles-mêmes qu'avec la β -cyclodextrine. L'eau forme des liaisons hydrogènes très fortes à l'extérieur et à l'intérieur de la cavité, ce qui explique l'enthalpie d'immersion la plus élevée de tous les solvants du **Tableau 18** [11].

L'enthalpie d'immersion expérimentale du méthanol est pratiquement égale à celle de l'eau. Elle est également due à des interactions adsorbat-adsorbat et aux ponts hydrogènes formés avec les β -cyclodextrines. Par contre, que son enthalpie d'immersion expérimentale soit supérieure à son enthalpie recalculée à partir des paramètres de l'isotherme est difficile à expliquer. Lors d'une immersion, la présence d'une grande quantité de molécules d'adsorbat augmente le nombre d'interactions. Ces interactions permettent au méthanol de compenser le manque d'organisation de ses molécules par rapport à l'isotherme. Ce phénomène se produit également pour l'eau, mais il est moins important, les molécules étant plus petites et entrant dans la cavité de la β -cyclodextrine. C'est pourquoi les deux enthalpies de l'eau sont pratiquement égales.

- *Solvants apolaires*

Tableau 19: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans divers solvants apolaires

	C_6H_6	C_6H_{14}	CCl_4
$-\Delta h_i$ [J/g]	0.76 ± 0.60	0.70 ± 0.32	0.30 ± 0.19

Ces valeurs d'enthalpies d'immersions sont très faibles. Ces produits apolaires doivent franchir les barrières énergétiques hydrophiles à l'extérieur de la β -cyclodextrine avant de pouvoir entrer dans la cavité. Par conséquent, nous pensons que toutes les molécules de β -cyclodextrine ne forment pas de complexes d'inclusion. De plus, les molécules apolaires non-inclusées ne resteront que sur la petite face du tore hydrophobe. Elles ne forment pas non

plus de ponts hydrogènes avec les β -cyclodextrine voisines, d'où les faibles chaleurs d'immersion.

Pour un même nombre de carbones, les cycles aromatiques donnent des complexes plus stables que les chaînes alkyles [11]. Les cycles, plus volumineux, sont mieux stabilisés dans la cavité de la β -cyclodextrine (interactions π). Les résultats obtenus confirment ces propos par une chaleur d'immersion plus élevée pour le benzène.

- *Acides organiques*

Tableau 20: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans divers acides organiques

	Acide propanoïque	Acide hexanoïque	Acide heptanoïque
$-\Delta h_i$ [J/g]	2.39 ± 0.72	3.41 ± 0.93	2.66 ± 0.71

Ces chaleurs d'immersion sont plus importantes que pour les solvants apolaires. Elles s'expliquent tout d'abord par les interactions hydrophobes entre la chaîne alkyle et l'intérieur de la β -cyclodextrine, ensuite par les interactions hydrophiles du groupe carboxylique resté en dehors de la cavité avec les hydroxyles externes de la β -cyclodextrine et les β -cyclodextrines voisines. Selon Matsui, dans le cas des alcools (fonction alcool en position 1), au-delà d'une chaîne de sept carbones, les groupes alkyles supplémentaires restent à l'extérieur de la cavité [61]. Pour les acides, les résultats suggèrent qu'une partie de la chaîne de l'acide heptanoïque reste en dehors de la cavité ce qui expliquerait la diminution des interactions hydrophobes, donc de l'enthalpie d'immersion.

- *Alcools à longues chaînes*

Tableau 21: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans divers alcools à longues chaînes

	2-Hexanol	2-Heptanol	2-Octanol	3-Hexanol
$-\Delta h_i$ [J/g]	2.24 \pm 0.56	2.74 \pm 0.73	3.20 \pm 0.91	3.57 \pm 0.93

Selon Barone qui a déterminé des énergies de formation de complexes de différents alcools avec l' α -cyclodextrine en milieu aqueux, les interactions augmentent avec la longueur de la chaîne [62]. Mais sa recherche se limite au butanol. Barone a déterminé que le complexe se formait par la chaîne alkyle centrée dans la cavité de la β -cyclodextrine et que la fonction hydroxyle restait dehors. Avec l' α -cyclodextrine, Hallen a déterminé que pour des chaînes de six carbones pour les alcools 1-ol, le rapport de complexe d'inclusion de 1 à 1 passait à 2 à 1 à partir de sept carbones [63]. Il a trouvé une valeur de 2.9 kJ/mol par incrément $-\text{CH}_2$.

Nos enthalpies d'immersion suggèrent que dans le cas de la β -cyclodextrine les interactions augmentent de 0.50 J/g (0.57 kJ/mol) par groupe $-\text{CH}_2$. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue par Hallen pour l' α -cyclodextrine, mais la cyclodextrine comme les conditions expérimentales sont très différentes (Hallen travaille en milieu aqueux). Dans le cas de la β -cyclodextrine, nous constatons que l'interaction augmente même au-delà de huit carbones. Nous pouvons l'expliquer par le volume plus élevé de la cavité de la β -cyclodextrine et la position de la fonction alcool sur le carbone C2. Comparativement, nous voyons que si la fonction est en position C3 pour les chaînes de six carbones, l'énergie est encore augmentée. Logiquement elle devrait être plus basse, la chaîne alkyle n'ayant que trois carbones dans la cavité contre quatre pour le 2-hexanol. Une explication est possible: la chaîne alkyle, à l'extérieur de la cavité, portant le groupe hydroxyle du 3-hexanol, est plus longue que pour le 2-hexanol. Les interactions avec les hydroxyles à l'extérieur de la β -cyclodextrine sont par conséquent plus importantes. De plus, par sa chaîne plus longue et plus éloignée de l'entrée de la cavité, des interactions avec les hydrogènes des cyclodextrines périphériques sont également possibles [11].

- *Composés halogénés*

Tableau 22: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans divers composés halogénés

	Bromobutane	Bromohexane	Bromocyclohexane	Chlorocyclohexane
$-\Delta h_i$ [J/g]	0.76 \pm 0.30	1.24 \pm 0.29	1.52 \pm 0.20	1.78 \pm 0.15

Les deux premières valeurs confirment l'augmentation des interactions avec la longueur de la chaîne. Cependant, par rapport aux alcools à longues chaînes, la contribution de l'incrément $-\text{CH}_2$ est diminuée de moitié. Les résultats confirment également que les cycles donnent des complexes plus stables que les chaînes alkyles de même longueurs.

Les deux dernières valeurs suggèrent que pour un même type de molécules, le chlore conduit à des complexes plus stables que le brome. Des calculs de constantes de stabilité pour des complexes d' α -cyclodextrine avec des phénols substitués avec du chlore ou du brome donnent exactement l'inverse. Le brome plus gros permet de mieux stabiliser le complexe d' α -cyclodextrine [11]. La cavité de la β -cyclodextrine plus volumineuse explique le résultat inverse. La place supplémentaire entraîne une compétition entre le brome 0.086 nm³/molécule (51 cm³/mol) et le cycle (cyclohexane 0.179 nm³/molécule (108 cm³/mol)) pour stabiliser le complexe.

- *Alcools racémiques*

La β -cyclodextrine a été immergée dans des alcools chirales, pour comparer les énergies d'immersion des isomères *S* et *R* et du mélange racémique.

Tableau 23: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans des mélanges racémiques d'alcools et dans les isomères *S* ou *R*

	R-2-butanol	R/S-2-butanol	S-2-butanol	R/S-2-méthyl -1-butanol	S-2-méthyl -1-butanol
$-\Delta h_i$ [J/g]	0.84 \pm 0.50	1.53 \pm 0.54	2.22 \pm 0.58	2.06 \pm 0.54	1.97 \pm 0.67

Les résultats indiquent une symétrie entre les isomères *R* et *S* par rapport au mélange racémique du 2-butanol, la différence d'enthalpie étant de 0.69 J/g (0.78 kJ/mol).

Nous pouvons affirmer que l'isomère *S*-2-butanol a plus d'affinité pour la β -cyclodextrine que l'isomère *R*. Ce résultat est confirmé par Rekharsky qui a trouvé une constante de formation *K* de complexe de 19.9 pour l'isomère *S* et de 12.9 pour l'isomère *R* (détermination en solution aqueuse)[11]. Par contre pour le mélange racémique, il obtient la même valeur de *K* que pour l'isomère *R*. Notre résultat, situé entre les deux, nous paraît plus logique. La β -cyclodextrine adsorbera des deux isomères, mais l'isomère *S* en pourcentage plus élevé.

Dans le cas du *R/S*-2-méthyl-1-butanol et de son isomère *S*, la différence d'énergie est pratiquement nulle à l'incertitude expérimentale près. Matsui a déterminé la constante de formation *K* du complexe du mélange racémique à 120.2 (détermination par spectroscopie ultraviolet en solution aqueuse)[61]. Cet auteur trouve un résultat plus élevé que pour les constantes de formation du 2-butanol. Le complexe est donc beaucoup plus stable. C'est ce que nos résultats confirment, excepté pour l'isomère *S*-2-butanol.

En conclusion, les différences d'énergie entre les alcools énantiomères et la β -cyclodextrine non-modifiée ne sont pas très élevées. Cependant ces différences suffisent pour entraîner une séparation.

Les énergies associées à la formation des complexes d'inclusion sont essentiellement des interactions du type de Van de Waals. Les différences d'énergie sont très faibles dans le cas des énantiomères puisqu'elles passent pratiquement inaperçues au niveau des chaleurs d'immersion, à l'exception de composés tels que le 2-butanol.

La formation de complexes d'inclusion entre la β -cyclodextrine non-modifiée et des énantiomères a été mise en évidence par Armstrong et Stalcup [46][64]. Ces auteurs ont rapporté des résultats de séparations sur colonne en phase inverse et en phase normale. En phase inverse, certains énantiomères peuvent être séparés alors qu'ils ne le sont pas en phase normale. Cette différence provient qu'en phase normale, le solvant d'éluion est apolaire (hexane, heptane). Il a donc une grande affinité pour la cavité de la β -cyclodextrine, au point de prendre la place des énantiomères. Ces derniers ne pouvant plus former de complexes d'inclusion ne sont pas séparés. En phase inverse, le problème est résolu par l'utilisation de solvant polaire qui n'ont aucune affinité pour la cavité de la β -cyclodextrine. C'est pour

parvenir à de meilleures séparations que la β -cyclodextrine est très souvent modifiée [65]. Elle peut par ses substituants créer des interactions supplémentaires qui sont un atout pour l'amélioration de séparation de produits. Ses substitutions lui confèrent également l'avantage de pouvoir être utilisée en phase normale en chromatographie [64][66][67]. L'utilisation de la cyclodextrine originelle en phase normale est possible, mais les séparations sont généralement moins bonnes [68]. De plus, si la modification de la β -cyclodextrine est faite de manière non-uniforme, d'autres interactions spécifiques supplémentaires seront créées, suivant la position de l'adsorbat dans l'espace [11].

- *Isomères cis/trans*

La chaleur d'immersion de la β -cyclodextrine dans des isomères *cis/trans* a été déterminée dans le but de mettre en évidence des différences d'affinité pour la cavité.

Les *cis* et *trans* décaline ont été choisies car elles peuvent entrer dans la cavité de la β -cyclodextrine.

Tableau 24: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans la *cis*- et *trans*-décaline

	Trans-décaline	Cis/Trans-décaline	Cis-décaline
$-\Delta h_i$ [J/g]	1.98 \pm 0.37	2.40 \pm 0.76	2.60 \pm 0.32

Nos résultats montrent que, comme pour les alcools énantiomères, l'enthalpie d'immersion du mélange racémique se situe entre celles des deux isomères. Si on tient compte de l'incertitude expérimentale, les différences d'énergie ne sont pas très élevées, mais réelles (1.49 kJ/mol entre les deux diastéréoisomères).

Comme l'isomère *cis* a une énergie d'immersion plus élevée, nous pouvons admettre qu'il a une plus grande affinité pour la cavité de la β -cyclodextrine que l'isomère *trans*. Ce résultat est confirmé par la séparation du mélange d'isomères *cis/trans* sur une colonne de célite contenant 0.36% mole de β -cyclodextrine non-modifiée [69]. L'isomère *trans* sort effectivement en premier de la colonne. Par sa structure (deux cyclohexanes accolés) cet isomère est trop volumineux, 0.264 nm³/molécule (159 cm³/mol) pour pouvoir entrer de front

dans la cavité de la β -cyclodextrine, 0.262 nm^3 /molécule ($158 \text{ cm}^3/\text{mol}$). L'isomère *cis* avec un volume de 0.255 nm^3 /molécule ($154 \text{ cm}^3/\text{mol}$) a moins de problème.

Nous avons également réussi à séparer ces produits dans nos laboratoires avec le même type de colonne que Koscielski. Notre résolution était légèrement moins bonne, car nous avons une cellite avec des particules plus grandes [70]. La séparation a été effectuée à plusieurs températures (313 K, 323 K et 333 K), ce qui nous a permis de recalculer l'enthalpie d'adsorption des décalines par la représentation du $\log_{10} t_R$ en fonction de $1/T$. Nous avons obtenu pour la *trans*-décaline 18.16 kJ/mol et 22.23 kJ/mol pour la *cis*-décaline. Ce qui donne une différence de 4.07 kJ/mol entre les deux diastéréoisomères. Nous avons 1.49 kJ/mol par enthalpies d'immersion.

Une étude de mécanisme moléculaire simulée par ordinateur a déterminé les différentes positions de l'isomère *cis* possibles dans la cavité de la β -cyclodextrine [71]. Le complexe le plus stable est lorsque la *cis*-décaline est verticale et centrée dans la cavité.

- *Phénoptaléine (Pht) et Phénol (Ph)*

La phénoptaléine et le phénol étant des solides les expériences ont été faites en solutions aqueuses et dans d'autres solvants pour la phénoptaléine. Cette dernière entre sans aucune difficulté dans la cavité de la β -cyclodextrine [59] [72].

Les solvants sélectionnés sont polaires pour permettre l'inclusion de la phénoptaléine et du phénol (choix déterminé à partir des isothermes). La chaleur spécifique d'interactions de la β -cyclodextrine avec la phénoptaléine et le phénol a ensuite été déterminée par calcul. Il s'agissait:

- la chaleur d'immersion de la β -cyclodextrine dans le solvant.
- la chaleur de dissolution de la phénoptaléine dans le solvant.
- la chaleur d'immersion de la β -cyclodextrine dans la solution.

Pour estimer la concentration idéale de la solution adsorbat /solvant permettant l'inclusion à 100% de l'adsorbat dans la cavité de la β -cyclodextrine, des mesures par spectroscopie ultraviolet ont été effectuées. Cette méthode a été employée pour les solutions Phénoptaléine / Ethanol et Phénoptaléine / Acétonitrile.

Une solution de référence ne contenant pas de β -cyclodextrine a été préparée ainsi que différents mélanges de manière à connaître le rapport β -cyclodextrine / Phénophtaléine. L'absorption a été mesurée à chaque fois. Pour effectuer les mesures dans le spectre visible, à 559 nm, un peu d'hydroxyde de sodium 0.1 N a été ajouté aux solutions pour modifier la structure de la phénophtaléine [59].

Il a été établi que pour un rapport de 80/1 de β -cyclodextrine / Phénophtaléine, 99% de la phénophtaléine était incluse dans la cavité.

Nous avons par conséquent préparé les solutions Phénophtaléine / Ethanol et Phénophtaléine / Acétonitrile de sorte que le rapport de 80/1 soit respecté dans l'ampoule d'immersion. Nous avons procédé de même pour les solutions aqueuses en supposant un comportement similaire du phénol.

Tableau 25: Enthalpies d'immersion de la β -cyclodextrine à 293 K dans les solutions de phénophtaléine et phénol

	Pht + Ethanol	Pht + Acétonitrile	Pht + Eau	Ph + Eau
$-\Delta h_i$ [J/g]	3.75 ± 0.79	4.55 ± 0.87	87.39 ± 1.63	109.20 ± 3.3

▪ *Bilan établi pour les différents systèmes*

A) *Phénophtaléine (Pht) + Ethanol (EtOH)*

$$\{\text{Pht} + \text{EtOH}\} \rightarrow \beta\text{-CD} = -3.75 \pm 0.79 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]}$$

$$\text{EtOH} \rightarrow \beta\text{-CD} = -2.65 \pm 0.89 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]}$$

$$\text{Solubilisation de la Pht dans } (\rightarrow) \text{EtOH} = 10.45 \pm 0.30 \text{ [J/g de Pht] (endothermique)}$$

Hypothèses complémentaires:

- pas d'EtOH dans la cavité (voir isotherme p.86)

- une molécule de Pht par molécule de β -CD ($1\text{g de } \beta\text{-CD} = 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } \beta\text{-CD}$).



$$\begin{aligned} -3.75 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} &= 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot h_i \text{ [J/mol de Pht} \rightarrow \beta\text{-CD]} \\ &+ 0 \text{ [mol de EtOH / g de } \beta\text{-CD]} \cdot 122.08 \text{ [J/mol de EtOH]} \\ &- 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot 3326 \text{ [J/mol de Pht]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -3.75 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} &= 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot h_i \text{ [J/mol de Pht} \rightarrow \beta\text{-CD]} \\ &- 2.93 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} \end{aligned}$$

$$h_i = -930.76 \text{ [J/mol de Pht]} = -2.92 \pm 0.39 \text{ [J/g de Pht} \rightarrow \text{CD]}$$

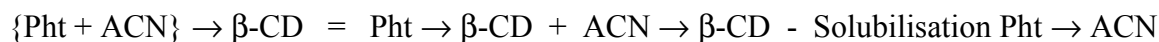
B) Phénophtaléine (Pht) + Acétonitrile (ACN)

$$\begin{aligned} \{\text{Pht} + \text{ACN}\} \rightarrow \beta\text{-CD} &= -4.55 \pm 0.87 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} \\ \text{ACN} \rightarrow \beta\text{-CD} &= -3.77 \pm 1.70 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} \\ \text{Solubilisation de la Pht dans } (\rightarrow) \text{ACN} &= 13.34 \pm 0.78 \text{ [J/g de Pht]} \text{ (endothermique)} \end{aligned}$$

Hypothèses complémentaires:

-pas d'ACN dans la cavité (voir isotherme p.89)

-une molécule de Pht par molécule de β -CD (1g de β -CD = $8.81 \cdot 10^{-4}$ mol de β -CD).



$$\begin{aligned} -4.55 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} &= 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot h_i \text{ [J/mol de Pht} \rightarrow \beta\text{-CD]} \\ &+ 0 \text{ [mol de ACN / g de } \beta\text{-CD]} \cdot 154.75 \text{ [J/mol de ACN]} \\ &- 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot 4242 \text{ [J/mol de Pht]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -4.55 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} &= 8.81 \cdot 10^{-4} \text{ [mol de Pht / g de } \beta\text{-CD]} \cdot h_i \text{ [J/mol de Pht} \rightarrow \beta\text{-CD]} \\ &- 3.77 \text{ [J/g de } \beta\text{-CD]} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow h_i = -884 \text{ [J/mol de Pht]} = -2.78 \pm 0.41 \text{ [J/g de Pht} \rightarrow \text{CD]}$$

C) Phénophtaléine (Pht) + Eau (H_2O) et Phénol (Ph) + Eau (H_2O)

Les bilans déterminés précédemment ne fonctionnent pas pour les systèmes aqueux. L'hypothèse qui avance qu'aucune molécule de solvant ne reste dans la cavité n'est plus valable. La molécule de phénophtaléine ou de phénol incluse partage la cavité de la β -cyclodextrine avec une ou plusieurs molécules d'eau. Le nombre de ces dernières restant dans la cavité est difficile à déterminer et dépend des systèmes. Par conséquent, le nombre d'interactions en jeu est très important et comporte beaucoup d'inconnus. L'établissement d'une valeur d'enthalpie d'immersion de la β -cyclodextrine avec la phénophtaléine ou le phénol seul n'est par conséquent pas calculable en système aqueux.

5.3 Greffages

Aucun des essais de greffage par hydrosilylation n'a fonctionné. La raison est essentiellement due à des problèmes de solubilité de la β -cyclodextrine originelle dans le solvant de réaction. La silice est en suspension dans le solvant. Si la β -cyclodextrine ne se solubilise pas, le milieu réactionnel est hétérogène. Ceci explique que la synthèse ne marche pas. Dans mon travail de diplôme, la synthèse avait bien fonctionné car la β -cyclodextrine perpropylée est soluble dans le toluène [1].

Nous avons essayé de trouver d'autres solvants dans lesquels la β -cyclodextrine originelle se solubilise. Le problème des alcools, comme le méthanol ou l'éthanol, est non seulement une très faible solubilité à chaud de la β -cyclodextrine, mais également un risque de réaction secondaire avec le catalyseur. Avec des solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le diméthylformamide (DMF), la β -cyclodextrine est soluble, mais le greffage n'a pas non plus fonctionné. Le professeur Philipse avait suggéré la grande affinité de ces solvants pour les particules de silice (p.74). Elle est à nouveau démontrée ici, la réaction de greffage ne fonctionnant pas malgré la solubilisation de la β -cyclodextrine. Le DMSO et le DMF ont une telle affinité pour la silice que ces solvants « enrobent » les particules de silice. La β -cyclodextrine n'a plus accès à la surface pour pouvoir s'y greffer.

Nous avons également tenté la synthèse avec deux catalyseurs différents que celui synthétisé lors du travail de diplôme, le chlorure de cyclopentadiényle de platine II [45]. Nous avons

essayé la réaction avec du dichloro (1,5-cyclooctadiène) de platine II (vendu dans le commerce) et de l'acide chloroplatinique II (H_2PtCl_6). Nous savions qu'avec ce dernier catalyseur le greffage de la β -cyclodextrine perpropylée fonctionne [40]. Mais nos essais, que ce soit en changeant de catalyseurs ou de solvants, se sont révélés infructueux.

Nous avons également tenté de mettre la réaction sous agitation latérale alors qu'en temps normal seul le reflux sert d'agitation, mais sans plus de succès.

En cas de réussite du greffage, nous aurions pu définir ce qui s'appelle le taux de greffage de la β -cyclodextrine à partir d'une équation utilisée par Armstrong et Stalcup [46]. Elle se base sur le pourcentage de carbone obtenu à partir de l'analyse élémentaire de la silice sur laquelle est greffée la cyclodextrine. Il se calcule par :

$$Greffage = \frac{\%[C] \cdot 10000}{NbC \cdot 12 \cdot SBET} \quad (32)$$

où le pourcentage de carbone est obtenu par analyse élémentaire et auquel il s'agit de soustraire le pourcentage de carbone de la silice modifiée. NbC est le nombre de carbone contenu dans la molécule considérée (β -cyclodextrine + espaceur + groupe silylé), 12 est le poids moléculaire du carbone et $S(BET)$ est la surface spécifique de la silice utilisée pour le greffage.

Dans la littérature, les greffages les plus courants pour des phases de colonnes en HPLC sont effectués avec des cyclodextrines modifiées [66] [67]. La substitution des cyclodextrines diminue la stabilité des complexes d'inclusion, mais augmente la sélectivité d'énantiomères, surtout si la modification est asymétrique [73]. Ces cyclodextrines sont en outre beaucoup plus solubles et se greffent facilement sur les silices. Selon Okamoto, les séparations de produits ne sont pas uniquement dues aux complexes d'inclusion formés. Elles proviennent également des interactions entre les produits à séparer et les substituants de la cyclodextrine, des interactions avec l'espaceur, des groupes fonctionnels sur la surface de la silice, etc... [66]. Dans notre cas, l'intérêt de tenter un greffage avec la β -cyclodextrine originelle était qu'elle avait été caractérisée par isothermes et immersions dans le cadre de ce travail. Une cyclodextrine, dès qu'elle est modifiée, a un comportement complètement différent. La cyclodextrine originelle reste cependant encore très utilisée en GC et donne de bonnes

séparations [69][74][75]. Dans ce cas, le problème de formation de complexes d'inclusion avec le gaz porteur ne se pose pas. Nous avons vu que la complexation n'était pas possible avec des gaz même à hautes pressions (voir p.91).

Dans nos essais l'espaceur a été placé sur la β -cyclodextrine, mais il peut aussi être fixé préférentiellement sur la silice [66][76]. Selon Fujimura, la solution idéale consiste à placer l'espaceur d'abord sur la cyclodextrine et de la greffer ensuite sur la silice modifiée [76]. En effet, en fixant l'espaceur sur la silice, puis en le couplant avec une cyclodextrine modifiée, il reste sur la surface des espaceurs non-couplés. La cyclodextrine par sa taille ne pourra pas occuper tous les sites. Ce problème est résolu si l'espaceur est placé sur la cyclodextrine. Si c'est uniquement le greffage en position 6 qui est désiré, l'espaceur devra par contre être greffé sur la silice. Par effet stérique, la β -cyclodextrine ne pourra se fixer sur la silice que du côté de sa petite face. Pour la modification de la silice par contre, la silylation reste une des méthodes de synthèse les plus courantes [42][77]. Mais Okamoto, par exemple, a créé des amino-silices pour ses greffages [66]. Le nombre d'hydroxyles à la surface d'une silice est donc très important. Aucun greffage n'est possible sur une silice déshydroxylée, sa surface étant chimiquement inerte. Nous avons également vu qu'une densité trop importante en silanols (S-gel S-1000) inhibe la silylation. La taille des pores est également essentielle. Des pores larges (30 nm) permettent un meilleur greffage de la cyclodextrine [46].

En conclusion, la dernière voie de synthèse passant par une hydrosilylation selon le mode opératoire établi pour la β -cyclodextrine perpropylée ne fonctionne pas pour la β -cyclodextrine non-modifiée.

CONCLUSIONS

6. Conclusions

- *Les silices*

L'analyse des diverses isothermes déterminées sur les silices Cab-O-Sil, S-gel S-300, S-gel S-1000 et Nucléosil 100 ont montré que le modèle DRK s'applique à ce solide. Cependant, dans le cas de Cab-O-Sil, comme pour d'autres solides, on n'obtient pas la valeur de la surface spécifique obtenue par le modèle du BET.

Par conséquent, l'adsorption de certaines vapeurs sur les silices suit aux basses pressions l'équation DRK ($P/P_0 < 0.1$) avec invariance de température, comme pour les noirs de carbone et le dioxyde de manganèse [25][26].

Nous avons pu vérifier qu'il était difficile de doser le nombre de groupes silanols à la surface d'une silice. Cette détermination semble simple, mais présente des inconsistances inexplicables. Le nombre de silanols estimé sur une surface est de $5 \text{ OH}/100\text{\AA}^2$ [53]. Nous avons constaté que par titration avec une solution d'hydroxyde de sodium, nous étions loin d'atteindre cette densité. Cette différence a deux explications possibles. Soit les groupes silanols forment par paire un pont hydrogène avec une molécule d'eau libre de la solution d'hydroxyde de sodium, soit la surface contient des disilanols dont un seul réagit avec la base. Nous pensons que c'est des deux qui se passe et qui rend impossible le dosage exact du nombre de silanols. Des méthodes de dosage en absence d'eau, par exemple avec du chlorure de thionyle, donnent des résultats plus proches de la réalité [7]. Néanmoins, les $5 \text{ OH}/100\text{\AA}^2$ attendus ne sont pas atteints.

L'examen des enthalpies d'immersion des silices dans les solvants polaires révèle des résultats très différents selon l'origine des silices. A notre avis, ces différences sont dues au nombre de silanols présents à la surface.

Des quatre silices non-poreuses, c'est la silice S-gel S-300 qui a le plus de groupes silanols à sa surface comme le suggèrent les résultats des immersions, du taux de silylation et du dosage des silanols. Par contre, la silice S-gel S-1000 a un comportement paradoxal. C'est la silice qui a révélé la plus grande densité en silanols par titration. Elle réagit effectivement comme une silice hydroxylée dans les solvants polaires, mais dans les solvants apolaires elles donnent des enthalpies spécifiques similaires à Aérosil déshydroxylée. En fait, les silanols de la silice S-gel S-1000 sont si proches les uns des autres que le nombre de ponts hydrogènes formés à sa surface

est maximum. Par conséquent, elle devient attractive pour les solvants apolaires et les solvants polaires sans hydroxyles comme le DMSO et le DMF, l'eau faisant exception. La proximité des groupes silanols, combinée à la faible surface spécifique de cette silice, a d'ailleurs inhibé toutes les tentatives de silylation.

Nous avons également établi que l'enthalpie d'immersion spécifique des silices hydroxylées dans le n-undécane est de 70 mJ/m^2 en accord avec des mesures antérieures [78].

- *La β -cyclodextrine*

L'analyse des diverses isothermes (eau, méthanol, éthanol, acétonitrile, dichlorométhane) sur la β -cyclodextrine montre que la courbe de désorption correspond à l'isotherme réelle. En effet, en raison d'une énergie d'activation élevée, l'équilibre d'adsorption ne peut pas être atteint de manière effective. En passant directement à pression de saturation, et en relevant les points de l'isotherme à la désorption, nous sommes parvenus à obtenir les équilibres réels entre la phase vapeur et la phase adsorbée. Nous avons également pu observer que la désorption se déroulait en deux phases: les molécules partent en premier à l'intérieur de la cavité de la β -cyclodextrine et ensuite à l'extérieur. Le phénomène inverse semble se produire lors de l'adsorption. Nous pensons que les molécules adsorbées à l'extérieur limitent de ce fait l'accès à la cavité, ce qui explique les difficultés rencontrées lors de l'adsorption. Il s'agit d'une situation analogue à celle de l'adsorption d'eau par la zéolithe *Rho* décrite par Currit [54].

Nous avons constaté que l'eau est la seule petite molécule polaire à avoir accès à la cavité de la β -cyclodextrine lors de l'adsorption et de l'immersion. Les adsorbats plus volumineux (méthanol, éthanol, acétonitrile, dichlorométhane), restent à l'extérieur. Etant polaires, ils ne sont pas attirés par la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine. Ils gardent leur position sur la grande face extérieure de la β -cyclodextrine. L'eau fait donc exception aux autres molécules polaires en entrant dans la cavité. Mais, les molécules d'eau incluses n'y sont que partiellement. Sur neuf molécules adsorbées à l'intérieur de la cavité de la β -cyclodextrine, seules deux y sont complètement incluses [57]. Les autres restent fixées en partie aux groupes hydroxyles situés à l'extérieur du tore. Ce sont les liaisons hydrogènes très fortes qui existent entre les molécules d'eau qui leur permettent d'entrer dans la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine et de s'y maintenir.

L'adsorption de petites molécules apolaires (azote, méthane, monoxyde de carbone) n'a pas donné de résultats. Nous pensons que les groupes hydroxyles situés à l'extérieur du tore de la β -cyclodextrine empêche tout accès à la cavité de ces adsorbats.

Les mesures d'enthalpies d'immersion nous ont permis de mettre en évidence l'affinité de la β -cyclodextrine pour différents types d'isomères. Dans le cas des isomères *cis* / *trans* décaline, nous avons observé une plus grande chaleur d'immersion pour l'isomère *cis*. Cet isomère forme, par conséquent, un complexe d'inclusion plus stable avec la β -cyclodextrine que l'isomère *trans*, ce qui est confirmé par séparation sur colonne, l'isomère *trans* sortant effectivement en premier [69]. Néanmoins, l'interprétation des résultats des immersions reste difficile. La différence d'enthalpie entre énantiomères est souvent très petite. Cependant, nous avons vu qu'elle était suffisante pour permettre une séparation.

La β -cyclodextrine originelle séparent des énantiomères par formation de complexes d'inclusion [64]. Par contre, si elle est modifiée, elle peut séparer des énantiomères uniquement par interactions avec ses substituants. Elle a l'avantage, sur la β -cyclodextrine non-modifiée, de pouvoir être employée en mode normal en chromatographie et d'avoir un plus grand pouvoir de séparation.

A partir des isothermes déterminées, nous avons pu vérifier la validité de l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (**13**) pour l'adsorption de vapeurs simples à l'extérieur de la cavité de la β -cyclodextrine avec invariance de température.

- *Le greffage*

Le greffage de la β -cyclodextrine sur les silices a été un problème majeur dans ce travail. La synthèse, selon le mode opératoire utilisé pour la β -cyclodextrine perpropylée ayant fonctionné avec succès, nous avons cherché à le répéter avec la β -cyclodextrine originelle, en supposant qu'elle ne poserait pas de problème de solubilité [1]. La β -cyclodextrine non-modifiée se dissout effectivement dans très peu de solvant. Les seuls où elle le soit sont les alcools, comme le méthanol et l'éthanol, et les solvants du type diméthylformamide (DMF) et diméthylsulfoxyde (DMSO). Le risque avec les alcools est de provoquer une réaction secondaire avec le catalyseur. Comme le montrent nos travaux et ceux de l'Université de Utrecht, le diméthylformamide et diméthylsulfoxyde «enrobent» les particules de silices et rendent la surface inaccessible à la

β -cyclodextrine. Le greffage devient par conséquent impossible. Il faut donc éviter une hydrosilylation comme dernière étape de synthèse.

Pour le greffage, le choix de placer l'espaceur sur la β -cyclodextrine est par contre positif [76]. En le fixant sur la silice, la β -cyclodextrine risque de ne pas se greffer sur tous les sites de la surface. Elle est beaucoup trop volumineuse. Nous savons également que pour bien réussir un greffage, il faut des silices de surface assez grande et aux pores larges (30 nm) [46]. Armstrong a réussi des greffages avec des silices de surfaces allant de 60 à 300 m²/g. La silylation sur la silice S-gel S-1000 ne peut donc pas fonctionner, sa surface étant trop petite. Pour obtenir un bon taux de greffage, il faut également que la silice ait suffisamment de groupes silanols par 100Å².

Selon Okamoto, les séparations par colonne de produits énantiomères sont dues au choix de la β -cyclodextrine, de sa substitution, de l'espaceur et à la modification effectuée à la surface de la silice pour le greffage [67]. Plus une cyclodextrine est substituée, plus son influence sur les séparations sera importante. Les interactions entre les substituants de la cyclodextrine et un mélange de produits peuvent en effet être très différentes. Par conséquent, la séparation en sera améliorée. Mais, aucun article ne cite si le type de silice, pour des conditions expérimentales identiques, a un effet direct sur la séparation. Nous savons qu'elle est importante pour la réussite du greffage, donc indirectement pour la séparation. Armstrong a constaté d'ailleurs de moins bons greffages avec des silices aux tailles de pores de 10 nm [46]. Dans les articles citant les greffages, la taille des pores des silices est rarement citée, au contraire des surfaces. Finalement peut-être que ces facteurs ne sont pas importants et que seuls la cyclodextrine et ses substituants sont des éléments essentiels à la réussite de séparations. C'est pour vérifier cette importance que nous avons voulu caractériser dans ce travail des silices aussi diverses en surfaces et tailles de pores.

En conclusion finale à cette thèse, nous avons constaté que la densité de groupes silanols à la surface d'une silice est essentielle à sa caractérisation et pour la réussite de greffage. Ce sont les silanols qui rendent la surface réactive.

Pour la β -cyclodextrine originelle, nous avons pu observer qu'elle ne forme pas de complexes d'inclusion avec toutes les molécules. Les interactions entre cyclodextrine et adsorbats sont très complexes et nombreuses. Par conséquent, les résultats d'enthalpie obtenus sont difficilement

interprétables. Néanmoins, nous sommes parvenus à élucider le mécanisme d'adsorption et de désorption de la β -cyclodextrine.

Nous avons également constaté que l'application de la théorie de Dubinin était possible dans le cas de l'adsorption de certaines silices non-poreuses (équation DRK **(13)**) comme dans celui de la β -cyclodextrine nanoporeuse (équation DR **(5)** pour l'adsorption dans la cavité et équation DRK **(13)** pour l'adsorption à l'extérieur de la cavité).

BIBLIOGRAPHIE

8. Bibliographie

- [1] S. Wermeille, " *β -cyclodextrines perpropylées: sélecteurs chiraux pour la chromatographie liquide et gazeuse*", Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1996.
- [2] R.T. Yang, "*Gas Separation by Adsorption Processes*", Butterworths, Boston, 1987.
- [3] P.W. Atkins, "*Physical chemistry*", 5th Edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [4] B.H. Mahan, "*Chimie*", InterEditions, Paris, 1969.
- [5] G.D. Parfitt & K.S.W. Sing, "*Characterization of powder surfaces*", New-York, Academic Press, 1976, 353-425.
- [6] H. N. Waltenburg, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1589-1673.
- [7] H.P. Boehm, In: Eley D., Pines H. Weisz PB, editors, *Advances in Catalysis*, New-York, Academic Press, 1966, 179-273.
- [8] J. Szejtli, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1743-1753.
- [9] F. Cramer, *Einschlussverbindungen (Inclusion Compounds)*, Springer-Verlag, Berlin, 1954.
- [10] D. French, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 1957, **12**, 189.
- [11] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1875-1917.
- [12] W. Linert, L. Han, *Chemical Physics*, 1989, **139**, 441-455.
- [13] W. Linert, P. Margl, F. Renz, *Chemical Physics*, 1992, **161**, 327-338.
- [14] K.S.W. Sing, D.H. Everet, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "*Pure and applied Chemistry*", 1985, 57 (4), 603-619.
- [15] M. Polanyi, *Verh. Dtsch. Physik Ges.*, 1914, **16**, 1012.
- [16] F. Stoeckli, *Adsorption Science & Technologie*, 1993, **10**, 1-15.
- [17] F. Stoeckli, *Carbon*, 1998, **36**, 363-368.
- [18] F. Stoeckli, D. Morel, *Chimia*, **1980**, 12, 502.
- [19] M.M. Dubinin, "*Progress in Membrane and Surface Science*", Vol.9, Academic Press, New-York, 1975.
- [20] D.M. Young & A.D. Crowell, "*Physical Adsorption of Gases*", Butterworths, London 1962.
- [21] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. Khim.)*, 1971, **11**, 5, 17.
- [22] F. Kraehenbuehl, F. Stoeckli, G. Kahr, M. Mueller von Moos, *Clay Minerals*, 1987, **12**, 1.
- [23] M.G. Kaganer, *Dokladii Akad. Nauk SSR*, 1952, **116**, 603.

- [24] S.J. Gregg & K.S.W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, London, 1967.
- [25] F. Stoeckli, D. Hugi-Cleary, T.A. Centeno, *J. Eur. Cer. Soc.*, 1998, **18**, 1177.
- [26] D. Hugi-Cleary, F. Stoeckli, *Carbon*, 2000, **38**, 1309-1313.
- [27] W. Rudzinski & D. H. Everett, “*Adsorption of gases on Heterogenous Surfaces*”, Academic Press, London, 1992.
- [28] J. Cortes, P. Araya, *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I*, **1986**, 82, 2473-2479.
- [29] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- [30] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2221.
- [31] P.H. Emmett, S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1553.
- [32] K.S.W. Sing, *Chem. and Ind.*, 1964, 321.
- [33] F. Stoeckli, in *Porosity in Carbons*, ed. by J. W. Patrick, Edward Arnold, London, 1995, 67-92.
- [34] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, *Carbon*, 1981, **19**, 353-356.
- [35] J.W. McBain, A.M. Bakr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 690.
- [36] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli, “*Active Carbon*”, Marcel Dekker Inc., New-York, 1988.
- [37] A. Domjan, “*Etude de surface d’EMD ainsi que développement d’un programme informatique de calorimétrie d’immersion*”, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1998.
- [38] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 1999, **37**, 1215-1221.
- [39] G. W. Sears, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 1981-1983.
- [40] I. Ciucanu, W. A. König, *J. Chromatog. A*, 1994, **685**, 166-171.
- [41] T. Ruch, “*Cyclodextrines substituées par l’entité bipyridine*”, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1993.
- [42] D.W. Armstrong, *U.S. Patent N° 4*, 1985, **539**, 399.
- [43] D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science*, 1986, **232**, 1132.
- [44] J. Jindrich, J. Pitha, B. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, 1995, **275**, 1-7.
- [45] M.A. Apfel, H. Finkelmann, G.M. Janin, R.J. Laube, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 654.
- [46] A. M. Stalcup, S. Chang, D. W. Armstrong, *J. Chromatog.*, 1990, **513**, 181-194.
- [47] M.R. Bhambani, P.A. Cutting, K.S.W. Sing, *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, **38**, 109.
- [48] A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, **23**, 577-599.
- [49] G.O. Wood, *Carbon*, 1992, **30**, n°4, 593

- [50] F. Kraehenbuehl, *Traitements thermiques de la silice Aerosil-200*, 1985.
- [51] S.K. Milonjic, *Elsevier Science Publishers*, 1984, 341.
- [52] A. Philipse, Van't Hoff Laboratory, University of Utrecht, Holland.
- [53] M. Schneider, H.P. Boehm, *Kolloid Zeit. und Zeit. Poly.*, 1962, **187**, 128.
- [54] L. Currit, "Développement et application d'une méthode généralisée pour l'adsorption solide-liquide et solide-gaz", Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1995.
- [55] S. Tanada, T. Nakamura, N. Kawasaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **181**, 326.
- [56] Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, **34**, 2178-2182.
- [57] J.A. Ripmeester, *Supramolecular Chemistry*, 1993, **2**, 89-91.
- [58] C. Margheritis, C. Sinistri, *Z. Naturforsch.*, 1996, **51a**, 950-956.
- [59] P.K. Zarzycki, H. Lamparczyk, *J. Chem. Edu.*, 1996, **73**, n°5, 459.
- [60] A. Guillot, Université de Perpignan, France.
- [61] Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1979, **52**, 2808.
- [62] G. Barone, G. Castronuovo, P. Del Vecchio, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 1986, **82**, 2089-2101.
- [63] D. Hallen, A. Schön, I. Shehatta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2859.
- [64] D.W. Armstrong, A. M. Stalcup, M.L. Hilton, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1610-1615.
- [65] D.W. Armstrong, C.D. Chang, S.H. Lee, *J. Chromatog.*, 1991, **539**, 83-90.
- [66] T. Hargitai, Y. Kaïda, Y. Okamoto, *J. Chromatog. A*, 1993, **628**, 11.
- [67] A.M. Stalcup, S.C. Chang, D.W. Armstrong, *J. Chromatog.*, 1991, **540**, 113-128.
- [68] C.A. Chang, Q. Wu, L. Tan, *J. Chromatog.*, 1986, **361**, 199-207.
- [69] T. Koscielski, D. Sybilska, J. Lipkowski, *J. Chromatog.*, 1986, **351**, 512-517.
- [70] D. Cati, "Etudes théoriques et expérimentales des interactions de diverses molécules avec la β -cyclodextrine", Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1999.
- [71] F. Fiotiadu, M. Fathallah, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, 1993, **16**, 55.
- [72] T. Kuwabara, M. Takamura, *Supramolecular Chemistry*, 1996, **8**, 13-15.
- [73] C.J Easton, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, 163-170.
- [74] T. Koscielski, D. Sybilska, J. Jurczak, *J. Chromatog.*, 1983, **280**, 131-134.
- [75] D. Sybilska, T. Koscielski, *J. Chromatog.*, 1983, **261**, 357-362.
- [76] K. Fujimura, S. Suzuki, K. Hayashi, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2198-2205.
- [77] M.R. Linfoord, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3145-3155.
- [78] F. Kraehenbuehl, Rapport interne, Institut de chimie, Université de Neuchâtel