

# Chimie de coordination et catalyse hétérogène

**Christine Lepetit\*** chargée de recherche, **Jean-François Lambert\*** maître de conférence, **Michel Che\*** et \*\* professeur

**Summary :** *Coordination chemistry and heterogen catalysis*

*The main characteristics of interfacial coordination chemistry (ICC) are described in the context of the preparation of oxide-supported transition metal catalysts. The common concepts of ICC and classical coordination chemistry as well as the specific concepts of ICC are illustrated through some examples.*

**Mots clés :** *Chimie de coordination interfaciale, catalyseurs supportés sur oxydes, préparation de catalyseurs, ions de métaux de transition, interaction ion-support, catalyse.*

**Key-words :** *Interfacial coordination chemistry, oxide-supported catalysts, catalysts preparation, transition metal ions, ion-support interaction, catalysis.*

**L**a conception, la préparation et la mise en œuvre à l'échelle industrielle des catalyseurs hétérogènes font appel à des disciplines très variées allant de la science des matériaux au génie chimique en passant par la chimie de coordination et la spectroscopie.

Un grand nombre de catalyseurs hétérogènes sont constitués d'une ou plusieurs phases catalytiquement actives généralement supportées sur un oxyde amorphe de grande surface spécifique. La plupart des théories cinétiques de l'adsorption et de la catalyse postulent l'existence d'une ou de plusieurs familles de sites actifs situés à l'interface entre la phase catalytiquement active et celle qui contient les réactifs. Or, la nature exacte de ces sites catalytiques est souvent mal connue parce qu'ils sont localisés à la frontière de deux phases (catalyseur solide d'une part, phase gaz ou liquide d'autre part) où les théories classiques, développées pour des milieux homogènes, s'appliquent difficilement. On se trouve confronté à tous les problèmes d'interfaces : absence d'ordre à grande distance (ce qui exclut toute caractérisation par des techniques de diffraction), coexistence de plusieurs espèces dont certaines peuvent être instables, coordinations non classiques dues à l'anisotropie très prononcée du milieu interfacial.

Tous ces facteurs structuraux ont une influence déterminante sur les étapes élémentaires de la catalyse. Avant même toute réaction, les réactifs doivent diffuser du milieu réac-

tionnel vers le site catalytique : cette diffusion dépend de la localisation précise des sites ainsi que de la taille et de la forme des pores accessibles. L'adsorption d'au moins un des réactifs constitue la première étape élémentaire de la transformation catalytique, ce qui impose certaines contraintes sur les sites d'adsorption. La transformation catalytique ne s'opère pas nécessairement sur les sites d'adsorption : il faut parfois envisager une diffusion de surface vers un site réactionnel sur lequel pèsent des contraintes différentes, notamment de structure électronique. Enfin, le produit formé doit pouvoir désorber de la surface puis diffuser vers la phase homogène liquide ou gazeuse. Cet ensemble de paramètres conditionne la réactivité, la sélectivité, la régénéralité et le vieillissement du catalyseur à optimiser [1].

L'approche la plus fréquemment rencontrée dans la littérature sur la préparation des catalyseurs hétérogènes est principalement empirique : selon Richardson [2], préparer un catalyseur consiste à trouver le « secret » pour atteindre l'activité, la sélectivité et la stabilité souhaitées.

Nous pensons que le meilleur moyen de découvrir ce « secret » et de maîtriser de façon reproductible les propriétés du catalyseur final, est de se livrer à une étude fondamentale systématique des étapes successives de sa préparation : le but est d'acquérir un contrôle de l'architecture des sites catalytiques comparable à ce qui est obtenu en catalyse homogène, tout en tenant compte des conditions particulières imposées par la morphologie de la surface.

De nombreux catalyseurs sont constitués d'ions métalliques déposés sur des supports oxydes. Le cas des ions de métaux de transition est exemplaire car ceux-ci peuvent sou-

\* Laboratoire de réactivité de surface (URA 1106 CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.33. Fax : 01.44.27.60.33.

E-mail (C. Lepetit) : cml@ccr.jussieu.fr

E-mail (J.-F. Lambert) : lambert@ccr.jussieu.fr

E-mail (M. Che) : che@ccr.jussieu.fr

\*\* Institut Universitaire de France.

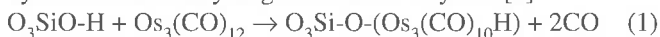
Exposé présenté à l'école d'été de Gujan-Mestras (Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie), Gujan-Mestras, 8-14 septembre 1996.

vent jouer le rôle de *sondes spectroscopiques* de l'environnement du site catalytique qu'ils constituent. En effet, du fait de leurs orbitales d partiellement remplies, les propriétés optiques et magnétiques de ces ions sont très sensibles à toutes les altérations de la première sphère de coordination, comme celles qui se produisent lors de l'élaboration et de la mise en œuvre des catalyseurs. Cette approche moléculaire a conduit, ces dernières années, à l'émergence de la *chimie de coordination interfaciale* [3], définie comme le domaine de la chimie inorganique qui traite de l'interaction entre des ions et leurs ligands quand certains de ces derniers appartiennent à un solide, que ce soit à l'interface solide-liquide, solide-solide ou solide-gaz.

Dans ce qui suit, nous illustrons, par quelques exemples, les concepts de la chimie de coordination interfaciale et leur application à la préparation de catalyseurs supportés.

### Mécanismes d'adsorption et chimie de coordination interfaciale

L'emploi de catalyseurs homogènes conduit souvent à des sélectivités élevées. Toutefois, leur mise en œuvre industrielle reste limitée, car il est difficile de séparer le catalyseur des réactifs et des produits. En déposant sur un support solide un complexe organométallique connu pour être catalytiquement actif, on s'attend à combiner les bonnes performances catalytiques obtenues en catalyse homogène avec la séparation aisée catalyseur/produits propre à la catalyse hétérogène. On a pu appeler cette approche « catalyse homogène supportée » ; elle conduit aux concepts de la **chimie organométallique de surface** [4]. En catalyse homogène supportée, le complexe actif est préparé en solution puis greffé sur le support. Par exemple, le greffage par liaison covalente d'un cluster carbonyle d'osmium sur les groupements silanol d'une surface de silice (réaction 1) conduit à une espèce hydruire active en hydrogénation de l'éthylène [5].



Dans cette approche, il faut éviter de modifier l'entité active, au cours du greffage ou dans les conditions catalytiques, et de relarguer le complexe actif lorsque le catalyseur est ensuite mis en suspension dans un solvant.

Une autre approche, appelée « ship-in-a-bottle synthesis », consiste à construire, dans les micropores d'une zéolithe, un complexe de métal de transition trop volumineux pour y être introduit directement, par diffusion dans les pores. Les constituants sont envoyés indépendamment et la synthèse du complexe s'effectue à l'intérieur du système microporeux. La synthèse de  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  dans les supercages d'une zéolithe NaY a ainsi été effectuée par carbonylation réductrice d'une zéolithe NaY échangée par  $\text{Rh}^{3+}$  (figure 1) [6]. Dans ce cas, il est évident que le complexe ne peut plus être relargué en phase homogène, mais les contraintes stériques imposées par la porosité peuvent rendre difficile son utilisation catalytique ultérieure. Cette voie est, d'autre part, limitée aux supports possédant une microporosité structurale.

La troisième approche, dont il sera surtout question par la suite, vaut pour les solides à porosité texturale et consiste à construire, en plusieurs étapes contrôlées, le complexe actif

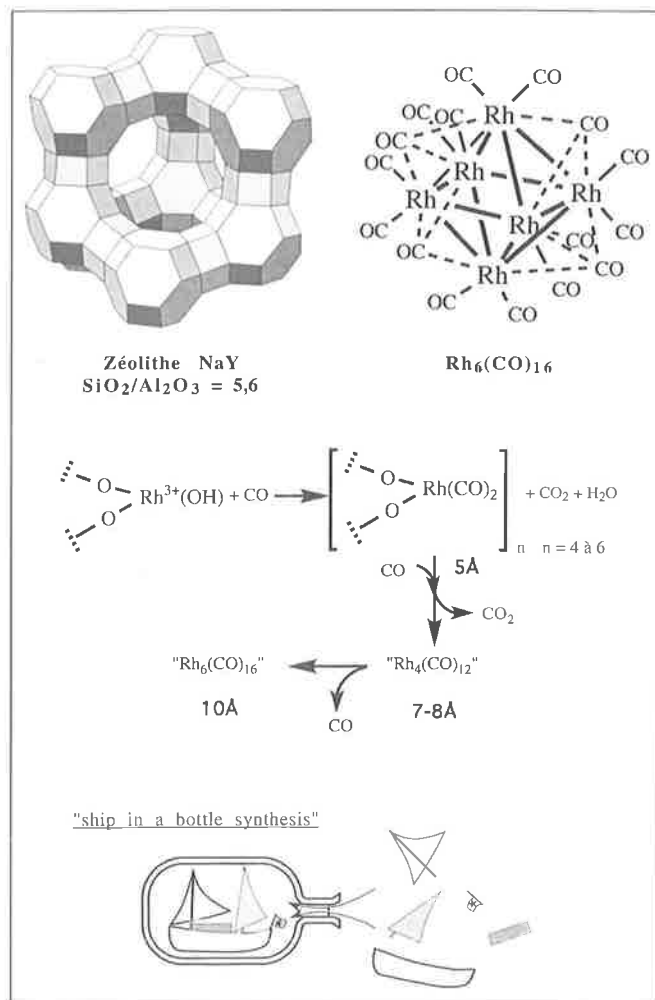


Figure 1 - Représentation schématique d'une synthèse de type « ship-in-a-bottle » : la préparation de  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  dans les supercages d'une zéolithe NaY par carbonylation réductrice d'une zéolithe échangée au  $\text{Rh}^{3+}$ . D'après la référence [6].

sur le support. La première étape consiste à créer une interaction entre un précurseur du site actif (généralement un complexe ionique de métal de transition) et le support. Les transformations subies lors des étapes ultérieures de la préparation, et donc l'état final du catalyseur, vont dépendre de la nature et de la force de l'interaction ion-support créée initialement.

### Création d'une interaction électrostatique

Les différents types d'interactions ion-support sont décrits schématiquement sur la figure 2, par comparaison avec un complexe de métal de transition (CMT) en phase homogène (modèle I). Il faut d'abord considérer l'interaction électrostatique, qui est non spécifique, dans le sens où l'ion adsorbé peut être facilement remplacé par un autre ion de même charge. Le CMT est retenu électrostatiquement dans une « atmosphère » diffuse au voisinage de la surface chargée (théorie de la *double couche*), au sein de laquelle il reste très mobile. La surface agit alors comme **contre-ion supramoléculaire** (modèle II).

Dans le cas des supports oxydes, l'origine de la charge de surface est attribuable aux réactions de protonation-déprotonation.

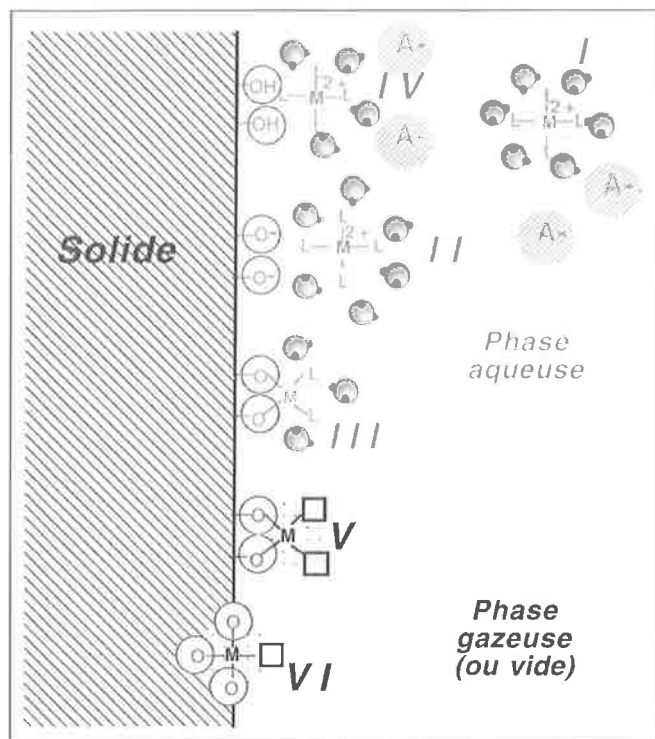
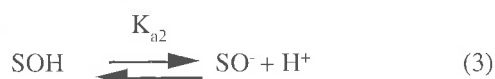


Figure 2 - Représentation de la sphère de solvation et de la sphère de coordination d'un complexe de métal de transition (CMT) cationique situé à l'interface solide-fluide (solution ou gaz), dans les différents types d'interactions possibles. La partie hachurée à gauche représente l'oxyde solide. A droite, la partie ombrée représente la solution ; le fond blanc représente la phase gazeuse. Les sphères de coordination et de solvation du CMT sont représentées dans chaque cas.

I : CMT en solution ; II : CMT en interaction électrostatique avec une surface chargée ; III : CMT adsorbé par formation d'un complexe de sphère interne (greffage) ; IV : CMT adsorbé par formation d'un complexe de sphère externe ; V et VI : CMT greffé, à l'interface solide/gaz, illustrant l'apparition d'une insaturation de coordination.

nation des groupes fonctionnels de surface, essentiellement des groupes hydroxyles. Le traitement le plus fréquemment utilisé (malgré ses limitations évidentes) considère que les groupes hydroxyles de surface sont tous semblables et amphotères, donnant lieu aux deux réactions acido-basiques successives 2 et 3 [7] :



où les constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les deux constantes de déprotonation successives. Il existe donc un pH, appelé « point de charge nulle » ou  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , pour lequel la charge globale portée par la surface est égale à zéro (on montre facilement que  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ ). A des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface est chargée positivement et peut retenir des anions dans la couche diffuse ; à des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , elle est chargée négativement et retient donc des cations. Le terme d'échange ionique est parfois utilisé pour désigner la succession des réactions : (déprotonation d'un groupe amphotère + rétention d'un cation par la charge négative ainsi formée). Ce terme est à utiliser avec prudence car il est clair que certains auteurs ne distinguent pas cette situation de celle où l'adsorption du cation implique la formation

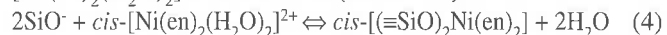
d'un complexe de sphère interne (voir ci-après). Il importe aussi de ne pas confondre le PZC avec le point isoélectrique (PIE), déterminé par électrophorèse : le PIE ne concerne pas la charge de surface au sens où nous en parlons ici, mais la charge au « plan de coupure » définissant la couche limite de solvant qui se déplace solidairement avec la particule solide.

Un exemple bien documenté d'adsorption électrostatique d'un complexe de métal de transition (CMT) concerne le dépôt de nickel en milieu ammoniacal sur une surface de silice, où l'on forme la paire d'ions :  $(2=\text{SiO}^-, \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+})$  [8].

### Création d'un complexe de sphère interne ou greffage

Un autre mécanisme d'adsorption de CMT sur une surface est l'adsorption par formation d'un complexe de sphère interne. Ce mécanisme est l'analogue aux interfaces d'une réaction de substitution de ligands en phase homogène : un ou plusieurs des ligands présents initialement dans la sphère de coordination du CMT sont remplacés par des groupes de surface de l'oxyde (qui peuvent être formellement neutres ou porteurs d'une charge négative). C'est ce que l'on appelle parfois « greffage » dans la littérature de catalyse hétérogène.

Le rôle de la surface du support oxyde est donc celui d'un ligand mono- ou polydentate. Quand le support agit comme ligand bidentate (figure 2-modèle III), l'effet chélate de la surface constitue la force motrice de la formation du complexe greffé. La formation du complexe *cis*- $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ni}(\text{en})_2]$  [9] est ainsi observée par imprégnation du complexe *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sur la silice (réaction 4).

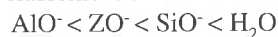


Le greffage s'accompagne d'un accroissement de l'entropie dû à la libération de 2 molécules d'eau ainsi qu'à la disparition d'espèces chargées ayant un effet structurant sur le solvant. Par contre, la variation d'enthalpie associée à la substitution de deux ligands  $\text{H}_2\text{O}$  par deux ligands  $\text{SiO}^-$  est faible car l'atome donneur est le même pour les deux ligands (à savoir l'oxygène). Le greffage conduit à un complexe « mixte » contenant deux types de ligands : des ligands rigides provenant de la surface et des ligands mobiles provenant de la phase fluide. Il s'agit là d'une particularité de la chimie de coordination interfaciale par rapport à la chimie de coordination en solution (figure 2, modèle I).

### Insertion de la surface oxyde dans la série spectrochimique des ligands

Dans les complexes de sphère interne, le support oxyde se comporte comme un ligand supramoléculaire : on peut donc se demander s'il est possible de l'insérer dans la série spectrochimique des ligands. La question n'est pas aisée à résoudre car nous sommes en présence de complexes mixtes contenant différentes sortes de ligands qui contribuent chacun au champ cristallin global subi par l'ion de transition : il n'est généralement pas possible d'obtenir un complexe parfaitement symétrique  $[\text{M}(\text{SO})_6]$ , où (SO) est un ligand de surface, pour des raisons stériques évidentes. Toutefois,

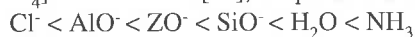
pour les complexes de surface obtenus dans les systèmes décrits précédemment, l'examen des spectres montre que l'on peut appliquer la « règle de l'environnement moyen » [8, 10]. Cette règle s'applique quand des ligands d'un complexe octaédrique sont remplacés par des ligands voisins dans la série spectrochimique, sans abaissement de symétrie trop important. Dans ce cas, la substitution se traduit simplement par une variation du champ cristallin linéairement proportionnelle au nombre de ligands substitués. Ainsi, le suivi du greffage de complexes octaédriques du  $\text{Ni}^{2+}$  par spectroscopie de réflexion diffuse dans le domaine de l'UV-visible permet d'établir une partie de la *série spectrochimique des supports*. Les déplacements bathochromes (vers les basses énergies, c'est-à-dire vers les longueurs d'ondes élevées) des bandes d'absorption observés après imprégnation du complexe octaédrique  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sur silice, alumine- $\gamma$  ou zéolithe NaY [9] suggèrent que les deux ligands  $\text{H}_2\text{O}$  sont remplacés par deux ligands  $\text{SiO}^-$ ,  $\text{AlO}^-$  et  $\text{ZO}^-$  respectivement (Z désignant un atome de la charpente tétraédrique de la zéolithe). L'importance respective des déplacements suggère le classement suivant :



Cette série a été confirmée à partir de l'étude de complexes plan-carrés du  $\text{Pd}^{2+}$  : si  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  est adsorbé sur silice, alumine- $\gamma$  ou zéolithe NaY, des déplacements bathochromes sont observés, compatibles avec l'ordre suivant [11] :



Comme on pouvait s'y attendre, l'aluminosilicate NaY est un ligand de force intermédiaire entre l'alumine et la silice. Enfin, un déplacement hypsochrome (vers les hautes énergies ou faibles longueurs d'ondes) a été observé après greffage de  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  sur alumine [12], ce qui fournit finalement :



Les surfaces d'oxydes se comportent comme des ligands faibles intermédiaires entre les halogénures et le ligand  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette position dans la série spectrochimique s'explique par les propriétés électroniques des hydroxydes de surface : ils sont non seulement  $\sigma$ -donneurs, mais aussi  $\pi$ -donneurs, d'où un champ cristallin plus faible que celui produit par l'eau [13]. L'effet  $\pi$ -donneur est néanmoins plus faible que celui produit par les halogénures.

### Création de complexes de sphère externe

Il s'agit là d'un phénomène fort peu exploré jusqu'à présent en chimie de coordination interfaciale, mais dont l'analogue est bien connu en phase homogène [14] : la formation de *complexes de sphère externe* où des groupes de surface du support pénètrent dans la sphère de solvation du métal de transition mais pas dans sa sphère de coordination (*figure 2*-modèle IV). La liaison avec le CMT est donc nettement plus faible, due par exemple à l'apparition de liaisons hydrogène entre ligands du CMT et groupes de surface. On s'attend à ce que ce cas soit intermédiaire entre les deux précédents tant du point de vue de la spécificité des interactions créées que de la mobilité des CMT adsorbés. Un tel mécanisme d'adsorption a, par exemple, été proposé dans le cas du dépôt de  $[\text{Ni}(\text{CHXN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sur silice ( $\text{CHXN} = 1,2$ -diaminocyclohexane :  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$ ) (*figure 3*) [15]. Vu leur

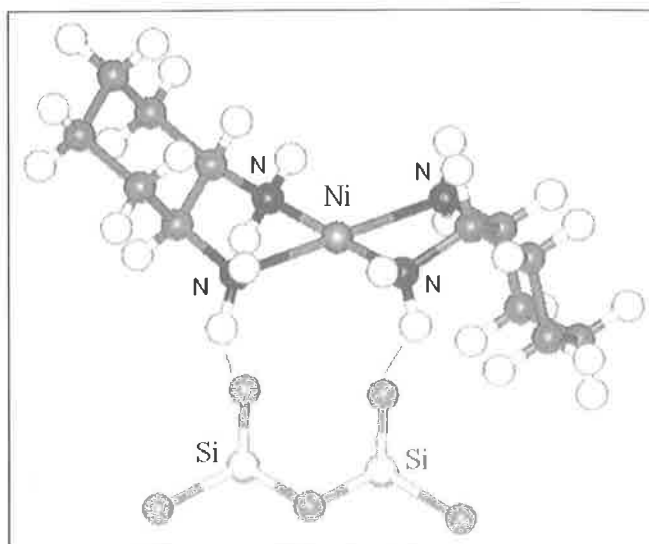


Figure 3 - Modèle d'adsorption de  $[\text{Ni}(\text{CHXN})_2]^{2+}$  sur un gel de silice.  
 $\circ = \text{Si}$ ,  $\otimes = \text{O}$ ,  $\bullet = \text{C}$ ,  $\circ = \text{H}$ ,  $\bullet = \text{N}$ ,  $\otimes = \text{Ni(II)}$ .

faiblesse relative, les interactions de ce type risquent d'être plus difficiles à maîtriser que les précédentes.

## Modifications de la coordination interfaciale par traitement thermique

### Création de lacunes de coordination

Après greffage, en utilisant des traitements thermiques appropriés, il est possible de générer, à la surface du support, des complexes de basse symétrie possédant des lacunes de coordination : ces *sites coordinativement insaturés* (*figure 2*, modèle V) sont connus pour être particulièrement importants en catalyse. Il s'agit là d'une propriété spécifique de la chimie de coordination interfaciale : en solution, les lacunes de coordination sont difficiles à créer car elles sont immédiatement comblées par le solvant pour peu que celui-ci puisse se comporter comme une base de Lewis.

La réactivité de ces lacunes de coordination vis-à-vis de l'addition/substitution de ligands constitue la force motrice pour l'adsorption de molécules sondes ou de réactifs et pour la catalyse. Ainsi, à l'aide d'un traitement thermique approprié, des ions  $\text{Ni}^{2+}$  isolés et tricoordinés  $\text{Ni}^{2+}(\text{O})_3$  ont été préparés sur silice [16] et caractérisés par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. La surface joue ici le rôle de ligand tridentate ( $\text{O})_3$ . De la même façon, par greffage d'acide chromique sur une silicalite suivi d'une réduction thermique par CO, Zecchina *et al.* [17] ont préparés des ions  $\text{Cr}^{3+}(\text{O})_3$ .

### Modélisation du ligand polydentate silice amorphe

Un modèle de la surface d'une silice amorphe peut être obtenu par simulation en dynamique moléculaire en utilisant la technique du recuit simulé [18]. Ce modèle fait apparaître une grande hétérogénéité de la surface avec l'existence de

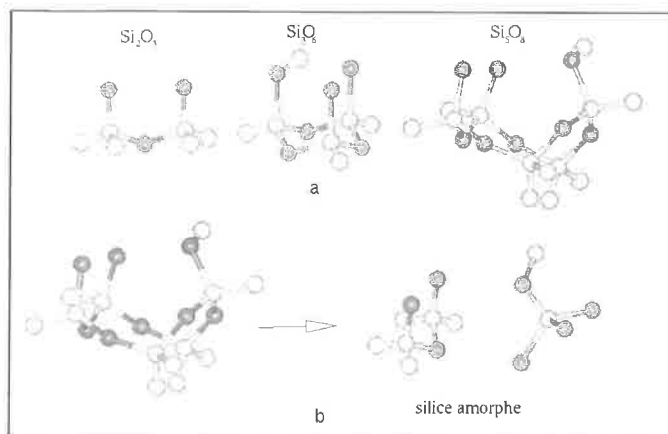


Figure 4 - a) Clusters modèles du support silice amorphe susceptibles de rendre compte de ses propriétés de ligand tridentate. b) Le meilleur cluster modèle Si<sub>5</sub>O<sub>8</sub>H<sub>8</sub> serait équivalent à deux groupements silanolates vicinaux et un groupement siloxane de proximité sur le support de silice amorphe réel.

cycles de tailles variables constitués de l'enchaînement de 3 à une dizaine de tétraèdres SiO<sub>4</sub>. Sur la surface, on trouve des groupements Si-OH géminaux (portés par le même atome de Si), vicinaux (portés par deux atomes de Si voisins) ou adjacents (portés par deux atomes de Si séparés par un autre atome de Si). Trois modèles de type cluster du support silice amorphe ont été envisagés (figure 4a) et leur capacité à décrire les espèces Ni<sup>2+</sup>(O)<sub>3</sub> précédemment postulées a été testée par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [19]. Le modèle qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux (tricoordination du Ni<sup>2+</sup> et d(Ni-O) = 1,8 Å mesurée par EXAFS) est le modèle Si<sub>5</sub>O<sub>8</sub> ce qui conduit à assimiler le ligand silice tridentate à deux ligands silanolates vicinaux plus un groupement siloxane de proximité (figure 4b).

### Chimie de coordination interfaciale et germination-croissance

Des ions métalliques en forte interaction avec le support oxyde peuvent servir de point d'ancrage pour des particules de métal (ou d'alliage métallique) : le terme de « colle chimique » a été proposé pour désigner le rôle joué par ces ions métalliques. C'est ainsi qu'une procédure de contrôle de la taille de particules de Ni métallique par préparation en deux étapes a été développée [20] : des ions Ni<sup>II</sup> en forte interaction avec le support sont produits dans un premier temps, puis une quantité plus élevée de nickel en faible interaction est introduite par imprégnation (simple remplissage de la porosité du support par une solution du sel de nickel : le rôle du support est alors celui d'un conteneur). Le nickel en forte interaction agit comme site de nucléation pour la croissance d'une particule d'oxyde à partir d'espèces mobiles fournies par le nickel en faible interaction (figure 5 - voie 2). Cette particule d'oxyde est ensuite réduite en particule de nickel métallique : on notera que l'étape de germination-croissance se produit lors de la formation d'oxyde et non lors de la réduction finale (figure 5 - voie 1), contrairement à ce qu'on aurait pu attendre. A charge totale en Ni constante, plus le pourcentage de Ni en forte interaction est élevé, plus la

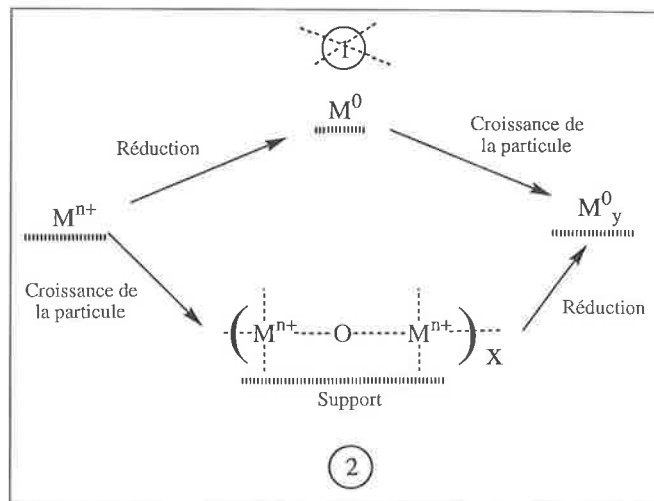


Figure 5 - Représentation schématique des deux voies possibles de préparation de particules de Ni métallique en deux étapes.

concentration en sites de nucléation est grande, et donc plus la taille des particules de nickel métallique sera petite.

### Exemple d'application catalytique : les complexes du Ni<sup>I</sup>

Le complexe Ni<sup>II</sup>(O)<sub>3</sub> peut être réduit en Ni<sup>I</sup>(O)<sub>3</sub> et servir de base pour préparer toute une série de complexes du Ni<sup>I</sup> supportés possédant de 15 à 19 électrons de valence (figure 6). La coordination au support permet de stabiliser ce degré d'oxydation inhabituel du nickel. Ces complexes sont caractérisés par l'utilisation conjointe de techniques spectroscopiques telles que la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. Certains de ces complexes sont actifs en dimérisation des oléfines, réaction importante pour la fabrication d'essences à haut indice d'octane. Le complexe I permet de dimériser sélectivement l'éthylène en 1-butène [21] et le complexe II par effet stérique du ligand trialkylphosphine oriente la dimérisation du propène vers la formation majoritaire de 2,3-diméthylbutènes [22]. Le complexe Ni<sup>I</sup>(O)<sub>3</sub> est capable de cyclotrimeriser l'acétylène en benzène [23]. Il se forme alors un complexe particulier Ni<sup>I</sup>-dihapto-

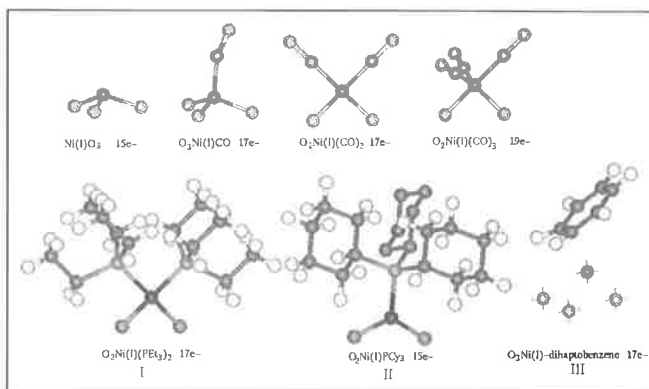


Figure 6 - Structures et nombre d'électrons de quelques complexes du Ni supportés sur silice. ● = O, ● = C, ○ = H, ⊙ = Ni(I), ⊙ = P. Les atomes de silicium sous-jacents ne sont pas représentés.

benzène (III) où le centre métallique interagit seulement avec deux atomes de carbones adjacents du cycle aromatique. Ce mode de liaison  $\eta^2$  a été mis en évidence par spectroscopie IR et confirmé par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité effectués sur des complexes modèles où la contribution du support silice est ramenée à des groupements hydroxyyles ou des molécules d'eau ou à quelques tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [24].

## Conclusion

Les quelques exemples détaillés ci-dessus illustrent la diversité des phénomènes qui se déroulent à la surface d'un support oxyde dès les premières étapes de préparation des catalyseurs supportés, c'est-à-dire le dépôt des CMT à partir d'une solution. Malgré la complexité de la situation, des analogies étroites existent avec les nombreux résultats obtenus avec les CMT en phase homogène : c'est le rôle de la *chimie de coordination interfaciale* d'adapter les concepts et méthodes de la chimie inorganique classique au milieu très particulier que constituent les interfaces.

Si l'on suit précisément les modifications subies par le catalyseur lors des étapes ultérieures de traitement, on se rend compte que la chimie de coordination interfaciale est, bien plus qu'une simple curiosité de laboratoire, un outil fiable pour contrôler les propriétés du catalyseur fini. On observe en fait un *effet-mémoire* important : les transformations qui surviennent lors de traitements thermiques, par exemple lors de la germination-croissance de nouvelles phases, s'orientent dans des directions très différentes suivant l'état initial du système CMT/support. Dès lors, une compréhension au niveau moléculaire de ces transformations est à notre portée : on pourra ainsi déboucher sur une rationalisation des facteurs déterminant les performances catalytiques des métaux supportés, dont la maîtrise constituait, jusqu'il y a peu, un savoir-faire ou un art plutôt qu'un savoir scientifique.

## Références

- [1] Gates B.C., *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- [2] Richardson J.T., *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, 1989, p. 134.
- [3] Lepetit C., Che M., *J. Mol. Catal.*, 1995, 100, p. 147.
- [4] Lefebvre F., Candy J.-P., de Mallmann A., Dufaud V., Niccolai G., Santini C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., La chimie organo-métallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, *L'Act. Chim.*, 1996, 7, p. 47.
- [5] Besson B., Choplin A., D'Ornelas L., Basset J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1982, p. 843.
- [6] a) Mantovani E., Palladino N., Zanobi A., *J. Mol. Catal.*, 1977, 3, p. 285 ; b) Fukuoka A., Rao L.F., Kosugi N., Kuroda H., Ichikawa M., *Appl. Catal.*, 1989, 50, p. 295.
- [7] Stumm W., *Chemistry of the solid-water Interface*, Wiley, New York, 1992, p. 21.
- [8] Bonneviot L., Legendre O., Kermarec M., Olivier D., Che M., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1990, 134, p. 534.
- [9] Lambert J.F., Hoogland M., Che M., *J. Phys. Chem (B)*, 1997, 101 (49), p. 10347.
- [10] Jørgensen C.K., *Acta Chem. Scand.*, 1956, 10, p. 887.
- [11] Lambert J.F., Che M., à paraître.
- [12] Rakai A. (université Denis-Diderot, Paris VII), thèse de doctorat, 1989.
- [13] Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>e</sup> Ed., John Wiley, New York, 1988.
- [14] Colquhoun H.M., Stoddart J.F., Williams D.J., *Angew. Chem.*, 1989, 25, p. 487.
- [15] Setoyama T., Che M., à paraître.
- [16] Olivier D., Bonneviot L., Cai F.X., Che M., Gühr P., Kermarec M., Lepetit-Pourcelot C., Morin B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, p. 370.
- [17] Zecchina A., Spoto G., Ghiotti G., Garrone E., *J. Mol. Catal.*, 1994, 86, p. 423.
- [18] Feuston B.P., Garofalini S.H., *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, p. 564.
- [19] Garrot J.M., thèse de doctorat, université P. et M. Curie, Paris VI, 1996.
- [20] Che M., Cheng Z.X., Louis C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 2008.
- [21] Cai F.X., Lepetit C., Kermarec M., Olivier D., *J. Mol. Catal.*, 1987, 43, p. 93.
- [22] Lepetit C., Kermarec M., Olivier D., *J. Mol. Catal.*, 1989, 51, p. 95.
- [23] Lepetit C., Kermarec M., Che M., Thomas J.M., *Colloids Surf.*, 1993, A72, p. 265.
- [24] Garrot J.M., Lepetit C., Che M., *J. Mol. Catal.*, 1996, 107, p. 137.