

Nouveaux matériaux à caractère basique pour la catalyse hétérogène

Jean-Pierre Besse, Daniel Brunel, Pascale Massiani et Didier Tichit

Summary

New materials with basic character for heterogeneous catalysis

Basic porous solids able to perform a wide range of catalytic reactions are now available. The three main types of compounds (zeolites, layered double hydroxides and mesoporous solids) give rise to a large range of basicities and textural properties (micro- and mesoporosities) which can be tailored through synthesis, composition, and activation treatments. These aspects are developed and illustrated by several examples of catalytic applications.

Mots-clés

Catalyse, basicité, zéolithes, hydroxydes doubles lamellaires, hydrotalcites, solides hybrides mésoporeux.

Key-words

Catalysis, basicity, zeolites, layered double hydroxides, hydrotalcites, mesoporous hybrid solids.

De nombreux procédés industriels de synthèse organique font appel à une catalyse basique en phase homogène. Les normes environnementales toujours plus drastiques poussent au développement de nouvelles technologies dans lesquelles les catalyseurs liquides (problèmes d'effluents et de séparation) seraient substitués par des catalyseurs solides. La mise au point de procédés « propres » constitue ainsi un réel enjeu pour la catalyse basique hétérogène. Dans ce contexte, les solides poreux inorganiques tels que les zéolithes, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les oxydes mésoporeux sont des matériaux prometteurs. Ils présentent une gamme étendue de force et de nature de sites basiques, une porosité contrôlable, des surfaces spécifiques élevées, une dualité acide-base, une régénération aisée par traitement thermique et enfin une grande résistance à l'empoisonnement par CO_2 et H_2O . Ces spécificités constituent des avantages indéniables comparativement aux solides basiques plus classiques que sont les oxydes alcalino-terreux et de terres rares (plus faibles surfaces spécifiques) ou les résines échangeuses d'anions (peu stables thermiquement). Nous donnons ci-dessous un aperçu des développements les plus récents de ces matériaux en catalyse basique.

Les zéolithes basiques

Aspects structuraux et sites actifs

Les zéolithes sont des oxydes microporeux cristallins caractérisés par une charpente tridimensionnelle d'atomes (le plus souvent Si et Al) en environnement tétraédrique, reliés par des ponts oxygène. L'agencement des atomes détermine le type de zéolithe (plus de 135 structures connues à ce jour) auquel est associé un système microporeux spécifique constitué de canaux et cavités de tailles et orientations parfaitement définies (ouvertures de pores comprises entre l'angström et le nanomètre). La structure bien connue de la faujasite (zéolithes X et Y) est présentée pour exemple sur la *figure 1a*.

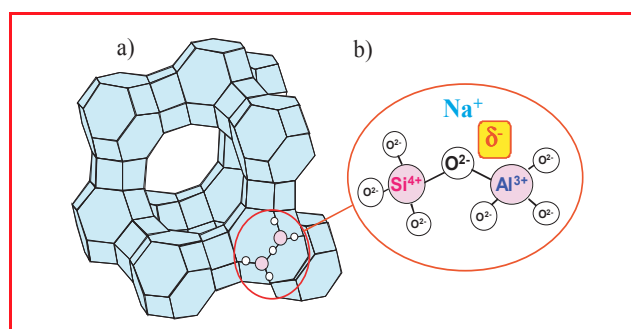


Figure 1 - a) Structure de la zéolithe faujasite ; b) Représentation schématique d'un site basique.

Les propriétés des zéolithes dépendent d'une part de leur porosité (capacité d'absorption, accessibilité et mobilité des molécules réactives), d'autre part de leur composition chimique, chaque substitution d'atome Si^{4+} par un Al^{3+} dans la charpente oxygénée (O^{2-}) générant une charge négative δ^- compensée par un cation localisé à proximité (*figure 1b*). Ce cation est à l'origine des propriétés d'échangeurs d'ions, d'adsorbants et de tamis moléculaires ; c'est lui qui conduit aux multiples applications en catalyse acide hétérogène (zéolithes protonées des procédés industriels de raffinage et de pétrochimie). Les sites actifs impliquent alors avant tout les cations compensateurs de charge. Une nouvelle approche se fonde plutôt sur l'activité des atomes de charpente, en particulier des O^{2-} qui sont des sites basiques de type Lewis. Les recherches menées depuis une dizaine d'années pour caractériser ces sites et en comprendre la réactivité ont été détaillées dans une revue récente [1].

Caractéristiques des sites et force basique

Le comportement basique d'une zéolithe dépend du nombre, de l'accessibilité et de la force des sites. Les deux premiers facteurs sont fonction de la teneur et de la localisation des Al dans le réseau. La force des sites (charge δ^-),

évaluée par des études théoriques (calculs *ab initio*), semi-empiriques (calculs d'électronégativités de Sanderson, méthodes d'égalisation) ou expérimentales (spectroscopies, calorimétrie, thermodesorption de molécules sonde), dépend en priorité de la composition chimique. Ainsi, une augmentation de la teneur en Al augmente non seulement le nombre de sites basiques, mais aussi leur force (charges négatives plus nombreuses, donc plus « concentrées »). A titre d'exemple, la zéolithe X (Si/Al = 1,4) est plus basique que son équivalent structural Y (Si/Al = 2,5). Lorsque la teneur en Al diminue notablement (Si/Al > 10), la basicité est généralement négligeable. La force basique diminue aussi lorsque le cation compensateur de charge est plus électronégatif, les électrons étant alors moins localisés sur la charpente : une même structure est donc plus basique échangée par Cs⁺ plutôt que par Na⁺. Enfin, des facteurs structuraux peuvent intervenir, la charge négative disponible sur l'oxygène étant modifiée lorsque l'angle T-O-T (T = Si ou Al) ou la longueur de liaison T-O varient. De tels facteurs pourraient expliquer le caractère basique de la zéolithe Na-BEA pourtant peu riche en Al (Si/Al > 13). Par ailleurs, une zéolithe peut constituer un solide basique, non plus du seul fait des oxygènes de charpente, mais aussi grâce à la dispersion dans la porosité de nanoagrégats fortement basiques de type oxydes ou métaux alcalins (MgO, CaO ou Cs₂O, Na_y...).

Zéolithes basiques et catalyse hétérogène

Trois principaux types de réactions ont été développés :

1. L'alkylation des chaînes latérales des alkylbenzènes, de l'anisole et du phénol : l'exemple le plus connu est l'alkylation du toluène par le méthanol, le formaldéhyde ou le diméthylcarbonate (procédés industriels de production d'éthylbenzène et de styrène). Comparativement, les zéolithes acides catalysent l'alkylation du noyau aromatique.
2. La déshydrogénation des alcools : les exemples souvent cités sont la transformation du méthanol en formaldéhyde ou la conversion du 2-propanol en acétone. Les zéolithes acides donnent pour leur part des produits de déshydratation. La conversion du méthylbutynol a aussi été proposée comme réaction test de l'acido-basicité : formation d'acétone et d'acétylène (solide basique) ou de méthylbutydine et préнал (solide acide).
3. Les réactions de condensation, par exemple de type Knoevenagel (aldéhyde + acétate) ou Michaël (nucléophile + composé α,β -insaturé) : dans ce cas, la basicité intrinsèque des zéolithes est souvent insuffisante et il est nécessaire de recourir à la dispersion de nanoagrégats fortement basiques dans la porosité [2]. Le support microporeux offre alors un double intérêt : la dispersion de la phase active et la création d'une sélectivité de forme. Ce dernier aspect, encore peu abordé sur zéolithes basiques, constitue une voie d'investigation intéressante pour la chimie fine.

Un autre champ prometteur découle du comportement original des métaux supportés sur zéolithes basiques, permettant d'envisager la mise au point de catalyseurs aux propriétés nouvelles. Le catalyseur industriel d'aromatization Pt/KL en est un bon exemple.

Notons enfin que les sites basiques sont toujours associés aux sites acides de Lewis voisins (généralement le cation alcalin) qui peuvent interagir avec les réactifs ou produits. Il s'agit donc de paires acide-base qui doivent être prises en compte dans leur ensemble pour la compréhension de la réactivité.

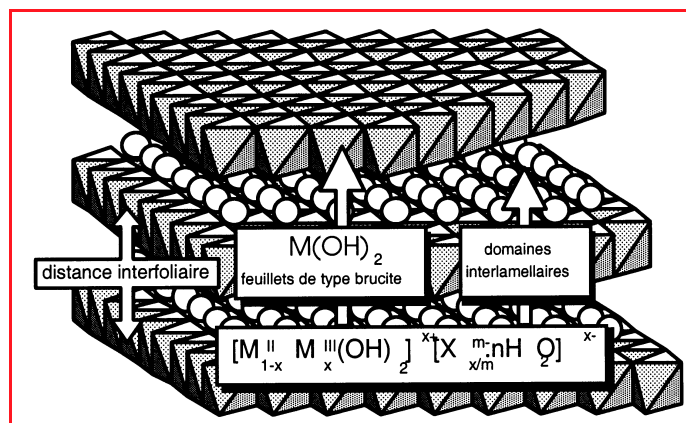


Figure 2 - Représentation de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires

Aspects structuraux

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de formule générale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2].[A_{x/n}^{n-}]_m mH_2O$, ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la brucite $Mg(OH)_2$. Alors que ces derniers sont électriquement neutres, la présence dans les HDL d'une partie du métal sous forme trivalente (M^{3+}) conduit à des feuillets chargés positivement. La neutralité de la structure est assurée par des anions (oxoanions, iso- et hétéropolyanions, halogénures, anions organiques, complexes organométalliques...) situés dans l'espace inter-feuillets et solvatés par des molécules d'eau (figure 2). Les composés de cette famille les plus étudiés en catalyse sont les hydrotalcites qui possèdent des feuillets désordonnés et sont obtenues pour des M^{2+} et M^{3+} de tailles relativement proches ($r_{M^{2+}} - r_{M^{3+}} < 0,18 \text{ \AA}$ [3-5]). La composition type est $[Mg_6Al_2(OH)_{16}].[CO_3, 4 H_2O]$. Dans ces structures, un contraste existe entre les fortes interactions iono-covalentes au sein des feuillets brucitiques et celles, beaucoup plus faibles, entre les feuillets et les espèces interlamellaires. Il en résulte notamment des propriétés d'échange anionique étendues. La formulation générale sous-tend la grande variété de composés synthétisables en faisant varier la nature et la proportion des cations et des anions. Il en découle un vaste potentiel en catalyse, domaine dans lequel les HDL sont utilisés soit sous leur forme lamellaire en tant que structure hôte, soit comme précurseurs d'oxydes mixtes après des traitements thermiques adaptés.

Les catalyseurs sous forme lamellaire

Dans ces solides, l'activité catalytique est principalement gouvernée par la nature des anions dont l'intercalation dans l'espace interfoliaire permet de tirer bénéfice de leurs propriétés spécifiques, d'introduire des éléments exogènes aux feuillets et/ou de créer des textures particulières (pontage). On peut citer comme exemples :

1. Les $Mg/Al/CO_3$ qui, après déshydratation à $T \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$, convertissent le 2-méthyl-3-butène-2-ol en acétone et acétylène ;
2. Les $Mg/Al/OH$, dont les sites basiques de type Bronsted sont actifs dans les additions de Michaël et dans les réactions de condensation aldolique et de Knoevenagel, sans déshydratation des produits ;

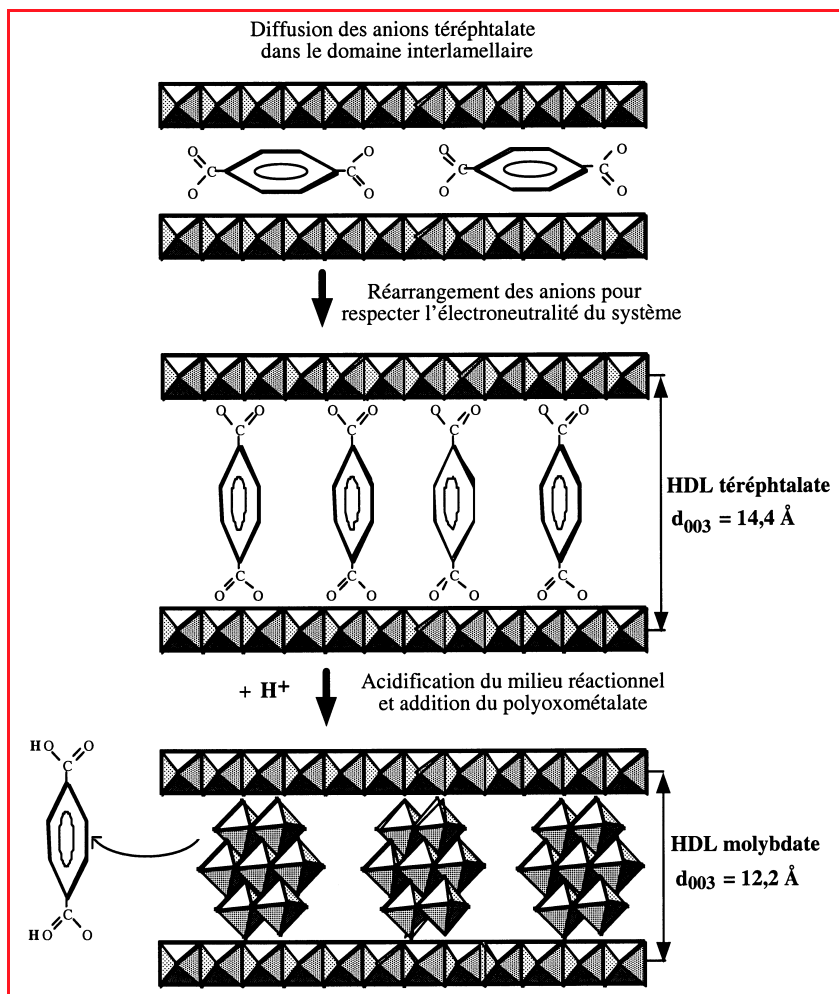


Figure 3 - Procédure d'intercalation d'HDL par des anions polyoxométallates.

3. Les Mg/Al/O-t-Bu (anions ter-butoxyde), performants pour les réactions d'aldolisation et de transesterification ;

4. Les Mg/Al/halogénures, qui catalysent les réactions d'échanges d'halogénures (par exemple entre le chlorure de benzyle et des iodures ou bromures organiques) ;

5. Les HDL intercalés par des anions polyoxométallates, qui constituent des « structures à piliers » aux propriétés chimiques et structurales originales [5]. Ces solides catalysent l'oxydation de thiols, l'oxydation sélective du *o*-xylène en *o*-tolualdéhyde et la photo-oxxydation de l'isopropanol en acétone. Dans cette dernière réaction, l'anion décavanadate intercalé est beaucoup plus actif qu'en milieu homogène, produisant 6 moles d'acétone par mole de décavanadate ; le HDL [Zn-Al] intercalé par des anions de Keggin [BW₁₂O₄₀]⁷⁻, [SiV₃W₉O₄₀]⁷⁻ et [H₂W₁₁O₄₀]⁶⁻ a une activité photocatalytique analogue.

Un atout supplémentaire des structures à piliers est d'induire une sélectivité de forme, comme dans le cas des zéolithes. Des HDL, intercalés par des polyoxométallates de tailles différentes ([Mo₇O₂₄]⁶⁻ < [W₁₂O₄₀]¹⁰⁻) selon une méthode comportant une pré-intercalation d'anions téréphtalate (figure 3),

conduisent ainsi, dans l'époxydation des alcènes, à une réactivité plus importante des molécules cycliques dans le HDL-tungstate (grande hauteur de galerie interfoliaire) que dans le HDL-molybdate, où l'accessibilité du substrat vers les sites actifs est réduite. Dans cette réaction, la nature basique des feuilletts brucitiques favorise la formation d'époxydes plutôt que de diols. De surcroît, on observe dans l'oxydation du 2-hexène, une production plus importante de la forme *cis* qu'en milieu homogène, traduisant à nouveau des contraintes stériques dans le domaine interfeuillet ;

6. Les HDL intercalés par des molécules telles que les métalloporphyrines ou métallophthalocyanines (figure 4). Dans l'oxydation du 1-décane-thiol, l'activité catalytique de la métallophthalocyanine CoPcTs supportée sur HDL est deux fois supérieure à celle observée en milieu homogène. De plus, aucune perte d'activité n'intervient après cinq cycles de réaction alors qu'en solution, le catalyseur se désactive en un seul cycle catalytique. Ces macrocycles intercalés sont capables de reproduire la plupart des réactions catalysées par les cytochromes P-450 (époxydation, hydroxylation...), tout en étant plus faciles à récupérer et à réutiliser. Ils sont également plus stables.

Les catalyseurs oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont avant tout des catalyseurs de basicité modulable (variation de la teneur et de la nature des cations des feuilletts). Les plus connus, obtenus à partir des HDL, sont les oxydes mixtes Mg(Al)O résultant de la calcination (300-800 °C) des précurseurs Mg/Al/Aⁿ⁻ [3-4]. Ils conservent la morphologie des particules des précurseurs, avec une bonne dispersion de l'aluminium, et leurs surfaces spécifiques atteignent 300 m².g⁻¹. Ils sont essentiellement mésoporeux, mais une microporosité importante résulte de la cratérisation produite par la diffusion de CO₂ lors de la décomposition des anions CO₃²⁻. La majorité des sites basiques sont caractérisés par des pK compris entre 10,7 et

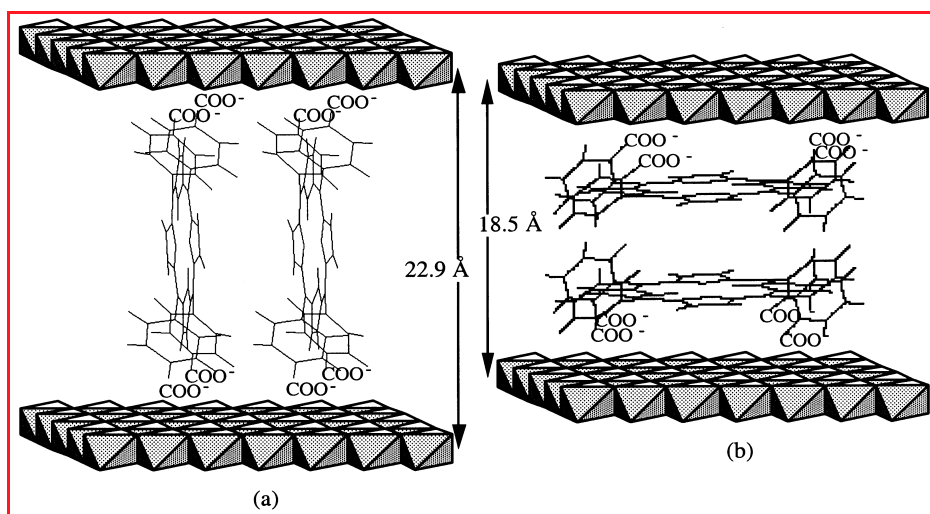


Figure 4 - Structure d'un HDL intercalé par des métalloporphyrines.

13,3, mais des sites basiques forts ($pK = 16,5$) sont aussi identifiés. Les sites sont de trois types : O^{2-} isolés de force élevée ; paires acide-base $Mg^{2+}-O^{2-}$ et $Al^{3+}-O^{2-}$ de force moyenne à faible ; OH^- faibles. Leur distribution est contrôlée par la température de calcination du HDL précurseur et à un moindre degré par le rapport Mg/Al. La présence majoritaire des paires acide-base $Al^{3+}-O^{2-}$ et les grandes surfaces spécifiques sont les marques distinctives des oxydes mixtes Mg(Al)O. Ces solides sont très actifs et sélectifs dans des réactions mettant en jeu à la fois des sites acides et basiques. Ils catalysent entre autres les condensations aldoliques d'aldéhydes et de cétones qui permettent la synthèse de molécules d'intérêt industriel dans les domaines de la pharmacie, des parfums et des détergents (synthèse de citronitrile, de chalcones, de flavanoïdes). Ils sont aussi utilisés par exemple pour la polymérisation de la β -propiolactone et l'oxydation de thiols.

Les oxydes mixtes constituent en outre des précurseurs de choix pour l'obtention par une voie originale de catalyseurs métalliques supportés. Pour cela, des cations de métaux de transition ou de métaux nobles sont introduits directement dans le feuillet lors de la co-précipitation, ou dans l'espace inter-feuillet sous forme d'anions complexes ($[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[RuCl_5H_2O]^{2-}$, oxalate, tartrate, etc.), d'oxo-anions ou d'hétéropolyanions. Le point commun à tous les HDL employés dans ce cas est leur teneur relativement élevée en métaux de transition (66-77 % en masse), leur plus grande stabilité thermique et leur durée de vie accrue, comparativement aux catalyseurs préparés par des méthodes traditionnelles (imprégnation ou précipitation). Ils présentent aussi souvent une activité supérieure. Dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs redox, de nouvelles stratégies sont développées, consistant à modifier les HDL par dopage avec des éléments qui normalement n'adoptent pas la structure de type hydrotalcite (terres rares ou métaux nobles). Ces éléments influent sur le comportement catalytique global (stabilité, activité, sélectivité), soit en apportant des propriétés nouvelles, soit en exaltant les propriétés existantes.

Matériaux hybrides minéraux-organiques mésoporeux

Aspects structuraux et fonctionnalisation

Les nouveaux matériaux aux tensioactifs structurants (voir article de F. Fajula et F. Di Renzo) constituent des supports particulièrement bien adaptés à l'élaboration de matériaux hybrides originaux, obtenus par greffage de molécules organiques sur la surface minérale. Sous forme silicique, et après élimination des tensioactifs structurants, ces supports nanostructurés développent des surfaces spécifiques élevées ($\sim 1\ 000\ m^2 \cdot g^{-1}$), des volumes mésoporeux importants ($0,6-0,8\ mL \cdot g^{-1}$) et des canaux de taille monodisperse (diamètres entre 2 et 10 nm). Ils s'apparentent aux zéolithes sur le plan structural, mais avec des parois amorphes et de plus grandes tailles de pores, autorisant l'accès à des molécules plus encombrantes. Ils présentent aussi une répartition uniforme des silanols de surface et peu de défauts. Ceci permet, par rapport aux supports oxydes traditionnels (silice, alumine, MgO...), un meilleur contrôle des différentes étapes de modification de surface, conduisant à une meilleure définition et une plus grande homogénéité des catalyseurs après ancrage de molécules actives.

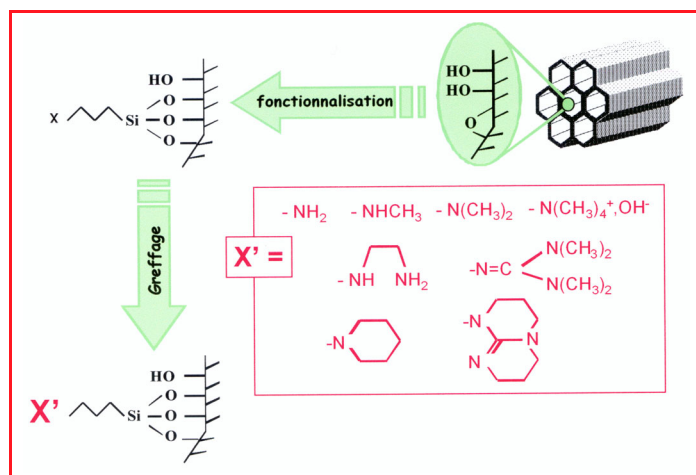


Figure 5 - Principe de fonctionnalisation d'une silice nanostructurée de type MCM-41 et exemples de molécules basiques greffées.

Ces matériaux ont été appliqués à différents types de catalyse basique supportée par ancrage de molécules organiques basiques de type amines (primaires, secondaires et tertiaires), diamines, hydroxydes d'ammonium quaternaires et guanidines (TMG, TBD) [6]. Les catalyseurs greffés sont préparés soit par silylation directe de la surface silicique mésoporeuse avec un trialkoxyalkylsilane possédant la fonction active sur la chaîne alkyle, soit par ancrage de la molécule active par substitution ou couplage au niveau d'une chaîne fonctionnelle prégreffée (figure 5).

Réactivité catalytique

Les fonctions amines greffées catalysent la réaction d'addition d'acide gras sur le glycidol, fournissant ainsi une nouvelle méthode de préparation de monoglycérides par catalyse supportée. Du fait de leur force basique relativement faible, ces fonctions amines ne sont actives que dans des réactions de Knoevenagel ou de nitroaldolisation. La réactivité est par ailleurs plus élevée avec l'amine primaire qu'avec l'amine tertiaire car le cycle catalytique comporte la formation d'une imine très réactive qui est exclue avec l'amine tertiaire. La réactivité est aussi accrue dans le cas des diamines greffées qui catalysent la réaction de condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle et ce, quelle que soit la nature du dérivé carbonyle (benzaldéhyde, cétones cycliques ou aliphatiques). Les diamines catalysent aussi l'aldolisation de l'acétone avec un aldéhyde aromatique. L'hydroxyde d'ammonium quaternaire greffé est, quant à lui, beaucoup plus basique que ses homologues amines car il catalyse les réactions de Michaël. Les guanidines, bases organiques considérées comme les plus fortes, ont été initialement greffées sur polymères. Leur ancrage récent sur silices mésoporeuses de type MCM-41 conduit à des catalyseurs basiques supportés très efficaces pour des réactions exigeantes de transestérification ou de condensation de Michaël. Ainsi, dans le cas de la réaction entre la cyclopenténone et le cyanoacétate d'éthyle, les sites basiques forts favorisent la réaction désirée d'addition 1-4 par rapport aux réactions secondaires de condensations (dimérisations) ou de réarrangement. L'activité des guanidines greffées pour la réaction de condensation de l'heptanal et de l'acide malonique en acide 3-nonanoïque, précurseur de la lactone 3-nonanoïque (arôme de la noix de coco) en est un autre exemple.

Tableau I - Comparaison des caractéristiques des différents systèmes oxydes basiques.

Matériaux	Structure	Pores principaux			Volume poreux/ surfaces spécifiques	Force basique	Stabilité thermique (sous air)
		forme	taille	type			
Zéolithes	crystalline	canaux, cages	$\phi = 3-15 \text{ \AA}$	micropores	$\leq 0,28 \text{ mL/g}$ ($\leq 450 \text{ m}^2/\text{g}$)	faible à modérée	500-800 °C
HDL	empilement de feuilletés	espace interfoliaire	Pas de limitation théorique	mésopores	40-200 m^2/g	faible	$\approx 150 \text{ °C}$
Oxydes mixtes	peu cristallin, type périclase	-	-	mésopores (+ micropores)	$< 300 \text{ m}^2/\text{g}$	modérée à forte	300-600 °C
Mésoporeux fonctionnalisés	assemblage ordonné de murs amorphes	tubulaires	$\phi = 20-100 \text{ \AA}$	mésopores	0,6-0,8 mL/g (jusqu'à 1000 m^2/g)	modérée à forte	150-200 °C

Les propriétés particulières liées à la fois à la basicité de la fonction greffée et au caractère hydrophobe du matériau hybride sont illustrées par la réaction d'époxydation d'alcène-2-one [7-8]. L'aptitude à déprotoner H_2O_2 pour donner une paire d'ions (HOO^- , MTS-TBDH^+), alliée au caractère lipophile dû à la présence de chaînes organiques qui favorisent l'adsorption du substrat oléfinique, conduit à une addition 1-4 du groupement hydroperoxy qui se réarrange ensuite en oxyde en γ de la fonction carbonyle.

Ces exemples démontrent le grand potentiel des matériaux hybrides basiques en dépit de leur stabilité réduite dans les conditions d'utilisation courantes. En effet, le support silicique peut être hydrolysé en milieu basique aqueux ou lorsque l'eau est un produit de la réaction. Dès lors, le développement de ces catalyseurs hybrides supportés suppose des efforts de recherche en vue de stabiliser les supports existants par passivation de surface ou de découvrir de nouveaux supports oxydes minéraux plus stables.

Conclusion

Une large gamme de matériaux oxydes aux basicités et porosités ajustables est maintenant disponible (voir tableau I). L'activité de ces solides dans de nombreuses réactions catalytiques permet d'envisager le remplacement d'anciens procédés polluants par des procédés de catalyse

hétérogène. Ce champ de recherche émergent est très prometteur si l'on tient compte d'une part des besoins actuels, particulièrement en chimie fine et, d'autre part, des perspectives qu'offre un meilleur contrôle des caractéristiques des solides, du greffage de fonctions adaptées ou de l'utilisation de nouveaux supports. Les travaux s'orientent dans ces directions. A terme, une connaissance précise des différents systèmes et une maîtrise de leurs spécificités (natures des sites actifs, réactivité, contraintes diffusionnelles, stabilité) permettraient de répondre à une grande variété de besoins et d'élaborer des oxydes basiques poreux « à façon » selon la réaction visée.

Références

- [1] Barthelemy D., *Catal. Rev.*, **1996**, *38*, p. 521.
- [2] Rodriguez I., Cambon H., Brunel D., Lasperas M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1998**, *130*, p. 195.
- [3] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today.*, **1991**, *11*, p. 2.
- [4] Trifiro F., Vaccari A., *Comp. Supramolec. Chem.*, **1996**, *7*, p. 251.
- [5] De Roy A., Forano C., El-Malki K., Besse J.-P., *Synthesis of microporous materials*, M.L. Occeci, H. Robson Van Nostrand (éds), Reinhold, New York, **1992**, vol. 2, p. 108.
- [6] Brunel D., Blanc A.C., Galarnau A., Fajula F., *Catal. Today* (sous presse).
- [7] Subba Rao Y.V., De Vos D.E., Jacobs P.A., *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1997**, *36*, p. 2661.
- [8] Blanc A.C., Macquarrie D.J., Valle S., Renard G., Quinn C.R., Brunel D., *Green Chem.*, **2000**, *2*, p. 383.



Jean-Pierre Besse

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire des matériaux inorganiques de l'université Blaise Pascal¹.

Daniel Brunel

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier².

Pascale Massiani

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de réactivité de surface de l'université Paris VI³.

Didier Tichit

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier⁴.

¹ UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.

Tél. : 04 73 40 73 36. Fax : 04 73 40 77 07.

E-mail : jpbesse@chimtp.univ-bpclermont.fr

² UMR 5618 CNRS/ENSCM, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Tél. : 04 67 14 43 29. Fax : 04 67 14 43 49.

E-mail : brunel@cit.enscm.fr

³ Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Paris VI, case 178, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 49 14. Fax : 01 44 27 60 33.

E-mail : massiani@ccr.jussieu.fr

⁴ UMR 5618 CNRS/ENSCM, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Tél. : 04 67 14 43 90. Fax : 04 67 14 43 49.

E-mail : tichit@cit.enscm.fr



P. Massiani



D. Tichit