

Retour saisonnier, *L'Actualité Chimique* se penche sur les travaux des récents médaillés de bronze du CNRS – une tradition qui nous conduit au cœur de la chimie à l'étude dans les laboratoires. L'or est un métal inaltérable, dit-on. Valérie Caps, de l'IRCELYON, a cependant osé en regarder à nouveau la réactivité, mais sous la forme de particules nanométriques susceptibles de différer du conditionnement habituel. Elle montre que dans ces conditions, il peut être un catalyseur actif et que son champ d'action, les réactions à « basses températures » répond bien à la recherche actuelle de la sélectivité. La chimie du solide poursuit activement la conquête du champ des « matériaux hybrides », une voie qui peut déboucher sur des dispositifs nouveaux. Guillaume Rogez et ses collaborateurs, de l'Institut des Matériaux de Strasbourg, en ont étudié la synthèse à partir d'hydroxydes lamellaires. La versatilité de ces systèmes qui permet l'insertion-greffage de molécules actives entre les couches, offre de beaux exemples de couplages entre objets chimiques différents – une étape décisive qui se poursuit par des efforts de mise en forme permettant la démonstration des propriétés nouvelles. Nathan McClenaghan, de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, enserme ses molécules (électro- ou photo-)actives dans des zéolithes pour mieux contrôler les interactions. La mise en évidence de propriétés d'électroluminescence originales montre le bien fondé de ses recherches. Voilà donc dans les pages qui suivent un aperçu des jeunes talents du CNRS. Nous vous ferons découvrir très bientôt les travaux des autres médaillés de bronze 2008.

Les nanoparticules d'or en catalyse d'oxydation

Valérie Caps

Résumé

Quand ses dimensions sont réduites à quelques nanomètres, l'or possède des propriétés inégalées en catalyse d'oxydation. En réalisant les oxydations sélectives d'hydrocarbures à basse température (typiquement en dessous de 100 °C), les nanoparticules d'or permettent d'atteindre des sélectivités élevées aux mêmes taux de conversion que ceux habituellement obtenus à plus haute température. Ceci est attribué aux modes d'activation de l'oxygène moléculaire sur l'or. En effet, contrairement au platine, l'or ne chimisorbe pas l'oxygène à sa température d'opération. En revanche, il semble catalyser la formation d'espèces réduites et actives de dioxygène en présence d'un réducteur (hydrogène ou hydrocarbure) et la décomposition d'hydroperoxydes organiques. Il permet ainsi d'utiliser un alcane comme promoteur de l'époxydation d'un alcène. En phase liquide, ceci se traduit par un mécanisme radicalaire ultra-sélectif, initié et maîtrisé par les particules d'or, qui utilise l'oxygène de l'air à pression atmosphérique comme oxydant et qui peut être généralisé à d'autres types d'oxydations. Cette activité unique à basse température, qui peut être optimisée pour chaque réaction par un contrôle rigoureux de la chimie de surface du matériau, fait de l'or un catalyseur de choix pour revisiter les transformations oxydantes de la pétrochimie de manière éco-efficace.

Mots-clés

Or, nanoparticules, oxygène moléculaire, radicaux, sélectivité.

Abstract

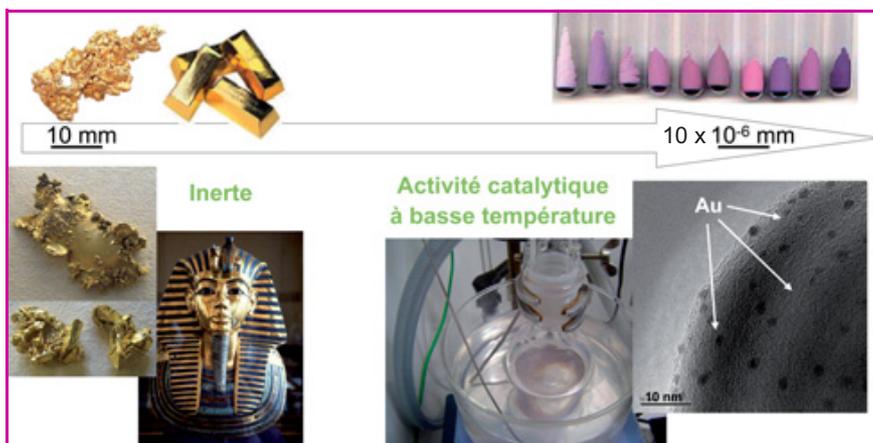
When gold dimensions are reduced to a few nanometers, gold exhibits unique properties in oxidation catalysis. By performing selective oxidations of hydrocarbons at low temperature (typically below 100°C), gold nanoparticles achieve high selectivities at levels of conversion usually obtained at higher temperature. This is attributed to the activation modes of molecular oxygen on gold. Indeed, unlike platinum, gold does not chemisorb oxygen at its operating temperature. On the other hand, it seems to catalyze the formation of reduced and active dioxygen species in the presence of a reductant (hydrogen or hydrocarbon) and the decomposition of organic hydroperoxides. It thus allows using an alkane as a promoter of the epoxidation of an alkene. In the liquid phase, this translates into an ultra-selective radical mechanism, initiated and controlled by gold particles, which uses oxygen from the air at atmospheric pressure as oxidant and which can be generalized to other types of oxidations. This unique activity at low temperature, which can be optimized upon a thorough control of the surface chemistry of the material, makes gold a catalyst of choice to reconsider the oxidative transformations of petrochemicals in an eco-efficient way.

Keywords

Gold, nanoparticles, molecular oxygen, radicals, selectivity.

L'or est utilisé depuis des temps très anciens dans la bijouterie et l'ornementation. Son inaltérabilité en fait un métal précieux très prisé pour des créations conçues pour durer. À l'état massif ou sous la forme de feuille d'or de quelques micromètres d'épaisseur, l'or présente un aspect jaune luisant unique et éternel. Quand ses dimensions sont réduites en deçà du micromètre (10^{-6} m), il peut prendre toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, selon sa taille, sa forme,

son interaction avec la matière, avec la lumière, grâce à ses propriétés optiques. Sa faible biotoxicité en fait un nano-outil idéal en médecine, notamment pour l'imagerie et la vectorisation de médicaments. Quand ses dimensions se réduisent à quelques nanomètres (10^{-9} m), c'est-à-dire quand les particules d'or ne sont composées que de quelques dizaines ou quelques centaines d'atomes, leurs propriétés optiques s'atténuent. Nues, elles apparaissent



sous la forme d'une poudre noire présentant peu d'intérêt décoratif mais possédant alors des propriétés catalytiques inégalées qui pourraient bien répondre à quelques-uns des plus grands défis de la chimie du XXI^e siècle.

Les origines de la catalyse par l'or

C'est en 1987 qu'un chercheur japonais, Masatake Haruta, publie les premières expériences mettant en évidence l'activité catalytique de l'or dans l'oxydation du monoxyde de carbone à température ambiante et inférieure [1]. Cette découverte a une double importance. D'une part, le CO peut être transformé en CO₂ à des températures inégalées jusqu'à présent par les autres catalyseurs de cette réaction (particules de platine supportées, oxydes de cuivre-zinc), ce qui permet d'envisager des applications directes dans les équipements de protection contre ce gaz nocif (masques incendie, etc.), mais également dans la purification de l'hydrogène alimentant les futures piles à combustible, où les traces de CO diminuent l'efficacité de la pile et doivent donc être éliminées à des températures compatibles avec le fonctionnement de la pile (< 120 °C). D'autre part, cette activité catalytique unique à basse température⁽¹⁾ laisse entrevoir un potentiel dans les transformations de la chimie fine qui utilisent des conditions dites « douces » de température afin d'éviter la dégradation thermique du réactif. Ainsi, en 1998, l'équipe de Michele Rossi publie des oxydations sélectives d'alcools en phase liquide (T < 90 °C) catalysées pour la première fois par des nanoparticules d'or [2].

Mais cette propriété unique d'oxydation à basse température laisse entrevoir un champ d'applications bien plus vaste. Masatake Haruta publie en 1998 le potentiel des nanoparticules d'or dans l'époxydation catalytique du propylène en phase gazeuse [3]. Ces transformations oxydantes d'hydrocarbures, qui permettent d'accéder à des molécules aisément valorisables par les procédés classiques de la chimie fine, pourraient en effet bénéficier grandement de l'utilisation de ces matériaux.

Les potentiels en catalyse d'oxydation sélective

Les molécules oxygénées sont indispensables à la synthèse de produits de consommation courante (polymères, plastiques, colles, peintures, médicaments...); elles sont incontournables dans la chimie de synthèse telle que nous la connaissons. Ces molécules dites « plates-formes » proviennent à l'heure actuelle de l'oxydation sélective de molécules issues du pétrole ; elles sont le premier stade de valorisation

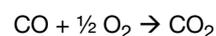
des ressources pétrolières non utilisées comme carburant. Elles peuvent provenir d'hydrocarbures légers (chaînes carbonées comportant moins de six atomes de carbone comme l'éthène, le propène, le butane...) qui sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression ou d'hydrocarbures lourds qui sont liquides voire solides dans ces conditions. Pour augmenter l'efficacité de ces réactions et obtenir un maximum de produit valorisable, il faut à tout prix éviter l'oxydation totale de la molécule en CO₂, qui provient notamment de sa dégradation thermique à haute température. En diminuant la température d'oxydation, les nanoparticules d'or

permettent alors d'oxyder plus sélectivement les hydrocarbures légers en conservant les taux de conversions habituellement obtenus à plus haute température. Elles permettent également d'envisager d'oxyder sélectivement les hydrocarbures lourds en phase liquide, et donc de réduire la quantité de déchets formés. Ainsi, en diminuant les dépenses énergétiques liées à l'opération de la réaction et au traitement des déchets et en limitant l'impact environnemental de ces réactions [4], les nanoparticules d'or pourraient être une alternative éco-efficace aux procédés d'oxydation actuels de la pétrochimie et permettre d'inscrire ce secteur majeur de la chimie dans le développement durable.

Les conditions de la catalyse d'oxydation par l'or/ Les espèces oxydantes actives

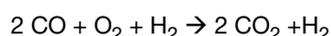
Une réaction ne pouvant aller plus vite que la plus lente de ses étapes, c'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale de réaction. Dans le cas des oxydations par l'or, il s'agit de l'activation de l'oxygène. En effet, l'oxygène moléculaire (O₂) dans son état fondamental est très peu réactif. De plus, même à l'état nanoparticulaire, l'or a peu d'affinité avec l'oxygène moléculaire et l'adsorption dissociative (chimisorption), qui est la voie catalytique par excellence d'activation de l'oxygène, n'a pas lieu (si ce n'est à plus haute température). Ainsi sur l'or, l'activation de l'oxygène à basse température repose sur la présence d'un oxyde dit « réductible » agissant en synergie avec la nanoparticule d'or ou sur la présence d'un réducteur tel que l'hydrogène [5].

La première voie d'activation, qui découle directement des travaux originaux de Haruta [1], n'est pas spécifique à l'or. Elle existe également sur les catalyseurs supportés au platine. En offrant des sites de chimisorption de l'oxygène alternatifs à ceux présents sur les particules de platine, le support réductible leur permet d'oxyder le CO à plus basse température, sans jamais atteindre cependant la température d'activité des nanoparticules d'or [6]. Mais elle est critique dans le cas de l'or : des nanoparticules d'or déposées sur un support non réductible sont très peu actives en oxydation du CO [7-8], même à plus haute température où elles sont moins actives que les particules de platine.

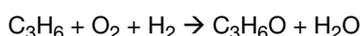


La deuxième voie d'activation semble en revanche unique à l'or. Elle a été mise en évidence lorsque l'oxydation

du CO a été réalisée dans des milieux riches en hydrogène, pour purifier ce futur carburant, vecteur d'énergie électrique. Dans ce cas, les nanoparticules d'or n'ont plus besoin d'un support réductible pour être actives [9]. Il semble qu'en présence d'hydrogène, l'oxydation du CO soit due à des espèces oxydantes plus actives que l'oxygène moléculaire, formées à partir de H₂ et O₂, qui réagissent avec CO dès les plus basses températures [10]. Sur le platine au contraire, la présence de l'hydrogène n'a pas d'effet visible sur l'oxydation du CO. Ainsi, même si ces espèces réduites d'oxygène étaient formées, elles ne permettent pas en tout cas d'abaisser la température d'activité du platine, ce qui suggère que l'or catalyse à la fois la formation de ces espèces et leur réaction avec CO. L'or catalyse d'ailleurs, à l'aide d'un support réductible, la réaction entre CO et une forme réduite d'oxygène bien moins active qu'est l'eau : c'est la réaction du gaz à l'eau (CO + H₂O → CO₂ + H₂), également utilisée dans la purification de l'hydrogène alimentant les piles à combustible [11]. Cependant, quand CO est oxydé en présence d'hydrogène, H₂ n'est pas consommé ; en fait, seule une toute petite quantité d'hydrogène est nécessaire (et suffisante) pour initier la réaction. C'est donc bien une forme partiellement réduite de l'oxygène, de type -OOH, qui est impliquée et non pas sa forme la plus réduite (H₂O) qui est moins active.



Cette deuxième voie d'activation semble également plus efficace que la première. En effet, l'époxydation du propylène sur l'or qui ne se fait pas en présence d'oxygène moléculaire seul, même lorsque les particules d'or sont associées à un oxyde réductible, démarre dès que l'hydrogène est introduit dans le mélange réactionnel [3]. Dans ce cas par contre, l'hydrogène est utilisé comme réducteur sacrificiel, puisqu'il est consommé dans la réaction pour former de l'eau, en accommodant le deuxième atome d'oxygène de l'espèce -OOH, le premier oxygène, l'atome d'oxygène actif, étant incorporé dans la molécule de propylène pour former l'époxyde de propylène.

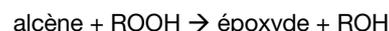


Ces deux voies d'activation (par un oxyde réductible ou par un réducteur) sont critiques dès lors que la chimisorption de l'oxygène sur le métal est empêchée, que les sites d'adsorption soient inaccessibles, par exemple quand ils sont occupés par un autre réactif, ou inexistant, quand la température est trop basse pour qu'ils soient actifs. Mais, alors que la première paraît générique, la deuxième, qui passe par la formation d'espèces d'oxygène partiellement réduites et leur activation, semble unique à l'or. La présence du réducteur, sacrificiel ou non, ouvre sur l'or une voie d'activation de l'oxygène particulièrement efficace, alternative à la chimisorption, qui laisse présager un comportement spécial de l'or vis-à-vis d'autres espèces d'oxygène réduites et actives que sont les hydroperoxydes ROOH.

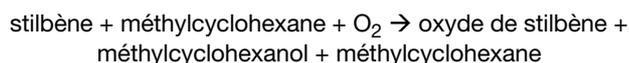
Les mécanismes d'oxydation par l'or d'hydrocarbures en phase liquide

Ces espèces sont couramment utilisées en association avec un catalyseur au titane pour réaliser les oxydations sélectives d'alcènes lourds en phase liquide [12]. Un atome d'oxygène de l'hydroperoxyde est inséré dans la double

liaison C=C de l'alcène par l'intermédiaire du site catalytique Ti. L'oxygène de l'époxyde provient exclusivement de l'hydroperoxyde, qui devient un alcool (ou de l'eau si R = H) ; il faut donc autant d'hydroperoxyde que d'alcène pour le convertir totalement.



Les nanoparticules d'or, elles, peuvent convertir en totalité certains alcènes, comme le stilbène, avec seulement 0,05 équivalent d'hydroperoxyde. Mais ceci n'est possible que dans certains solvants très spécifiques contenant au moins un carbone tertiaire, comme le méthylcyclohexane [13].



Il s'avère dans ce cas que l'oxygène de l'époxyde ne provient pas de l'hydroperoxyde de tertiobutyle (^tBuOOH), mais d'un radical oxygène formé à partir de l'oxygène de l'air et d'une espèce active du solvant [14]. Ces résultats mettent en évidence une autre propriété remarquable de l'or : la décomposition catalytique des hydroperoxydes à des températures inférieures à 100 °C. Ainsi, les nanoparticules d'or initient le mécanisme radicalaire présenté *figure 1* par décomposition catalytique de ^tBuOOH, générant des radicaux qui permettent d'activer la molécule de solvant au niveau de sa liaison la plus faible, la liaison C-H tertiaire (étape (1)). L'atome d'oxygène actif du radical peroxy formé est ensuite inséré dans la molécule de stilbène (étape (3)). L'espèce monooxygénée restante termine alors en méthylcyclohexanol, régénérant l'espèce active du solvant (étape (5)), dont une fraction joue donc le rôle de réducteur sacrificiel.

Mais alors que le stilbène est totalement converti, le méthylcyclohexanol continue d'être produit. Il apparaît que le radical peroxy issu du solvant peut réagir avec le méthylcyclohexane dans un mécanisme d'autoxydation, rendu possible à ces basses température et pression en oxygène (0,2 atm.) uniquement par la présence de l'or.

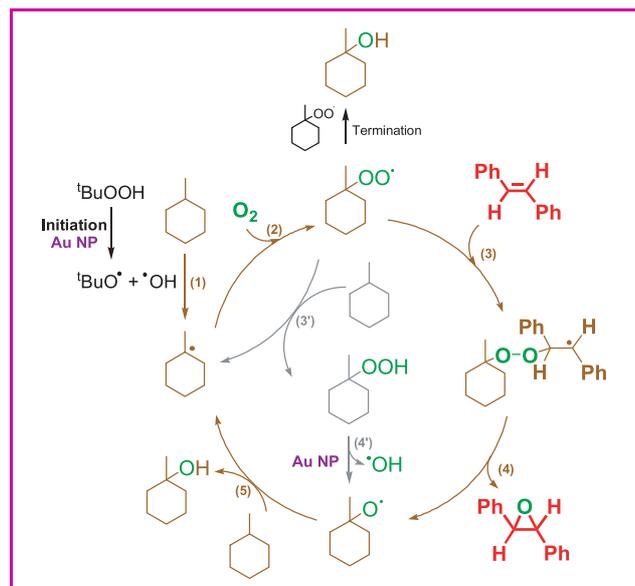


Figure 1 - Cycle d'époxydation de *trans*-stilbène dans le méthylcyclohexane sur les nanoparticules d'or ; en gris, autoxydation directe du méthylcyclohexane en méthylcyclohexan-1-ol catalysée par les nanoparticules d'or.

Si le catalyseur est retiré de la réaction, tout s'arrête, la production de l'alcool à partir du solvant aussi bien que la production de l'époxyde à partir de l'alcène. L'or ne fait donc pas qu'initier l'époxydation de l'alcène assistée par le solvant ; il l'entretient en catalysant au moins une des étapes de la propagation et/ou en inhibant la terminaison. Par opposition aux complexes solubles de cobalt utilisés habituellement pour initier ces réactions, la présence dans une réaction radicalaire d'un solide nanométrique introduit en effet une possibilité d'interactions, voire d'adsorption, entre les radicaux libres et la surface d'or, qui peut non seulement les empêcher de se recombiner mais également les faire réagir de façon privilégiée avec d'autres composantes de la réaction.

Appliqué à d'autres alcènes, ce mécanisme permet d'ailleurs d'orienter l'oxydation vers d'autres produits que ceux obtenus par le couple Ti/hydroperoxyde, comme les alcools et les cétones, avec des sélectivités à haute conversion particulièrement élevées pour un mécanisme impliquant des radicaux libres.

En contournant les règles d'interdiction de spin, qui interdisent à l'oxygène de l'air de réagir spontanément avec la matière organique (ce qui rend possible la vie sur Terre), les nanoparticules d'or permettent d'utiliser l'oxygène moléculaire de l'air à pression atmosphérique pour les oxydations sélectives d'hydrocarbures lourds (alcane tertiaires et alcènes) à basse température. Cet oxydant, respectueux de l'environnement, puisque c'est une composante naturelle de l'air, et peu coûteux, puisque disponible pour tous, est activé par l'intermédiaire de radicaux générés et maîtrisés par les particules d'or. Les particules d'or catalysent ainsi, non seulement l'hydroxylation douce d'alcane tertiaires, mais également la promotion des oxydations d'alcènes par les alcanes, en conférant à l'alcane un rôle de réducteur sacrificiel qui pourra s'avérer utile dans bien d'autres réactions.

La conception et l'élaboration de catalyseurs à l'or

Les découvertes relativement tardives de ces propriétés catalytiques sont attribuées à la difficulté de stabiliser des particules d'or de l'ordre de quelques nanomètres. Ceci est dû aux propriétés intrinsèques de l'or et notamment à son point de fusion, particulièrement bas pour un métal précieux (1 064 °C contre 1 769 °C pour le platine par exemple). Ce n'est pas tant dans la réaction basse température que les particules risquent de grossir et de perdre leurs dimensions catalytiques [6], mais lors du traitement thermique couramment utilisé dans la synthèse de catalyseurs solides pour réduire le sel métallique traditionnellement ancré à la surface du support oxyde en particules métalliques. C'est l'étape cruciale d'activation du catalyseur qui permet de passer d'un précurseur de catalyseur à un catalyseur actif. De plus, le chlore, présent dans le précurseur d'or le plus largement disponible et donc le plus utilisé (acide chloroaurique, HAuCl_4), favorise la mobilité des atomes d'or à la surface des oxydes et donc la croissance des particules. Dès lors, les diverses stratégies de synthèse reposent toutes sur l'élimination du chlore *avant* l'étape d'activation :

- soit par échange du ligand chlorure par OH^- en milieu basique (NaOH [6], urée [15]) avant/pendant le dépôt sur le support (dépôt-précipitation, TiO_2) ;
- soit par réduction de l'or lors du dépôt à la surface d'un support hybride réducteur (TiO_2 -citrate) [16] ;

- soit par lavage au NH_4OH après greffage sur le support (échange anionique direct, alumine) [17] ;
- soit par réduction chimique de l'or (NaBH_4) avant dépôt sur le support en présence d'un agent stabilisant (dépôt colloïdal, charbons et supports faiblement acides, comme TiO_2 , ZrO_2 , ZnO [8]) ou après dépôt [18] ;
- soit par utilisation d'un complexe organométallique d'or ne contenant pas de ligand chloré [19].

Ces méthodes génèrent des nanoparticules d'or de 1,5 à 8 nm, stables thermiquement jusqu'à 200-500 °C. Elles offrent des interactions métal/support différentes et parfois un contrôle total de la chimie de surface du catalyseur. Elles ont été considérées, en collaboration directe avec les groupes qui les ont mises au point originellement (spécialistes de la synthèse des matériaux), afin d'élaborer des catalyseurs adaptés aux contraintes de chacune des réactions étudiées. Ces matériaux optimisés ont permis, entre autres, de déterminer l'activité intrinsèque des particules d'or en oxydation du CO (avec ou sans H_2) et en oxydation d'alcènes/alcanes en phase liquide [19], d'optimiser la mouillabilité de la poudre catalytique dans le solvant apolaire de cette réaction [16]. Mais de façon plus générale, l'ensemble de ces travaux suggère que les traditionnels effets de taille et de support associés à la catalyse par l'or pourraient être ramenés à une problématique unique d'activation de l'oxygène.

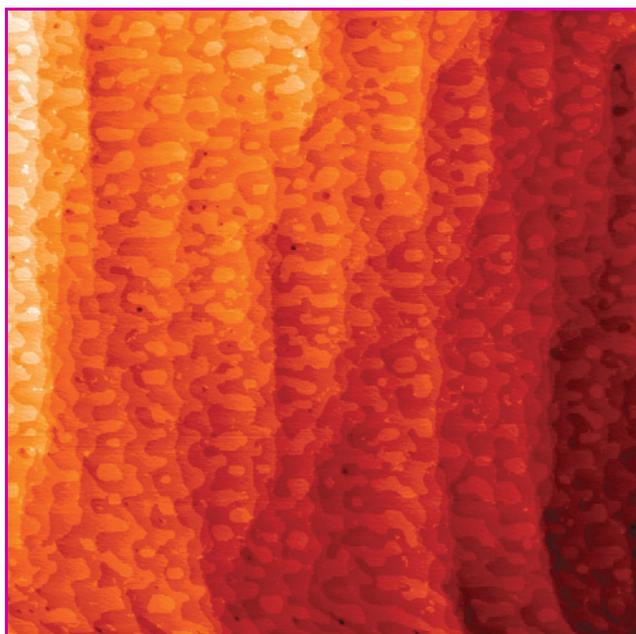
Perspectives

La réactivité particulière des nanoparticules d'or vis-à-vis de l'oxygène, de ses espèces réduites et des radicaux libres en fait un catalyseur de choix pour les oxydations sélectives d'hydrocarbures. Il est possible que l'or puisse surpasser un jour les sels de cobalt toxiques utilisés pour l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (précurseurs du Nylon 6,6'), en permettant, grâce à un contrôle des intermédiaires réactionnels, d'effectuer la réaction à plus haute conversion sans perte de sélectivité. Et pourquoi pas un jour l'oxydation sélective d'alcane plus réfractaires, comme le méthane. Une réactivité nouvelle peut être attendue dans bien d'autres réactions d'oxydation et, en associant l'or à d'autres sites catalytiques, au-delà des réactions combinées alcanes/alcènes, de nombreuses réactions concertées et cascades deviennent envisageables [20].

Et cela sans compter les recherches sur la stabilisation de particules d'or sub-nanométriques, c'est-à-dire d'ensembles de moins de trente atomes, qui, si elles aboutissent, pourraient conduire à la découverte de propriétés encore insoupçonnées de l'or.

Conclusions

Au-delà des toujours mystérieux effets quantiques de taille, il semble que l'activité de l'or en catalyse hétérogène pour des réactions d'oxydation à basse température provienne paradoxalement de sa non-affinité avec l'oxygène. Quelle que soit sa taille, l'or ne s'oxyde pas. La spécificité des nanoparticules d'or (en catalyse d'oxydation) peut alors être décrite en fonction de ses différents modes d'activation de l'oxygène et de ses formes activées. Elle repose sur le fait que l'or semble pouvoir catalyser à la fois la formation d'espèces réduites d'oxygène hautement actives (à partir d'oxygène moléculaire et d'un réducteur sacrificiel ou non), leur décomposition en radicaux et la réaction de ces espèces avec des hydrocarbures. Ainsi, grâce à leur faible température d'activité



Monocristal d'or observé par microscopie à effet tunnel sous 500 torr de monoxyde de carbone. Image (977 nm x 977 nm). Z Range (échelle en hauteur d'une image de microscopie à champ proche) = 7 nm. Cette étude porte sur l'adsorption du monoxyde de carbone sur des surfaces d'or en vue de la compréhension du rôle intrinsèque de l'or dans la réaction d'oxydation catalytique du CO (IRCELYON).

© CNRS Photothèque/DERANLOT Cyrille.

et à la maîtrise des espèces actives, dès leur production et tout au long du cycle catalytique, probablement au travers d'interactions de surface, les nanoparticules d'or conduisent à des oxydations d'hydrocarbures particulièrement sélectives et maintiennent ces fortes sélectivités à haute conversion, rendant les transformations éco-efficaces. En particulier, grâce à leur activité catalytique dans la décomposition d'hydroperoxydes/formation de radicaux, les nanoparticules d'or permettent, en phase liquide, de réduire de 95 % l'utilisation des formes actives mais également hasardeuses de l'oxygène, en générant des formes actives d'oxygène *in situ*, c'est-à-dire directement dans le milieu réactionnel, à partir d'un des composants de la réaction qui joue le rôle de réducteur sacrificiel et de l'oxygène de l'air. Grâce à ces propriétés, qui permettent de repenser les transformations oxydantes d'hydrocarbures conduisant aux essentielles molécules plates-formes de façon plus responsable, il est possible que les nanoparticules d'or servent un jour à redorer le blason d'un secteur majeur et incontournable de l'industrie chimique qu'est la pétrochimie. D'une perspective plus fondamentale, ces études de comportements catalytiques à basse température en offrent quelques-unes des clefs, qui ouvrent la voie à des transformations dont seule la nature est capable aujourd'hui.

Remerciements

Je remercie les personnes qui m'ont fait confiance, celles qui ont cru à ce projet et celles qui l'ont reconnu, les étudiants qui y ont directement contribué et la « gold team » ircelyonnaise qui poursuit ces recherches pendant ma délocalisation en Arabie Saoudite. Je dédie cet article à Odile et Joseph.

Note et références

- (1) Le terme *basse température* fait référence à des températures de réaction inférieures à 100 °C, qui sont considérées comme basses par rapport aux températures d'opération de la catalyse métallique en général. Le terme *haute température* indique des températures de réaction supérieures à 100-200 °C.
- [1] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.*, **1987**, p. 405.
- [2] Prati L., Rossi M., Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols, *J. Catal.*, **1998**, *176*, p. 552.
- [3] Hayashi T., Tanaka K., Haruta M., Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *J. Catal.*, **1998**, *178*, p. 566.
- [4] Della Pina C., Falletta E., Prati L., Rossi M., Selective oxidation using gold, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 2077.
- [5] Caps V., Arrii S., Morfin F., Bergeret G., Rousset J.-L., Structures and associated catalytic properties of well-defined nanoparticles produced by laser vaporization of alloy rods, *Faraday Discuss.*, **2008**, *138*, p. 241.
- [6] Haruta M., Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull.*, **2004**, *37*, p. 27.
- [7] Arrii S., Morfin F., Renouprez A.J., Rousset J.-L., Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 1199.
- [8] Comotti M., Li W.-C., Spliethoff B., Schüth F., Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 917.
- [9] Rossignol C., Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V., Rousset J.-L., Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂, *J. Catal.*, **2005**, *230*, p. 476.
- [10] Quinet E., Morfin F., Diehl F., Avenier P., Caps V., Rousset J.-L., Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles, *Appl. Catal. B*, **2008**, *80*, p. 195; Quinet E., Piccolo L., Morfin F., Avenier P., Diehl F., Caps V., Rousset J.-L., On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation, *J. Catal.*, **2009**, *268*, p. 384.
- [11] Burch R., Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, p. 5483.
- [12] Sheldon R.A., Dakka J., Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today*, **1994**, *19*, p. 215; Oldroyd R.D., Thomas J.M., Maschmeyer T., MacFaul P.A., Snelgrove D.W., Ingold K.U., Wayner D.D.M., The titanium(IV)-catalyzed epoxidation of alkenes by tert-alkyl hydroperoxides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, p. 2787.
- [13] Lignier P., Mangematin S., Morfin F., Rousset J.-L., Caps V., Solvent and oxidant effects on the Au/TiO₂-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene, *Catal. Today*, **2008**, *138*, p. 50.
- [14] Lignier P., Morfin F., Mangematin S., Massin L., Rousset J.-L., Caps V., Stereoselective stilbene epoxidation over supported gold-based catalysts, *Chem. Commun.*, **2007**, p. 186; Lignier P., Morfin F., Piccolo L., Rousset J.-L., Caps V., Insight into the free radical chain mechanism of gold-catalyzed hydrocarbon oxidation reactions in the liquid phase, *Catal. Today*, **2007**, *122*, p. 284.
- [15] Zanella R., Giorgio S., Henry C.R., Louis C., Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 7634.
- [16] Mendez V., Caps V., Daniele S., Design of hybrid titania nanocrystallites as support for gold catalysts, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 3116.
- [17] Ivanova S., Petit C., Pitchon V., Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability: oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature, *Gold Bull.*, **2006**, *39*, p. 3.
- [18] Yang C.-M., Kalwei M., Schüth F., Chao K.-J., Gold nanoparticles in SBA-15 showing catalytic activity in CO oxidation, *Appl. Catal. A*, **2003**, *254*, p. 289.
- [19] Gajan D., Guillois K., Delichère P., Basset J.-M., Candy J.-P., Caps V., Copéret C., Lesage A., Emsley L., Gold nanoparticles supported on passivated silica: access to an efficient aerobic epoxidation catalyst and the intrinsic oxidation activity of gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 14667.
- [20] Corma A., Garcia H., Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 2096.



© CNRS-DR7, S. Buthion.

Valérie Caps

est chargée de recherches à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon*. Actuellement, elle est détachée au KAUST Catalysis Center (Arabie Saoudite).

En 2008, son travail a été récompensé par la **Médaille de bronze du CNRS**.

* IRCELYON, UMR CNRS 5256/Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Courriel : valerie.caps@ircelyon.univ-lyon1.fr

** KAUST Catalysis Center (KCC), 4700 King

Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955 – 6900, Kingdom of Saudi Arabia.

Courriel : valerie.caps@kaust.edu.sa