

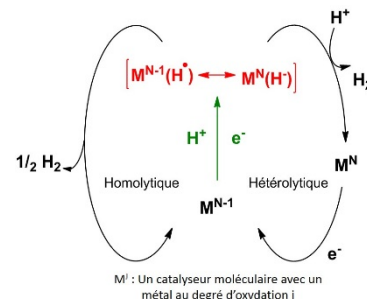
intitulée

**CATALYSE ELECTROCHIMIQUE DE L'ACTIVATION DES PETITES MOLECULES :  
ANALYSE MECANISTIQUE ET DISCRIMINATION ENTRE VOIES REACTIONNELLES  
COMPETITIVES**

Présentée par :

**HACHEM DRIDI**

Résumé :



Le cas idéal pour une réaction catalytique consiste à avoir une voie réactionnelle unique conduisant à un seul produit. Toutefois, en présence d'un catalyseur, il est courant d'avoir plusieurs chemins réactionnels compétitifs. Tout cela conduit à une multitude de schémas mécanistiques à considérer. Ces schémas dans lesquels les transferts électroniques et les étapes chimiques se lient étroitement, sont d'autant plus complexes avec l'augmentation du nombre d'électrons mis en jeu dans le processus réactionnel. L'élucidation des différentes voies réactionnelles en compétition s'avère alors un préalable nécessaire à la compréhension des principaux facteurs qui gouvernent ce type de réaction et à la détermination de la voie réactionnelle la plus efficace. De toute évidence, cela aidera à perfectionner les catalyseurs moléculaires utilisés et à concevoir des réactions catalytiques plus efficaces. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude des mécanismes compétitifs rencontrés au cours des réactions catalytiques de l'activation électrochimique des petites molécules. Il s'intéresse tout particulièrement à l'étude de trois réactions directement liées aux défis énergétiques contemporains, à savoir ; la réduction d'acides en H<sub>2</sub> catalysée par une porphyrine de fer (FeTPP) (compétition entre mécanismes hétérolytique et homolytique), la réduction à 4 électrons de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O catalysée par FeTMPyP (compétition entre mécanismes hétérogène et homogène) et la réduction multi-électroniques de CO<sub>2</sub> en « HCOOH, CH<sub>3</sub>OH... » sur les électrodes métalliques (Pt et Hg) (en compétition avec la réduction des acides). Les résultats obtenus confirment à la fois la complexité et l'importance des analyses de mécanismes compétitifs dans la compréhension des principaux facteurs gouvernant la sélectivité et l'efficacité de la catalyse. Dans le cas des réactions abordées ces facteurs sont les conditions opératoires (réduction d'acides), l'interaction du catalyseur avec le matériau de l'électrode (réduction de O<sub>2</sub>) et les réactions compétitives et leurs caractéristiques (réduction de CO<sub>2</sub>).

Le Vendredi 8 juillet 2016, à 14h00, en salle 774, bât. Lavoisier

Le jury sera composé de :

Rapporteurs	<b>Vincent ARTERO</b>	DR, CEA, Grenoble
	<b>Boniface KOKOH</b>	PR, Université de Poitiers
Examinatrice	<b>Florence GENESTE</b>	CR, Université Rennes 1
Président	<b>Jean-Michel SAVEANT</b>	DRCE, Université Paris Diderot
Directeur de thèse	<b>Cyrille COSTENTIN</b>	PR, Université Paris Diderot