



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mme (elle) **BEN ABDELHADI Asmae**

Soutiendra : le **Jeudi 13/06/2024 à 15H00**

Lieu : **FSDM – Centre Visioconférence**

Une thèse intitulée :

« Synthesis, structural and physicochemical characterization of hybrid organic-inorganic perovskites and their applications »

En vue d'obtenir le **Doctorat**

FD : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Devant le jury composé comme suit :

| Nom et prénom | Etablissement | Grade | Qualité |
|----------------------------|--|-------|-----------------------|
| Pr KHALDI Mohammed | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | PES | Président |
| Pr EL KADIB Abdelkrim | Université Euro-Méditerranéenne, Fès | PES | Rapporteur |
| Pr KHALDOUN Asmae | Univeristé Al Akhawayn, Ifrane | PES | Rapporteur |
| Pr OUAMMOU Abdelkrim | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | PES | Rapporteur |
| Pr EL BAKALI Idriss | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | PES | Examineur |
| Pr OUDGHIRI HASSANI Hicham | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | MCH | Examineur |
| Pr DOUHAL Abderrazzak | Université de Castilla La Mancha, Tolédo | PES | Examineur |
| Pr LACHKAR Mohammed | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | PES | Co-directeur de thèse |
| Pr OUARSAL Rachid | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès | MCH | Directeur de thèse |



Résumé :

La synthèse, la conception et la caractérisation physico-chimique de nouveaux matériaux fonctionnels sont des enjeux majeurs en chimie et en physique. En particulier, les matériaux métalliques hybrides organiques-inorganiques constituées de deux ou plusieurs fonctionnalités combinées sont encore des candidats rares et très attractifs qui ont suscité un énorme intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles pour une variété d'applications prometteuses dans de nombreuses disciplines. La découverte et le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques constituent un domaine prometteur susceptible d'améliorer la recherche en science des matériaux ainsi qu'en physique et chimie de la matière condensée. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont une sous-classe de matériaux hybrides de type ABX_3 dans laquelle A est un cation (le plus souvent une amine protonée ou un métal alcalin), B est un métal de transition divalent et X est un espaceur organique. Ces matériaux hybrides possèdent un large éventail de propriétés intéressantes qui peuvent être ajustées en faisant varier les composants organiques et inorganiques. Les travaux de recherche présentés dans cette thèse se concentrent sur la synthèse, la conception, la caractérisation structurale et physicochimique de différentes familles des matériaux hybrides organiques-inorganiques afin d'acquérir une meilleure compréhension fondamentale des relations structure-propriétés et de comprendre comment les changements dans la structure cristalline peuvent modifier les propriétés physiques de ce type de matériaux. Dans cette thèse, trois familles différentes de ces composés hybrides métalliques organiques-inorganiques ont été synthétisées et entièrement caractérisées. La première famille étudiée dans cette thèse est celle des pérovskites hybrides organiques-inorganiques à base de manganèse. Pour la première fois, une série de plusieurs nouvelles pérovskites hybrides à base de manganèse ont été synthétisées en utilisant différents types d'espaces (aliphatique linéaire, aliphatique ramifié et aliphatique cyclique) par une technique d'évaporation lente faisant réagir le sel d'ammonium organique et le sel métallique MnX_2 . Les structures cristallines ont été déterminées en utilisant SXRD et PXRD et les propriétés physiques fondamentales ont été étudiées (caractérisation thermique par TGA-DSC et caractérisation magnétique par spectroscopie EPR). De plus, j'ai étudié en profondeur la caractérisation photophysique des pérovskites à base de manganèse synthétisées pour comprendre comment la structure des pérovskites hybrides affecte leurs propriétés physicochimiques et de luminescence. Enfin, différents dispositifs LED à diodes électroluminescentes basés sur les pérovskites hybrides Logo 11 organiques-inorganiques synthétisées à base de manganèse ont été fabriqués et caractérisés. Les composés à base de Mn synthétisés et caractérisés dans cette famille sont : $(TPA)_2MnBr_4$, $(t-BA)_3MnBr_5$, $(DPA)_2MnBr_4$, $(DEA)_2MnBr_4$, $(TEA)_2MnBr_4$ et $(TEA)_2MnCl_4$. La deuxième famille est constituée de pérovskites hybrides organiques-inorganiques à base de formiate. Les deux matériaux à base de Cu synthétisés et entièrement caractérisés dans cette famille sont : $(NH_3(CH_2)_2NH_3)[Cu(HCO_2)_4]$ et $RbCu(HCO_2)_2Cl$. Typiquement, ces pérovskites à base de Cu ont été synthétisées en faisant réagir l'acide formique et la diamine ou le métal alcalin monovalent avec le sel de cuivre par la technique de diffusion lente utilisant le méthanol comme solvant. Une variété de phénomènes magnétiques, tels qu'un faible comportement ferromagnétique, un ordre antiferromagnétique et une inclinaison de spin, ont été observés dans les composés étudiés. La troisième famille étudiée dans ce travail est celle des complexes des métaux de transition hybrides organiques-inorganiques, dans laquelle nous rapportons pour la première fois la synthèse et la caractérisation complète d'un nouveau complexe de fer (III) $(CH_3)_2NH_2[Fe(phen)Cl_4]$, basé sur les anions mononucléaires $[Fe(phen)Cl_4]^-$ et les cations diméthylammonium $(CH_3)_2NH_2^+$. Le Fe(III) dans le complexe a un comportement paramagnétique jusqu'à 150 K. Il est intéressant de noter que nous démontrons que l'activité antibactérienne du complexe contre deux bactéries Gram-négatives est largement supérieure à celle des standards commerciaux. De plus, un autre complexe de coordination à base de phosphite et de cobalt (II) $[(N_2H_5)_2Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$ a été synthétisé, sa structure cristalline déterminée et son activité catalytique étudiée. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont contribué à la compréhension des relations structure-propriétés dans les matériaux hybrides et ont permis de contrôler synthétiquement les propriétés physiques, optoélectroniques, magnétiques, antibactériennes de ces matériaux hybrides en utilisant des bases organiques et des sels métalliques appropriés.

Mots clés : les hybrides pérovskites à base de manganèse. propriétés photophysiques. Diffraction des rayons X. caractérisation physicochimique. Dispositifs LED. Hybrides pérovskites à base de formiate. Magnétisme. Les complexes hybrides et activité antibactérienne.



SYNTHESIS, STRUCTURAL AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITES AND THEIR APPLICATIONS.

Abstract :

The synthesis, design and the physicochemical characterization of new functional materials are key challenges in chemistry and physics. In particular, organic-inorganic metal hybrids with two or more combined functionalities are still rare and very attractive candidates that attracted enormous interest due to their outstanding physical and chemical properties for a variety of promising applications in many disciplines. The discovery and development of new organic-inorganic hybrid materials is a promising field with the potential to improve research in material science and condensed matter physics and chemistry. Hybrid organic-inorganic perovskites are a subclass of ABX_3 materials, in which A is a cation (most often a protonated amine or alkali metal), B is a divalent transition metal and X is an organic linker. These hybrid materials possess a wide range of interesting properties that can be tuned by varying the organic and inorganic components. The research work presented in this dissertation focuses on the synthesis, design, structural and physicochemical characterization of different families of organic-inorganic hybrid perovskites to gain a better fundamental understanding of structure-property relationships and to understand how displacements in the crystal structure can change fundamental physical properties in this kind of hybrid organic-inorganic materials. In this thesis, three different families of organic-inorganic metal hybrid compounds were synthesized and fully characterized. The first family investigated in this thesis are organic-inorganic hybrid manganese-based perovskites. For the first time, a series of several novel hybrid manganese-based perovskites were synthesized using different types of linkers (linear aliphatic, branched aliphatic and cyclic aliphatic) by a slow evaporation technique by reacting the organic ammonium salt and the MnX_2 metal salt. we have investigated the crystal structure using SXRD and PXRD and measured fundamental physical properties (thermal characterization using TGA-DSC and magnetic characterization using EPR spectroscopy). Moreover, we have investigated deeply the photophysical characterization of the as-synthesized manganese-based perovskites to understand how the structure of hybrid perovskites affects their physicochemical and luminescence properties. Finally, different down-converter light-emitting diode LED devices based on the synthesized hybrid organic-inorganic manganese-based perovskites were fabricated and characterized. The Mn-based compounds synthesized and characterized in this family are: $(TPA)_2MnBr_4$, $(t-BA)_3MnBr_5$, $(DPA)_2MnBr_4$, $(DEA)_2MnBr_4$, $(TEA)_2MnBr_4$ and $(TEA)_2MnCl_4$. Logo 9 The second family are organic-inorganic hybrid formate perovskites. The two Cu-based compounds synthesized and fully characterized in this family are: $(NH_3(CH_2)_2NH_3)[Cu(HCO_2)_4]$ and $RbCu(HCO_2)_2Cl$. Typically, these Cu-based perovskites are synthesized by reacting the formic acid and the diamine or the monovalent alkali metal with the copper salt by slow diffusion technique using methanol as solvent. A variety of magnetic phenomena, such as weak ferromagnetic behavior, antiferromagnetic ordering and spin canting, have been observed in the studied compounds. The third family studied in this work are organic-inorganic hybrid metal transition complexes, in which we report for the first time the synthesis and full characterization of a novel iron (III) complex $(CH_3)_2NH_2[Fe(phen)Cl_4]$, based on the mononuclear anions $[Fe(phen)Cl_4]^-$ and dimethylammonium cations $(CH_3)_2NH_2^+$. The Fe(III) in the complex has a paramagnetic behaviour down to 150 K. Interestingly, we demonstrate that the antibacterial activity of the complex against two Gram-negative bacteria is largely superior to commercial standards. In addition, another Cobalt (II)-based organic phosphite $[(N_2H_5)_2Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$ was synthesized and its crystal structure and catalytic activity were studied. The work done in the thesis demonstrated the capability to understand the structure-property relationships and synthetically control the fundamental physical, optoelectronic, magnetic, and antibacterial properties of the organic-inorganic hybrid materials using appropriate organic moieties and metal salts.

Keywords: hybrid Mn-based perovskites. photophysical characterization. physicochemical characterization. down-converted LEDs. hybrid formate perovskites. magnetism. hybrid complexes. bacterial activity.