

Nom et Prénom : EL-ADEL LEILA

Date de soutenance : 30/06/2021

Directeur de Thèse : EL HEZZAT MOUNIR

Sujet de Thèse :

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUE-
INORGANIQUE A BASE DE BISMUTH**

Résumé :

Résumé : L'objectif principal de ce travail était l'étude structurale, thermique, vibrationnelle et diélectrique des nouveaux matériaux hybrides à base de bismuth (III) de formule $[C_6H_5NH_3]_3BiCl_6 \cdot 3H_2O$, et $[NH_3(CH_2)_{12}NH_3]_2BiCl_6 \cdot Cl \cdot 2H_2O$.

La structure cristalline de $[C_6H_5NH_3]_3BiCl_6 \cdot 3H_2O$ a été résolue à la température ambiante dans le système orthorhombique de groupe d'espace $[P2_12_12_1; Z=4; a=7.4348(3)\text{\AA}, b=16.5416(6)\text{\AA}, c=22.0510(8)\text{\AA}]$. Les calculs de la surface Hirshfeld (3D) et ses empreintes digitales (2D) permettent d'avoir un aperçu sur la présence des différentes liaisons hydrogènes, ainsi que d'autres interactions intermoléculaires dans la structure cristalline de ce matériau. Les études thermiques par DSC et TG-dTG montrent la déshydratation de ce matériau vers $T_1 \approx 388\text{K}$. L'étude par spectroscopie infrarouge à température ambiante confirme la présence des cations $C_6H_5NH_3^+$, des molécules H_2O , liées à des anions $BiCl_6^{3-}$ par des liaisons hydrogènes.

La structure cristalline de $[NH_3(CH_2)_{12}NH_3]_2BiCl_6 \cdot Cl \cdot 2H_2O$ a été résolue à la température ambiante dans le système triclinique de groupe d'espace $[P\bar{1}; a = 10.532(3)\text{\AA}, b = 12.143(4)\text{\AA}, c = 16.295(5)\text{\AA}; \alpha = 97.543(13)^\circ, \beta = 101.451(14)^\circ, \gamma = 97.484(13)^\circ, Z = 2]$. Les études thermiques par DSC et TG-dTG montrent la déshydratation de ce matériau à $T \leq 367\text{K}$, en accord avec les résultats obtenus par les spectres infrarouges enregistrés à température ambiante et à 408 K, le composé déshydraté subit une transition de phase irréversible à $T \approx 367\text{K}$ et une transition réversible du second ordre à 483/470 K (chauffage / refroidissement). Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé déshydraté (408 K) a été indexé et affiné dans le système triclinique de groupe d'espace $[P1; a = 11,467(62)\text{\AA}, b = 16,671(14)\text{\AA}, c = 9,787(11)\text{\AA}; \alpha = 103,822(13)^\circ, \beta = 95,194(12)^\circ, \gamma = 96,614(13)^\circ]$. L'évolution de la permittivité diélectrique indique un comportement antiferroélectrique du composé hydraté ($T_c \approx 344\text{K}$), et un comportement typique d'un ferroélectrique relaxeur en dessous de la transition de phase diffuse ($T_m = 473\text{K}$ (1 MHz)) pour la phase anhydre $[NH_3(CH_2)_{12}NH_3]_2BiCl_6 \cdot Cl$.

Mots clés : Phenylammonium, Dodecanediammonium, Hexachlorobismuthate, DSC, ATG, Diffraction des RX, Surface Hirshfeld, Spectroscopie IR, Spectroscopie Raman, Diélectrique, Antiferroélectrique, Ferroélectrique relaxeur.

Abstract :

Abstract: The main objective of this work was the structural, thermal, vibrational, and dielectric study of new hybrid materials based on bismuth (III) of the formula $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]_3\text{BiCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3]_2\text{BiCl}_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The crystal structure of $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]_3\text{BiCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been resolved at room temperature in the orthorhombic space group system $[\text{P}2_12_12_1; Z=4; a=7.4348(3)\text{\AA}, b=16.5416(6)\text{\AA}, c=22.0510(8)\text{\AA}]$. Hirshfeld surface (3D) analysis and its fingerprints (2D) provide insight into the presence of different hydrogen bonds, as well as other intermolecular interactions in the crystal structure of this material. Thermal studies by DSC and TG-dTG show the dehydration of this material at $T_1 \cong 388\text{K}$. The study by infrared spectroscopy at room temperature confirms the presence of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ cations, H_2O molecules, linked to BiCl_6^{3-} anions by hydrogen bonds.

The crystal structure of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3]_2\text{BiCl}_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was resolved at room temperature in the triclinic space group system $[\text{P}\bar{1}; a = 10.532(3) \text{\AA}, b = 12.143(4) \text{\AA}, c = 16.295(5) \text{\AA}; \alpha = 97.543(13)^\circ, \beta = 101.451(14)^\circ, \gamma = 97.484(13)^\circ, Z = 2]$. Thermal studies by DSC and TG-dTG show the dehydration of this material at $T \leq 367\text{K}$, in agreement with the results obtained by the infrared spectra recorded at room temperature and at 408 K, the dehydrated compound undergoes an irreversible phase transition at $T \cong 367\text{K}$ and a reversible second order transition at 483/470 (heating / cooling). The X-ray powder diffraction pattern of the dehydrated compound (408 K) was indexed and refined in the triclinic space group system $[\text{P}1; a = 11.467(62) \text{\AA}, b = 16.671(14) \text{\AA}, c = 9.787(11) \text{\AA}; \alpha = 103.822(13)^\circ, \beta = 95.194(12)^\circ, \gamma = 96.614(13)^\circ]$. The evolution of the dielectric permittivity indicates an antiferroelectric behavior of the hydrated compound ($T_C \approx 344 \text{K}$), and a typical behavior of a ferroelectric relaxor below the diffuse phase transition ($T_m = 473 \text{K}$ (1 MHz)) for the anhydrous phase $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3]_2\text{BiCl}_6 \cdot \text{Cl}$.

Keywords: Phenylammonium, Dodecanediammonium, Hexachlorobismuthate, DSC, ATG, X-ray diffraction, Hirshfeld surface, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Dielectric, Antiferroelectric, Ferroelectric relaxor.