HAL open science

Adduits amine boranes pour l'assemblage à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane

Kevin Turani-I-Belloto

To cite this version:

Kevin Turani-I-Belloto. Adduits amine boranes pour l'assemblage à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane. Autre. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONTS077 . tel-03631014

HAL Id: tel-03631014

https://theses.hal.science/tel-03631014v1

Submitted on 5 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED459)

Institut Européen des Membranes UMR 5635 (CNRS, ENSCM, UM)

Adduits amine boranes pour l'assemblage à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane

Présentée par Kevin TURANI-I-BELLOTO
Le 14 décembre 2021

Sous la direction de Umit B. DEMIRCI
Et Johan ALAUZUN

Devant le jury composé de

Corine GERARDIN, Directrice de Recherche, Université de Montpellier	Présidente du jury
Rodica CHIRIAC, Ingénieur de recherche, Université Claude Bernard Lyon 1	Membre du jury
Johan ALAUZUN, Maître de conférences, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse
Eric BESSON, Maître de conférences, Aix-Marseille Université	Rapporteur
Arnaud BRIOUDE, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Umit B. DEMIRCI, Professeur, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

ABSTRACT

Ammonia borane NH_3BH_3 (AB), a remarkable hydrogen storage material carrying 19.6 wt% of hydrogen, owns attractive properties. It (in thermolytic conditions) has been understandably much investigated within the past two decades leading to destabilization strategies in order to decrease the onset dehydrogenation temperature (<100°C). Nanosizing AB is an attractive approach to make it suitable for solid-state hydrogen storage. The destabilization of the borane (i.e. modified thermal stability and reactivity) has been anticipated via changed atomic charges of the NH_3BH_3 molecule, perturbed intermolecular B-$H^{\delta-}$…$H^{\delta+}$-N network and lowered activation energy. The nanoconfinement of AB has then shown new pathway to dehydrogenation properties. With this knowledge, it was demonstrated that different porous structures so called scaffolds can be used to improve dehydrogenation properties of AB, such as silica (ex. SBA-15), MOF (ex. Mg-MOF-74) or polymers (ex. PMMA).

In regards to efficiency, sustainability and disruption, AB has been nanosized without a scaffold. Inspired from the nanosized AB using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant, and obtained via an anti-precipitation method in solution, we used amine borane adducts to produce nanosized AB particles (50 to 200nm). Adducts are the keys for shaping. Different adducts R-NH_2-BH_3 with R a carbonaceous group have been successfully synthesized and characterized. We have produced adducts such as hexadecylamineborane ($C_{16}H_{33}NH_2BH_3$AB) and biphenylamineborane ($C_{12}H_{11}NH_2BH_3$). The self-assembling properties of adducts have allowed nanostructuring of AB in solution; spherical, lamellar and columnar shapes have been observed.

We accordingly synthesized nanoparticles of AB without a scaffold, which opens new perspectives for elaborating from these nanostructured new C-doped B-N-based materials. Recent computational works support that such materials would be an attractive solutions for reversible H_2 storage at ambient conditions. However, there is to our knowledge a lack of experimental evidence yet. The present project aims at confirming the potential of reversible H_2 storage in the field of B-based ceramics.

RÉSUMÉ

L'ammonia borane NH_3BH_3 (AB), un remarquable matériau de stockage de l'hydrogène contenant 19,6 % en poids d'hydrogène, possède des propriétés intéressantes. Il a fait l'objet de nombreuses recherches (dans des conditions thermolytiques), qui ont conduit à des stratégies de déstabilisation visant notamment à réduire la température de début de déshydrogénation (<100°C). La nanostructuration de l'AB est une approche attrayante pour l'adapter au stockage de l'hydrogène à l'état solide, ce qui permet une modification de sa stabilité, c'est-à-dire la modification de sa stabilité thermique et de sa réactivité via le changement des charges atomiques de NH_3BH_3 et la perturbation du réseau intermoléculaire dû à des liaisons dihydrogène $B\text{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}\text{-}N$.

Inspiré par les travaux de notre équipe, synthétisant de l'AB nanométrique utilisant le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme surfactant, et obtenu par une méthode d'antiprécipitation en solution, nous avons utilisé des adduits amine boranes comme surfactants pour produire des particules d'AB nanométriques (50 à 200 nm). Différents adduits $R\text{-}NH_2\text{-}BH_3$ avec R un groupement carboné ont été synthétisés et caractérisés. Nous avons produit une série de 8 adduits alkylamine boranes (dénommés C_xAB ; du butylamine borane ($C_4H_9NH_2BH_3$) au octadécylamine borane ($C_{18}H_{37}NH_2BH_3$), et 5 autres et nouveaux adduits amine borane comme le biphénylamine borane ($C_{12}H_{11}NH_2BH_3$). Les adduits amine boranes ont été synthétisés par réaction acide-base de Lewis et ont été caractérisés d'un point de vue moléculaire, calorimétrie, thermique et cristallographique.

Les propriétés d'auto-assemblage des adduits ont permis la nanostructuration de AB en solution ; des formes sphériques, lamellaires et colonnaires ont été observées. Ceci ouvre de nouvelles perspectives pour l'élaboration, à partir de ces nanostructures, de nouveaux matériaux à base de nitrure de bore dopé au C.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1

Introduction bibliographique

1 Contexte général 4

2 Contexte bibliographique 7

2.1. La chaine de valeur hydrogène 7

2.1.1. Les modes de production 8

2.1.2. Le stockage 11

2.1.3. La conversion énergétique 12

2.2. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène 15

2.2.1. Les sorbants 17

2.2.2. Les hydrures métalliques 18

2.2.3. Les hydrures complexes 19

2.2.4. Les hydrures chimiques 20

2.3. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène : cas de l'ammonia borane 21

2.3.1. A l'état pur 21

2.3.2. Exemple de voie d'amélioration 1 : La solubilisation 25

2.3.3. Exemple de voie d'amélioration 2 : Catalyse à l'état solide 27

2.3.4. Exemple de voie d'amélioration 3 : La modification moléculaire 31

2.3.5. Exemple de voie d'amélioration 4 : Le confinement 34

2.3.6. Exemple de voie d'amélioration 5 : La nanostructuration par auto-assemblage 37

2.4. Vers un réseau BN et un stockage réversible de l'hydrogène 40

2.4.1. Le nitrure de bore pour le stockage de l'hydrogène 40

2.2.2. Calcul *ab initio* : Capacités du BN pour le stockage réversible de l'hydrogène .. 42

3 Conclusion 44

4 Références 47

CHAPITRE 2

Adduits alkylamine borane

1 Introduction aux adduits alkylamine boranes 63

2 Section expérimentale 65

2.1 Réactifs 65

2.2 Procédés de synthèses 65

2.3 Détails des appareillages techniques 68

2.3.1 Analyse d'enthalpie de réaction par calorimétrie Calvet 69

2.3.2 Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 69

2.3.3 Analyse par spectroscopie Raman 69

2.3.4 Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 70

2.3.5 Analyse par calorimétrie différentielle de balayage 70

2.3.6 Analyse thermogravimétrique 71

2.3.7 Analyse par diffractions des rayons X 73

3 Résultats et discussions 74

3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 75

3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie Raman 79

3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 81

3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle de balayage 86

3.5 Analyses thermogravimétriques 90
3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X 94
4 Conclusion 98
5 Références 100

CHAPITRE 3

Nouveaux adduits amine boranes

1 Introduction aux nouveaux adduits amine boranes 113
2 Section expérimentale 115
2.1 Réactifs 115
2.2 Procédés de synthèses 115
2.3 Détails des appareillages techniques 117
2.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage 118
2.3.2 Analyse thermogravimétrique 119
2.3.3 Analyse par diffractions des rayons X 120
3 Résultats et discussions 121
3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 122
3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie RAMAN 126
3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 130
3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage 139
3.5 Analyses thermogravimétriques 144
3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X 153
4 Conclusion 158
5 Références 160

CHAPITRE 4

Nanostructuration par assemblage de l'ammonia borane

1 Introduction à la nanostructuration par assemblage de l'ammonia borane 169

2 Section expérimentale 171

2.1 Réactifs 171

2.2 Procédés de structuration 171

2.3 Détails de l'appareillage technique : microscopie électronique 174

3 Résultats et discussions 176

3.1 Nanostructuration de l'ammonia borane : Cas du $C_{16}AB$ 176

3.2 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les adduits alkylamine boranes 183

3.3 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les nouveaux adduits amine boranes 188

4 Conclusion 193

5 Références 196

CONCLUSION & PERSPECTIVES

199

ANNEXE

209

Chapitre 1

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

Table des figures

Figure 1 : Représentation graphique de la chaine de valeur de l'hydrogène [9] 7

Figure 2 : Représentation graphique d'une Pile à combustible PEM (Proton Exchange Membrane) [25] 14

Figure 3 : Représentation graphique des capacités gravimétriques en stockage de l'hydrogène des matériaux en fonction de leur température de désorption [28] 16

Figure 4 : Analyse thermogravimétrique de l'ammonia borane à l'état brut accompagné du schéma de la perte associé des deux premiers équivalents H_2 (soit 200 °C) 22

Figure 5 : Chemin de décomposition de l'ammonia borane selon Lai et coll. [67] 24

Figure 6 : Chemins de décomposition de l'ammonia borane en solution et à l'état solide selon Al-Kukhun et coll. [70] 26

Figure 7 : Déstabilisation de l'ammonia borane à l'état solide avec du chlorure de cuivre (II) sous chauffage selon Toche et coll. [88] 28

Figure 8 : Formation schématique de la borazine par empilement de l'ammonia borane sur le réseau hexagonal BN selon Demirci [55] 30

Figure 9 : Proposition de mécanisme de décomposition thermique de l'amidoborane de sodium selon Fijalkowski et coll. [111] 32

Figure 10 : Représentation schématique de l'infiltration de l'ammonia borane dans la mésoporosité de la silice SBA-15 selon Turani-I-Belloto et coll. [126] 34

Figure 11 : Images MEB de l'ammonia borane nanostructuré par Song et coll. [146] 38

Figure 12 : Images MEB de l'ammonia borane nanostructuré par Valéro et coll. [147] 39

Table des tableaux

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques des technologies de pile à combustible existantes [26] 15

Tableau 2 : Résumé de quelques études portant sur la synthèse de BN pour le stockage de l'hydrogène 41

Table des matières

1. Contexte général 4
2. Contexte bibliographique 7
2.1. La chaine de valeur hydrogène 7
2.1.1. Les modes de production 8
2.1.2. Le stockage 11
2.1.3. La conversion énergétique 12
2.2. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène 15
2.2.1. Les sorbants 17
2.2.2. Les hydrures métalliques 18
2.2.3. Les hydrures complexes 18
2.2.4. Les hydrures chimiques 19
2.3. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène : cas de l'ammonia borane 20
2.3.1. A l'état pur 20
2.3.2. Exemple de voie d'amélioration 1 : La solubilisation 25
2.3.3. Exemple de voie d'amélioration 2 : Catalyse à l'état solide 27
2.3.4. Exemple de voie d'amélioration 3 : La modification moléculaire 31
2.3.5. Exemple de voie d'amélioration 4 : Le confinement 34
2.3.6. Exemple de voie d'amélioration 5 : La nanostructuration par auto-assemblage 37
2.4. Vers un réseau BN et un stockage réversible de l'hydrogène 40
2.4.1. Le nitrure de bore pour le stockage de l'hydrogène 40
2.2.2. Calcul *ab initio* : Capacités du BN pour le stockage réversible de l'hydrogène .. 42
3. Conclusion 44
4. Références 47

1. Contexte général

L'avenir énergétique se situe dans un mix d'alternatives comprenant des ressources durables et fossiles, et qui permettra de faire face sur le long terme, à la fois aux problématiques environnementales, de durabilité et de quantité. Différents systèmes de production d'énergies durables seront alors combinés pour répondre à une consommation spécifique à chacun des endroits de la planète avec : les éoliennes terrestres et maritimes ; les panneaux solaires individuels ou en centrale ; la géothermie ; les barrages hydrauliques ou bien même avec l'énergie marémotrice. Une autre ressource aujourd'hui bien connue peut faire partie de ces alternatives actuelles, l'hydrogène moléculaire en tant que vecteur d'énergie.

Qu'en est-il du contexte économique et politique autour de l'hydrogène ?

Dès la fin des années 1980, la Commission européenne s'intéresse à l'hydrogène et débute ses programmes de financement des projets R&D avec en particulier le premier programme d'envergure EQHHPP (Euro-Quebec Hydro Hydrogen Pilot Project).[1] L'objectif est d'étudier les différentes possibilités de valorisation de l'hydrogène sur le territoire européen tout en fixant pour objectif une production d'hydrogène par électrolyse grâce aux excédents d'électricité produits par l'hydroélectricité québécoise. D'autres projets R&D européens ont inscrit l'hydrogène dans leurs programmes notamment dans les Programmes Cadre de Recherche et Développement ou aussi appelé Framework Programme (PCRD ou FP). Mais c'est seulement à partir des années 2000 que l'Europe a vraiment incité à l'utilisation de l'hydrogène, une communication impulsée par Romano Prodi, conseillé par l'économiste américain Jeremy Rifkin auteur de l'ouvrage « l'économie de l'hydrogène » publié en 2002.[2] En effet, le président de la Commission européenne est réellement convaincu que l'hydrogène est une alternative au pétrole, car l'hydrogène propose une alternative économique durable et profitable, mais qui nécessite des changements structurels profonds. C'est ainsi que la Commission européenne a injecté plusieurs milliards d'euros dans la recherche académique et privée européenne notamment à travers le PCRD (ou FP) puis spécifiquement via le FCH-JTI (Fuel Cell and Hydrogen Joint Initiative) crée en 2008. Les programmes de financement européens

notamment académiques sont nombreux et se sont diversifiés depuis lors (FP6, FP7, H2020, Horizon Europe), mais les ambitions économiques et politiques en sont aujourd'hui à leur point culminant. En effet, le 8 octobre 2020 une ambitieuse loi climat a été votée visant la neutralité carbone du continent pour 2050. L'hydrogène est un atout clé et indispensable pour la réussite du futur de l'Europe, c'est en tout cas ce qu'avance le texte de communication de la Commission européenne intitulé « Stratégie hydrogène pour une Europe climatiquement neutre » (présenté le 8 juillet 2020).[3]

Soutenu par un virage mondial des régulateurs (politiques publiques), des investisseurs et des consommateurs vers la décarbonisation, l'hydrogène suscite un intérêt et des investissements sans précédent. Au début de l'année 2021, plus de 30 pays ont publié des feuilles de route pour l'hydrogène, l'industrie a annoncé plus de 200 projets « hydrogène », des plans d'investissement ambitieux, et les gouvernements du monde entier ont engagé plus de 70 milliards de dollars US de fonds publics.[4] Cet élan existe tout au long de la chaîne de valeur et accélère les réductions de coûts pour la production, le transport, la distribution, la vente au détail et les applications finales de l'hydrogène.

Plus de 200 catégories de projets « hydrogène » existent aujourd'hui dans toute la chaîne de valeur, 85 % des projets mondiaux ayant leur origine en Europe, en Asie et en Australie, et l'activité s'accélérant également dans le continent américain, au Moyen-Orient et en Afrique du Nord.[5] Si tous les projets se concrétisent, les investissements totaux dans l'hydrogène dépasseront 300 milliards de dollars US d'ici à 2030, soit l'équivalent de 1,4 % du financement mondial de l'énergie. Cependant, seuls 80 milliards de dollars US de ces investissements peuvent actuellement être considérés comme « matures », ce qui signifie que l'investissement est soit en phase de planification, soit a passé une décision finale d'investissement (FID), soit est associé à un projet en cours de construction, déjà mis en service ou opérationnel.[5]

75 pays représentant plus de la moitié du PIB mondial ont des ambitions de zéro carbone et plus de 30 ont des stratégies spécifiques à l'hydrogène.[6] Les gouvernements ont déjà promis plus de 70 milliards de dollars et ont inclus de nouveaux objectifs de capacité et une réglementation sectorielle pour soutenir ces initiatives en faveur de l'hydrogène. Par exemple,

l'UE a annoncé un objectif de capacité d'électrolyse de 40 gigawatts (GW) pour 2030 (contre moins de 0,1 GW aujourd'hui) et plus de 20 pays ont annoncé des interdictions de vente de véhicules à moteur à combustion interne (MCI) avant 2035.[6] Aux États-Unis, où les normes fédérales en matière d'émissions pour les nouveaux véhicules ont pris du retard par rapport à celles de l'UE, des initiatives au niveau de l'État de Californie et de 15 autres États ont fixé des objectifs ambitieux visant à faire passer non seulement les voitures particulières, mais aussi les camions au statut de véhicules à émissions nulles d'ici 2035.[7] En Chine, le programme de soutien aux piles à combustible 2021-24 prévoit de consacrer l'équivalent de 5 milliards de dollars au déploiement des véhicules à pile à combustible, en mettant l'accent sur le développement de la chaîne d'approvisionnement locale.[8]

La mise à l'échelle des technologies « hydrogène » existantes permettra d'obtenir des solutions compétitives à faible émission de carbone dans un large éventail d'applications d'ici à 2030 et pourrait même offrir des alternatives compétitives à faible émission de carbone aux carburants classiques dans certains segments. Cependant, pour atteindre cette échelle, il est nécessaire d'investir, d'aligner les politiques et de créer une demande.

Les prochaines années seront décisives pour le développement de l'écosystème de l'hydrogène, pour la réalisation de la transition énergétique et pour atteindre l'objectif de décarbonisation. Mais il reste encore beaucoup à faire et à découvrir, notamment par le levier de la recherche académique.

2. Contexte bibliographique

2.1. La chaine de valeur hydrogène

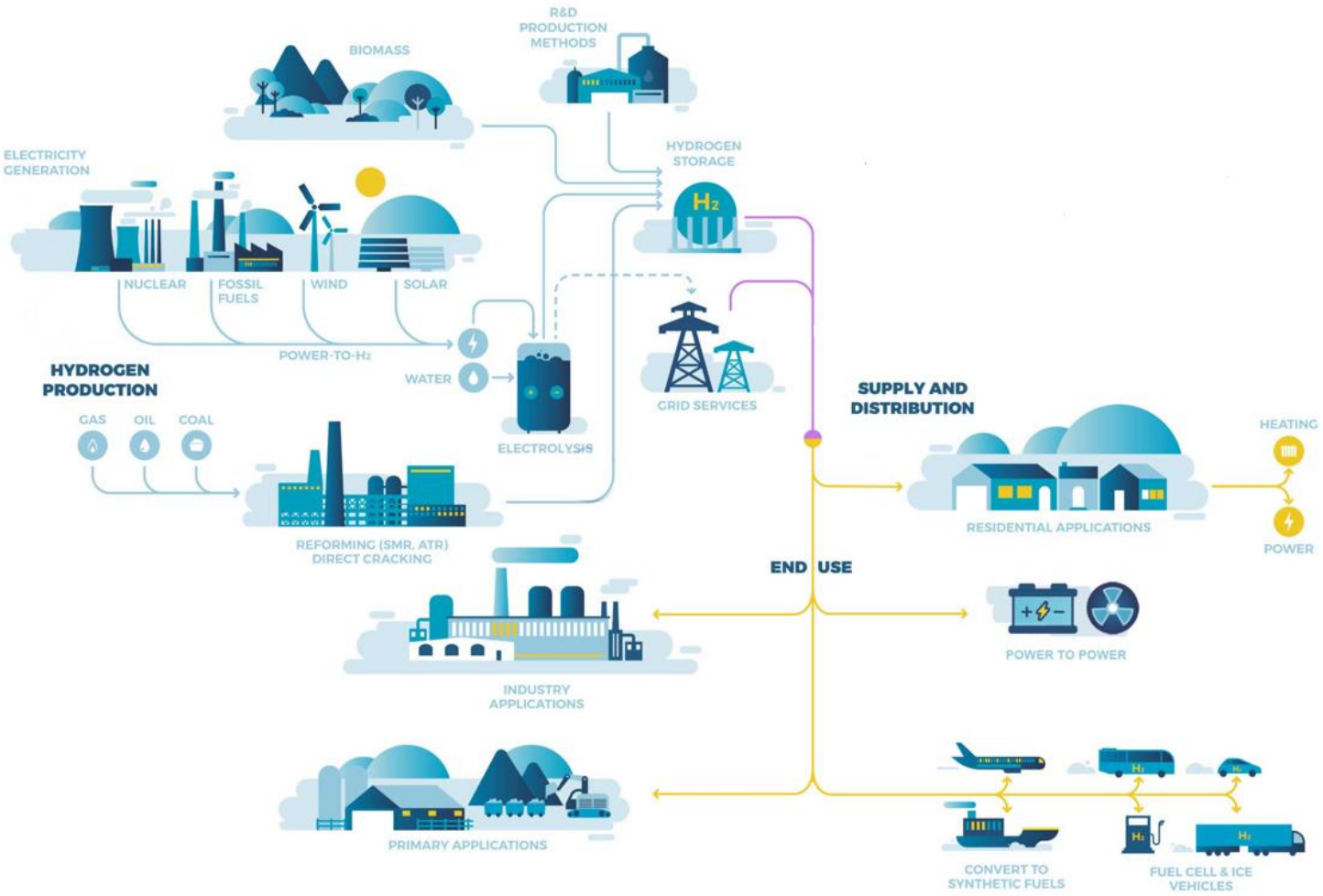


Figure 1 : Représentation graphique de la chaine de valeur de l'hydrogène [9]

L'hydrogène atomique (H) est l'élément le plus abondant de l'univers : 75 % en masse et plus de 90 % en nombre d'atomes. On en trouve essentiellement au cœur des étoiles et dans les atmosphères des planètes géantes gazeuses. Sur Terre, l'hydrogène entre notamment dans la composition de l'eau (H_2O) et dans celle de la matière vivante (10 % de la masse d'un corps humain est constituée d'hydrogène). Une abondance qui pourrait constituer un avantage de taille dans la course à une énergie durable. Rappelons par ailleurs que l'hydrogène moléculaire

(H_2) n'est pas à proprement parler une source d'énergie, mais plutôt un vecteur d'énergie, tout comme l'électricité. Il sert à transporter de l'énergie produite par une source primaire (pétrole, uranium) jusqu'aux usagers. Adopter l'hydrogène moléculaire H_2 comme vecteur d'énergie demande de le produire, ou peut être à l'avenir de le capter, de le stocker puis de le distribuer et enfin d'assurer la sécurité de son utilisation (**Figure 1**). Cela implique une importante mise en œuvre s'appuyant à la fois sur des technologies avancées et sur de gros investissements, le tout dans un contexte de volonté politique affirmée.

2.1.1. Les modes de production

La production annuelle mondiale actuelle d'H_2 est voisine de 75 millions de tonnes, les technologies évoluant au fil des années. En 2018, la répartition de cette production provient : à 80 % du gaz naturel, à 18 % de la gazéification du charbon et à moins de 2 % de l'eau par électrolyse.[10] L'hydrogène issu du charbon est uniquement le fait de la Chine et est récente (depuis 2010).[11] Le principe est simple : du charbon de bois est brûlé dans un réacteur à très haute température (entre 1200 et 1500 °C) et les gaz libérés se reforment pour donner du H_2 et du monoxyde de carbone (CO). Nous parlons alors de thermochimie. Il y a une quinzaine d'années, la production mondiale à partir de charbon était négligeable, car la centaine d'unités de gazéification du charbon de l'époque, visait essentiellement la production de gaz de synthèse (CO + H_2) pour la production d'électricité. Le gaz naturel assurait alors 97 % de la production d'hydrogène H_2.

La méthode de production de l'hydrogène H_2 la plus généralisée de nos jours est donc le vaporeformage. Le vaporeformage est endothermique par réaction avec l'eau. Cette méthode permet non seulement de récupérer l'hydrogène de l'hydrocarbure (C_nH_{2n+2}, principalement CH_4), mais aussi celui de l'eau (Eq. 1). Nous aboutissons ainsi à un gaz de synthèse riche en H_2. De plus, il est possible d'encore augmenter la quantité d'hydrogène H_2 via la réaction complémentaire du gaz à l'eau (Eq. 2). L'hydrogène H_2 pur est obtenu ensuite par séparation d'avec le CO_2 par un procédé membranaire, l'adsorption modulée en pression (communément appelé Pressure Swing Adsorption / PSA), s'est imposé depuis la fin des années 1970.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3\ H_2 + CO \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (2)$$

Une méthode plus prometteuse existe, l'électrolyse de l'eau. En fort développement elle représente en 2018 environ 2 % de la capacité totale de production de l'hydrogène H_2.[10] Cette dernière n'est utilisée que si l'électricité est soit fatale (ou aussi appelé énergie de récupération comme dans le cas des énergies renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque), soit bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène H_2 produit est requise. Actuellement, le recours croissant aux sources renouvelables participe au développement de l'électrolyse, procédé bien adapté à la valorisation de ces énergies nouvelles.

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :

$$H_2O \rightarrow H_2 + ½\ O_2 \quad (3)$$

Cette réaction (Eq. 3) possède une enthalpie de dissociation de $\Delta_r H° = 285{,}8\ kJ.mol^{-1}$. L'enthalpie étant positive, elle nécessite un apport d'énergie (électrique) dépendant essentiellement de l'enthalpie libre correspondante ($\Delta_r G° = 237{,}1\ kJ.mol^{-1}$). Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 25 °C avec un rendement thermodynamique idéal de plus de 80 % (η° thermodynamique= ΔG° décomposition/ΔH° décomposition = 237,1/285,8 = 83 %).

La biomasse, la masse totale des organismes vivants, regroupe une infinité de composés dont le carbone et l'hydrogène en sont les éléments de base, et en cela, fait de la biomasse une source d'énergie. La biomasse regroupe aussi les divers déchets biologiques de l'exploitation humaine sur terre. Ils sont produits par l'agriculture, l'agroalimentaire ou bien même par les déchets urbains. Ces déchets biologiques, via le processus de méthanisation, sont une source en biométhane (CH_4). Ce biométhane, via le vaporéformage, devient alors une source en hydrogène H_2. Bien que le potentiel soit important, la production d'hydrogène H_2 à partir de la biomasse commence seulement à être exploitée.

Jusqu'à ce jour, l'hydrogène à l'état moléculaire, H_2, était considéré comme n'existant pas dans la nature si ce n'était qu'à l'état de quelques traces. Or il n'en serait peut-être rien, car dans certaines régions du globe existent des émanations d'hydrogène H_2 naturel.[12] Cette découverte a eu pour prolongement immédiat le développement de deux unités pilotes de captage de ces émanations en vue d'expérimenter et de mettre au point leur exploitation. L'une est au Kansas, aux États-Unis, l'autre est au Mali au sud de Bamako.[13] En Espagne, près de Saragosse, de l'hydrogène H_2 a aussi été découvert dans la croûte terrestre lors de forage profond pour l'exploitation pétrolière et gazière.[12] L'intérêt pour cet hydrogène H_2 naturel est renforcé par le fait que des relevés par satellites semblent montrer qu'il existerait de tels gisements en de nombreux points du globe avec une répartition sur tous les continents. Le vecteur d'énergie hydrogène H_2 pourrait alors devenir une énergie naturelle, voire une énergie renouvelable s'il est prouvé que le processus de sa formation dans le manteau terrestre, ou plus en profondeur, est continu, c'est-à-dire que cet hydrogène H_2 n'est pas en quantité limitée préexistante.

D'autres sources de production d'hydrogène H_2 existent : l'oxydation partielle d'hydrocarbures (C_nH_{2n+2}), la dissociation thermochimique de l'eau, la photoélectrolyse de l'eau ou bien même une production par des organismes photosynthétiques. Mais elles ne seront pas détaillées ici, ces technologies ne présentent pas les capacités de rendement et de coût adaptés à la demande mondiale.

Pour définir l'origine de la production d'hydrogène H_2, un système de couleur a été mis en place par l'IRENA (agence internationale des énergies renouvelables).[14] L'hydrogène produit à partir des énergies fossiles avec une forte émission de gaz à effet de serre (CO_2), il s'est vu attribuer la couleur **GRISE**. Pour le « décarboner », une possibilité consiste à capter le dioxyde de carbone émis lors du vaporeformage. Ce CO_2 peut alors être utilisé comme matière première dans certaines industries (pour la production de mousses en polyuréthane par exemple). Mais la solution la plus fréquemment envisagée est celle du stockage géologique, dans d'anciennes poches de gaz ou de pétrole vides, par une technique appelée CSC (ou en anglais CCS pour Carbon Capture and Storage). L'hydrogène H_2 ainsi décarboné devient **BLEU**. Seuls quelques projets pilotes ont été lancés dans le monde. L'hydrogène H_2, souvent présenté

comme une solution d'avenir se doit d'avoir une production vertueuse par un haut rendement et un impact négligeable sur l'environnement. L'électrolyse de l'eau semble alors être la voie la plus prometteuse. Si le méthane utilisé pour la production de l'hydrogène H_2 est issu de la biomasse, l'hydrogène H_2, plus propre que le gris, sera **TURQUOISE**. Si l'électricité utilisée est exclusivement d'origine renouvelable (produite par exemple par des installations solaires, éoliennes ou hydroélectriques), cet hydrogène H_2 sera donc propre et qualifié de **VERT**. Si l'hydrogène est produit par une proportion importante d'électricité d'origine nucléaire (à faibles émissions de CO_2), il se verra attribuer la couleur **JAUNE**. Cependant, la Commission européenne se veut pragmatique ; selon la révision du marché carbone effectué en juin 2021, l'hydrogène H_2 sera désormais soit « propre » (anciennement vert) soit « bas-carbone » (anciennement bleu et jaune) rendant ces appellations de couleur déjà caduques sur le continent européen.

2.1.2. Le stockage

La disponibilité de l'hydrogène H_2 c'est-à-dire la mise en œuvre de la chaîne de logistique « production distribution » est au cœur de l'actuel déploiement de ce vecteur énergétique. Pour distribuer l'hydrogène H_2, gazeux, comme vecteur énergétique, l'idée de se reporter au modèle de la distribution du gaz naturel est logique. L'hydrogène H_2 possède des caractéristiques physiques tout à fait exceptionnelles ; une densité énergétique par masse de 143 MJ/kg qui est la plus élevée des carburants utilisés communément (trois fois plus grande que celle de l'essence), mais possède une densité énergétique par volume de 0,0108 MJ/L qui est le plus faible des carburants communs (plus de 3000 fois plus petite que celle de l'essence). Ces caractéristiques physiques deviennent alors des inconvénients pour une application mobile.

Dans une idée de distribution comme celle du gaz naturel, la compression et la liquéfaction sont alors des voies logiques qui pourraient résoudre le problème de la taille restreinte du réservoir. Cependant, il faut tenir compte que l'hydrogène H_2 possède une forte diffusion dans l'air et à travers tous types de matériaux, peu de matériaux peuvent donc le contenir.

Simultanément l'hydrogène H_2, gazeux, est très dangereux à manipuler, son énergie minimale d'inflammation est de 20 µJ (80 µJ pour l'essence). Il est indispensable d'avoir un compartiment compact, solide et fiable pour éviter tous types de problèmes comme une explosion après un impact violent sur ce type de système en imaginant le cas d'un accident de voiture.

Du fait de sa très faible densité et de la très basse température de sa liquéfaction (-253 °C), le stockage de l'hydrogène H_2 est techniquement plus difficile, et plus coûteux, que celui des autres gaz. L'état liquide s'impose généralement pour des besoins en tonnes, voire en dizaines de tonnes (applications spatiales, stockages, transports, etc.). Le stockage à l'état gazeux sous pression est plutôt adapté aux quantités ne dépassant pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes, mais la pression de ces réservoirs monte jusqu'à 700 bar. C'est le cas, en particulier, pour les véhicules légers à pile à combustible devant avoir une autonomie de 600 à 700 km. C'est ce que nous appelons le stockage physique de l'hydrogène H_2. En parallèle, des méthodes alternatives et nouvelles ont été étudiées. Elles sont principalement liées à l'émergence de nouvelles connaissances et à la compréhension fondamentale des matériaux.[15] Il est alors possible de stocker de l'hydrogène dans des sorbants, des hydrures métalliques, des hydrures complexes ou bien même par voie chimique (via des molécules). Ces nouvelles voies de stockage sont présentées dans la partie 2.2 de ce chapitre. Et, c'est dans ce contexte que cette thèse s'inscrit, avec pour objectif de développer de nouveaux matériaux pour le stockage réversible de l'hydrogène.

2.1.3. La conversion énergétique

L'utilisation de l'hydrogène H_2 comme combustible dans un moteur thermique a pu, un temps, apparaitre comme une solution intéressante. Toutefois, cette utilisation se heurte à plusieurs difficultés. La première est la nécessité de développer une technologie spécifique (injection haute pression d'hydrogène H_2, suralimentation), qui soit adaptée à l'usage de ce nouveau combustible qu'est l'hydrogène H_2, ce qui reste très coûteux pour aboutir à un moteur commercialisable. La deuxième difficulté est celle de la performance environnementale intéressante (absence de CO_2), mais limitée (émissions de NO_x), et qui donc nécessite d'ajouter

un système de dépollution. Cependant, pour les applications aérospatiales, l'hydrogène H_2 présente l'avantage d'être le combustible le plus énergétique donc capable de fournir les poussées les plus importantes. Mais cela n'est possible qu'au prix d'une technologie cryostatique délicate, car pour alimenter les moteurs des fusées en quantité suffisante, l'hydrogène H_2 doit être à l'état liquide comme doit l'être l'oxygène avec lequel il entre en réaction de combustion. L'hydrogène H_2 liquide présente ici un intérêt du fait qu'il réduit, pour une autonomie équivalente, la masse de carburant embarqué d'un facteur 2,8. De plus, il permet un transport « propre » si cet hydrogène H_2 est produit sans empreinte carbone. Enfin, naturellement, la plus grande difficulté du développement de la combustion de l'hydrogène H_2 est la concurrence croissante des développements technologiques encourageants de la pile à combustible.

La réaction d'oxydoréduction dont le bilan est donné en suivant (Eq. 4) et présente la possibilité de récupérer une quantité d'énergie conséquente. En effet pour des conditions standards donc pour une pression partielle de 1 bar à 293 °C, la variation de l'enthalpie libre correspondante est de $\Delta_r G° = -237{,}1$ kJ.mol^{-1}. Plus précisément, la pile à combustible couple l'oxydation de l'hydrogène H_2 à l'anode (Eq. 5) à la réduction de l'oxygène à la cathode (Eq. 6). L'enthalpie de formation de l'eau de cette réaction d'oxydoréduction est de $\Delta_r H° = -285{,}8$ kJ.mol^{-1}.

$$2\,H^+ + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \qquad (4)$$

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad (5)$$

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad (6)$$

La capacité thermodynamique de ce système montre que la réaction est exergonique et donc qu'elle se fait spontanément. De plus, l'énergie potentiellement récupérable en électricité est importante ($\Delta E° = 1{,}23$ V (F.é.m)) sans grande perte sous forme de chaleur.

Un avantage non négligeable de ce système de production d'énergie est que le produit de la réaction, l'eau, est *a priori* sans conséquences négatives sur l'environnement. Un autre avantage certain est le rendement thermodynamique idéal de 83 % (η° thermodynamique=

ΔG° réaction/ΔH° réaction = -237,1/-285,8 = 83 %). Pour récupérer cette énergie, après avoir stocké le combustible H_2, le gaz est converti en eau suite à la réaction décrite précédemment (Eq. 4). L'énergie de cette réaction est alors récupérée grâce à un système dit de pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane). Cette pile permet le transport des ions H^+ pour sa recombinaison avec l'eau tout en récupérant les électrons libérés par la réaction et ceci fonctionnant dans une gamme de température de 25 à 90 °C avec une puissance moyenne de 1 à 250 kW. D'autres types de piles à combustible existent. Elles sont résumées dans le **Tableau 1**. L'explication de ces technologies ne sera pas détaillée dans cette thèse, mais les applications sont concrètes et sont déployées dans des applications mobiles comme le transport (avion[16], bateau[17], bus[18], camion[19], voiture[20], vélo[21], moto[22]) ou bien même pour de la production d'électricité stationnaire (centrale[23], groupe électrogène[24]).

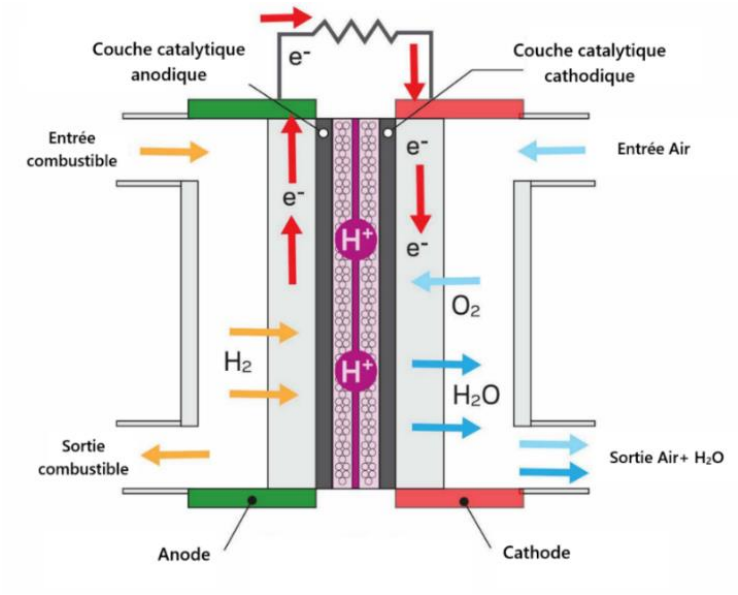


Figure 2 : Représentation graphique d'une Pile à combustible PEM (Proton Exchange Membrane) [25]

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques des technologies de pile à combustible existantes [26]

Pile à combustible (à)	Température de fonctionnement (°C)	Electrolyte	Rendement électrique (%)	Puissance moyenne
Membrane échangeuse de proton	40-90	Polymérique (ex. : nafion)	40-60	1-250 kW
Alcaline	40-250	Hydroxyde de potassium (KOH)	60-70	10-1000 kW
Acide phosphorique	150-220	Acide phosphorique (H_3PO_4)	36-42	400
Carbonate fondu	600-700	Carbonate fondu (ex. : Na_2CO_3)	40-50	300 kW-3 MW
Oxyde solide	600-1000	Oxyde solide (ex. : ZrO_2/Y_20_3)	50-60	1 kW-2 MW

2.2. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène

L'économie de l'hydrogène et sa chaîne de valeur se doivent d'être vertueux, pour cela les efforts vont de l'amélioration de la production durable d'hydrogène H_2 (ex. électrolyse de l'eau avec de l'électricité renouvelable) à l'amélioration des performances des piles à combustible (ex. : température de fonctionnement, rendement thermodynamique) via le stockage de ce gaz (capacité de stockage et température de fonctionnement). Dans le projet ANR REVERSIBLE dans lequel s'inscrit cette thèse nous nous concentrons sur la problématique du stockage de l'hydrogène moléculaire.

Pour résoudre le problème du stockage de l'hydrogène, plusieurs méthodes classiques ont été envisagées par les acteurs du développement de l'hydrogène. Une approche simpliste consiste à considérer la loi des gaz parfaits : de grandes quantités d'hydrogène moléculaire H_2 peuvent être stockées dans de petits volumes soit en augmentant la pression (jusqu'à 700-1000 bar), soit en diminuant la température (H_2 cryogénique/liquide à -253 °C). Bien que ces techniques

sont les plus présentes dans la logistique de l'hydrogène mondial, elles présentent des inconvénients de coût énergétique trop élevé. Les quantités d'énergies nécessaires à la mise en pression ou à la mise à l'état liquide de l'hydrogène H_2 rendent ces technologies difficilement viables financièrement et énergétiquement. La recherche académique et privée s'est penchée sur de nouvelles alternatives pouvant répondre aux questions de performances (augmentation de la capacité de stockage de l'hydrogène, température de fonctionnement), de sécurité (nouveaux revêtements) ou bien de durabilité (faible coût de production et faible impact environnemental). Ces nouvelles alternatives de stockage de l'hydrogène se déclinent en quatre familles (les sorbants, les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les hydrures chimiques). Ces familles sont présentées dans les parties 2.2.1 à 2.2.4.

La **Figure 3** représente les différentes familles de stockage. Cette figure met en évidence (pour quelques-unes des solutions de chaque famille) la capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène en fonction de leur température de sorption. Ce rapport[27] édité en 2020 a été fait par le département américain de l'énergie (DOE) et qui inclut ses objectifs qui sont globaux et

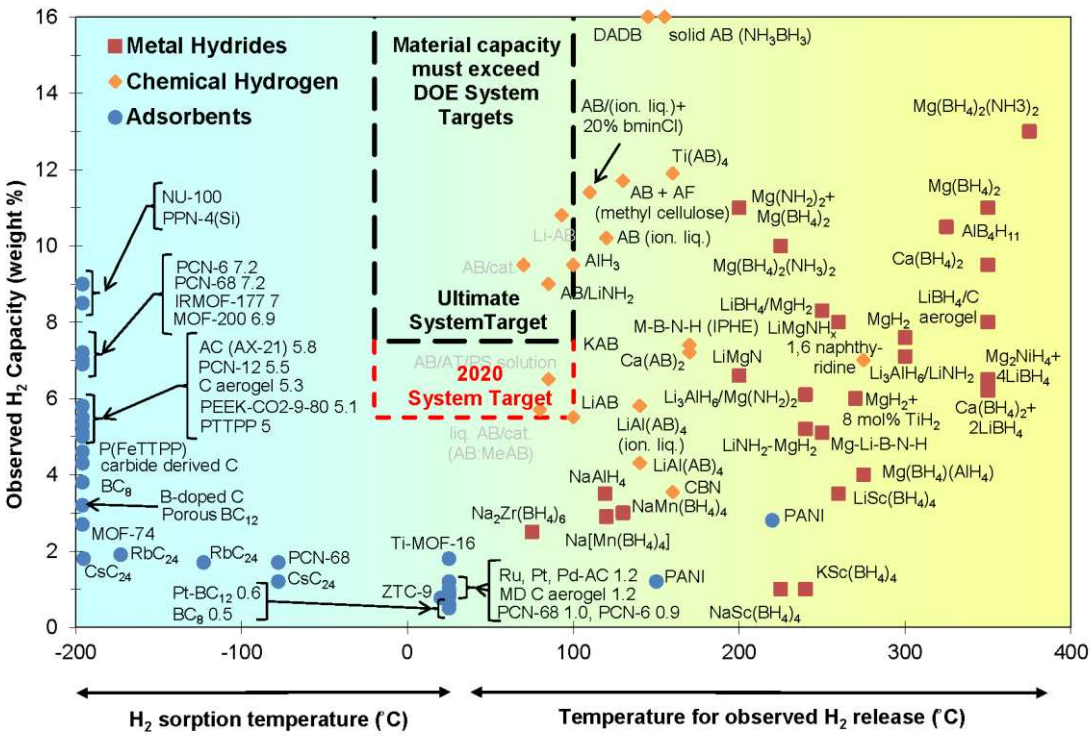


Figure 3 : Représentation graphique des capacités gravimétriques en stockage de l'hydrogène des matériaux en fonction de leur température de désorption [28]

toujours actuels : une forte capacité gravimétrique (>5 %) pour des températures de désorptions ambiantes (-20 à +100 °C). À noter, dans ce rapport, les hydrures complexes sont représentés dans la famille des hydrures métalliques, mais nous en ferons ici la différenciation.

2.2.1. Les sorbants

Les sorbants sont des matériaux capables de stocker l'hydrogène moléculaire H_2 par adsorption. L'hydrogène H_2 est alors stocké par de faibles interactions, mais l'adsorption nécessite de faibles températures et de fortes pressions. Parmi les sorbants, nous avons les zéolites. Les zéolites ont une structure poreuse avec différents types de squelettes (charpentes) en fonction des unités de construction tétraédriques.[29] Par exemple, pour la zéolite Na-X, la capacité gravimétrique de stockage de l'hydrogène est de 1,79 %m, à -196 °C et 15 bar.[30] Il existe également des matériaux carbonés qui sont des matériaux synthétiques à la structure unique, appelés carbones zéolitiques (ZTC). Les premières tentatives de préparation d'un tel matériau carboné à grande surface, sans processus d'activation, ont été entreprises il y a plus de 20 ans.[31] Dans le cas des sorbants, Maskia et Mokaya ont démontré l'existence d'un ZTC 13X permettant un stockage de l'hydrogène de 7,3 %m à -196 °C et 20 bar.[32] Les polymères de coordination poreux hybrides (dénommés communément MOF de l'anglais Metal Organic Framework) sont également de bons sorbants. Par rapport à d'autres matériaux poreux, les MOF présentent une surface spécifique élevée (>1000 $m^2.g^{-1}$), et la possibilité de faire varier la taille et la nature des structures des MOF.[33,34] Par exemple, le complexe polyédrique $[Cu_4L(H_2O)_4]$ (NOTT-140) présente une absorption totale de H_2 de 6,0 %m à 20 bar et -196 °C.[35] Enfin, une autre famille de sorbants, les charbons actifs (AC), constituent une modification synthétique du carbone qui contient de très petits cristallites de graphite, ainsi que du carbone amorphe. Le diamètre des pores est souvent inférieur à 1 nm et la surface spécifique peut atteindre 3000 $m^2.g^{-1}$.[36] La première étude remonte à 1980, lorsque Carpetis et Peschka ont obtenu une absorption d'hydrogène de 5,2 %m (-208 °C ; 41,5 bar).[37] Les sorbants présentent alors de bonnes capacités gravimétriques en stockage de l'hydrogène, mais les pressions de sorptions sont élevées (> 15 bar) et les températures de sorptions sont trop basses (généralement vers -200 °C). Les coûts énergétiques de ce stockage sont donc conséquents.

2.2.2. Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques sont des systèmes de stockage chimique où l'hydrogène est stocké par un processus d'absorption sur des matériaux à l'état solide. Certains matériaux tels que les métaux, les composés intermétalliques ou les alliages ont la capacité d'absorber l'hydrogène H_2 sous une pression modérée à basse température (voir exemple des valeurs dans les exemples décrits plus bas), formant ainsi des composés solides métal-hydrogène réversibles.[38] La méthode d'absorption de l'hydrogène moléculaire H_2 est également considérée comme une méthode présentant une plus grande sécurité pour les utilisateurs.[39] Malgré les avantages en termes de sécurité et de coût, les systèmes d'hydrures métalliques souffrent de l'inconvénient de la masse pour le stockage de l'hydrogène.[40] Quoi qu'il en soit, il est signalé que ce stockage chimique pourrait offrir un rendement de stockage élevé en raison de la forte liaison de l'hydrogène et des densités de stockage élevées. Nous pouvons prendre comme exemple le MgH_2 avec une capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène de 7,6 %m.[41] La formule chimique des hydrures intermétalliques est $A_mB_nH_x$. Cette nomenclature désigne alors un métal A formant des liaisons ionocovalentes avec l'hydrogène ; le deuxième métal B a une plus faible interaction avec l'hydrogène. Les propriétés des composés intermétalliques sont déterminées par l'interaction entre les atomes d'hydrogène interstitiels et les atomes métalliques et dépendent donc largement de la structure cristalline des composés. Il a été démontré que les alliages de type AB_5, AB_2 et A_2B ont d'excellentes propriétés d'absorption de l'hydrogène.[42] Les propriétés de déshydrogénation de certains des hydrures intermétalliques sont : $LaNi_5H_6$, 1,37 %m en H, 25 °C, 1 bar [43]; $FeTiH_2$, 1,89 %m en H, -88 °C, 1 bar [43]; Mg_2NiH_4, 3,59 %m en H, -18 °C, 1 bar [44]; $ZrMn_2H_2$, 1,77 %m en H, 166 °C, 1 bar.[45]

2.2.3. Les hydrures complexes

Le principal inconvénient des hydrures métalliques et intermétalliques est leur faible capacité de stockage gravimétrique de l'hydrogène H_2.[46] Les hydrures complexes font parties de la catégorie des hydrures métalliques dans la plupart des classifications, mais ces hydrures sont

composés d'éléments légers tels que le lithium (Li), le sodium (Na) ou le bore (B). Nous faisons ici une différenciation avec les hydrures métalliques, car les hydrures métalliques classiques sont principalement composés d'éléments lourds du tableau périodique des éléments. C'est pour cela que les hydrures complexes ont gagné en importance en tant que matériaux de stockage de l'hydrogène.

Les hydrures complexes sont caractérisés par des complexes d'hydrures assemblés par des liaisons ioniques. Les hydrures complexes sont légers et apparaissent comme des candidats potentiels pour les applications de stockage de l'hydrogène en raison de leurs capacités élevées de stockage de l'hydrogène, de leurs densités élevées de stockage de l'hydrogène, ainsi que de leurs pressions et températures de déshydrogénation proche de l'ambiante.[47] Les hydrures complexes du groupe III, comme les alanates $MAlH_4$ et les borohydrures MBH_4, sont capables de lier quatre atomes d'hydrogène avec un métal alcalin, un composé ionique ou un composé partiellement covalent. Même si les hydrures complexes ont des densités d'énergie élevées, ils sont difficiles à manipuler sans danger et peuvent se décomposer en éléments très stables, ce qui rend difficile la réhydrogénation.[48] De grands défis restent à relever pour améliorer la cinétique, la libération d'hydrogène à basse température et les taux de charge et de décharge rapides pour les applications mobiles.

Parmi tous les hydrures complexes, $NaAlH_4$ semble avoir le potentiel d'être un support de stockage d'hydrogène approprié, mais sa capacité de stockage en hydrogène de 5 %m limite son utilisation.[49] $LiBH_4$ avec une capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène de 18,4 %m est aussi un des exemples courants de ces hydrures complexes.[50] Les propriétés de déshydrogénation de certains de ces hydrures complexes sont par exemple : $LiBH_4$ (+ SiO_2), 13,5 %m en H, désorbant à 100 °C et à 5 bar [51] ou $NaAlH_4$ (+ 1 %mol de Ti), 5,6 %m en H désorbant à 170 °C et à 15,4 bar.[52]

2.2.4. Les hydrures chimiques

Les hydrures chimiques rassemblent eux des molécules bien connues, comme l'eau H_2O, l'ammoniac NH_3, le méthanol CH_3OH ou bien les cycloalcanes C_nH_{2n}. Les hydrures chimiques

sont caractérisés par molécules assemblées par des liaisons covalentes. Les hydrures chimiques peuvent exister à l'état solide ou liquide, et peuvent être chauffés directement, passés dans un réacteur contenant un catalyseur, ou combinés avec de l'eau (c'est-à-dire par hydrolyse) ou d'autres réactifs pour produire de l'hydrogène H_2. Contrairement aux hydrures complexes décrits précédemment qui ont un stockage de l'hydrogène réversible, les hydrures chimiques ont un stockage irréversible de l'hydrogène et sont généralement conçus comme des solutions à usage unique. Parmi les hydrures chimiques nous avons l'ammonia borane NH_3BH_3 (AB) et beaucoup d'autres molécules ($NaNH_2$, $LiAlNH_2$, $Ca(NH_3BH_3)_2$, etc.).[53] L'ammonia borane est considéré comme un matériau à haut potentiel pour le stockage de l'hydrogène en raison de sa capacité gravimétrique élevée en hydrogène de 19,5 %m.[54]

C'est avec l'ammonia borane que nous poursuivons le contexte bibliographique. Afin de trouver le matériau pour le stockage de l'hydrogène adéquat aux enjeux du développement de la chaine de valeur de l'hydrogène, les recherches académiques et privées se sont orientées vers l'utilisation de molécules riches en hydrogène et qui puissent libérer de l'hydrogène H_2 dans des conditions contrôlées. L'ammonia borane avec sa capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène théorique de 19,5 %m représente un haut potentiel. Certains ont cherché à récupérer ces hydrogènes par hydrolyse, mais nous nous pencherons sur les capacités de désorptions de l'hydrogène par thermolyse de l'ammonia borane. Nous verrons alors les opportunités et limitations que nous pose cette thématique ainsi que les perspectives liées au programme de recherche de cette thèse.

2.3. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène : cas de l'ammonia borane

2.3.1. À l'état pur

L'ammonia borane NH_3BH_3 (AB), est un matériau remarquable pour le stockage de l'hydrogène car il peut stocker jusqu'à 19,5 %m. Il possède des propriétés particulières[55] ce qui rend cet hydrure chimique l'un des plus attractifs. L'ammonia borane (en conditions thermolytiques) a été particulièrement étudié ces dernières années pour trouver des stratégies de déstabilisation

afin de diminuer la température de départ de déshydrogénation à une valeur inférieure à 100 °C. Afin de libérer l'hydrogène contenu dans l'ammonia borane, il suffit de le décomposer thermiquement. Tout d'abord, lorsque la molécule subit une montée en température, les atomes d'hydrogène hydridiques $H^{\delta-}$ de la liaison B-H et les atomes d'hydrogène protiques $H^{\delta+}$ de la liaison N-H réagissent entre eux et forment de l'H_2. Cependant, l'ammonia borane se décompose lors de la déshydrogénation : à 100 °C, l'ammonia borane fond, puis entre 100 et 200 °C il se décompose en deux étapes consécutives. Cette décomposition est illustrée dans la **Figure 4**. Des produits gazeux sont alors émis, principalement de l'H_2, de la borazine (BZ) $B_3N_3H_6$, du diborane B_2H_6 ainsi que de l'ammoniac NH_3. Lors de cette étape de décomposition, il se forme un résidu polymérique solide comprenant du polyaminoborane, du polyiminoborane et du polyborazylène. Ces étapes de décompositions sont illustrées dans la **Figure 5**.

L'ammonia borane est souvent comparé à l'éthane H_3C-CH_3 qui lui est isoélectronique, pour souligner les propriétés avantageuses qu'il présente pour le stockage chimique de l'hydrogène à l'état solide. Cependant, l'ammonia borane et l'éthane sont très différents. La faible masse atomique des atomes B et N, l'hétérogénéité atomique, la polarisation de H_3N-BH_3, les caractères hydridiques $H^{\delta-}$ et protiques $H^{\delta+}$ des différents hydrogènes et l'existence de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ conduisent à un matériau cristallin aux conditions ambiantes. Le matériau présente une très faible pression de vapeur (entre 0,07 et 0,12 mTorr à 22 °C), une capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène élevée (19,5 %m), une faible densité (0,78), une capacité volumétrique élevée en hydrogène H_2 subséquente (146 $H_2.L^{-1}$), une bonne stabilité thermique à des températures inférieures à 70 °C (pour les échantillons purs) et une excellente stabilité dans l'eau (ne s'hydrolyse pas sans catalyseurs). De plus, en conditions ambiantes (en température et en pression), l'ammonia borane est stable.

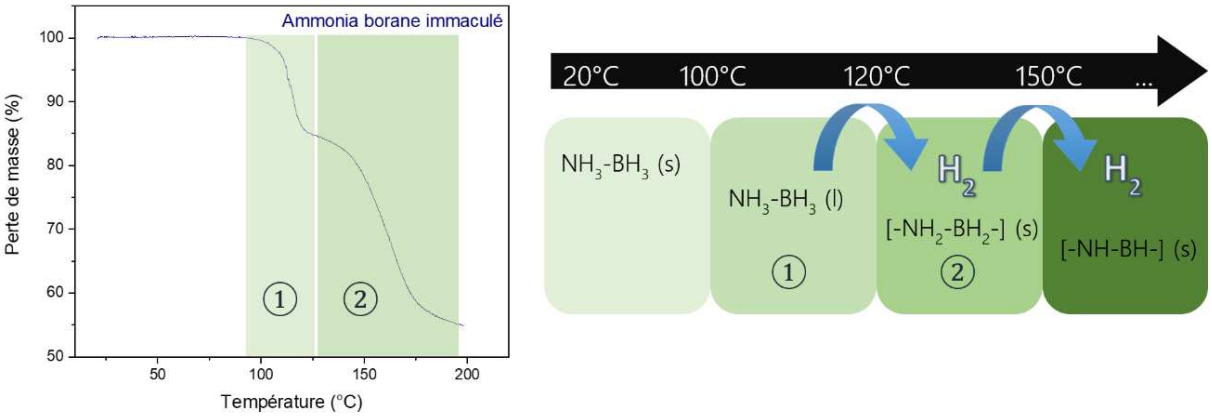


Figure 4 : Analyse thermogravimétrique de l'ammonia borane à l'état brut accompagné du schéma de la perte associé des deux premiers équivalents H_2 (soit 200 °C)

L'ammonia borane présente aussi des propriétés moins avantageuses. L'une d'entre elles, certainement la plus critique, est le stockage irréversible de l'hydrogène en raison de limitations thermodynamiques. La déshydrogénation de l'ammonia borane est exothermique et les résidus de déshydrogénation ne peuvent pas être réhydrogénés sous pression d'H_2 dans des conditions raisonnables (par exemple <200 °C). La seule manière de « fermer » le cycle de l'hydrogène est le recyclage chimique, c'est-à-dire la régénération/synthèse du borane à partir des résidus (polyaminoborane, polyiminoborane et polyborazylène). La viabilité de l'ammonia borane dans le domaine du stockage chimique de l'hydrogène dépend fortement des résidus polymériques formés lors de la thermolyse (polyaminoborane, polyiminoborane et polyborazylène). En fait, les chercheurs ont déjà des solutions innovantes pour « fermer » le cycle de l'hydrogène avec l'ammonia borane. Par exemple, il a été démontré que l'ammonia borane peut être synthétisé efficacement à partir de borates ou de polyborazylène pur.[56–63] Cependant, certains problèmes doivent être résolus, notamment en ce qui concerne les divers résidus polymériques qui se forment lors de la thermolyse. Le polyborazylène est l'un des composants du résidu polymérique solide thermolytique de composition complexe. Sutton et coll. a démontré que le polyborazylène peut être facilement converti en ammonia borane en réaction avec l'hydrazine (N_2H_4) et en présence d'ammoniac (NH_3) comme solvant.[57] Il n'existe

cependant aucune démonstration de la régénération du polyiminoborane et du polyaminoborane, directement en ammonia borane. L'insolubilité de ces polymères dans les solvants organiques en est peut-être une des raisons. Ils sont solubles dans l'eau, mais se décomposent par hydrolyse avec formation de borates.[64] Une des possibilités est de réduire ces sous-produits pour envisager une recyclabilité de l'ammonia borane. Les travaux de Reller et coll. [65] montrent qu'il est possible de transformer le polyamidoborane en polyborazylène. Mais pour cela un superacide est utilisé, à savoir par un système $AlBr_3/HBr/CS_2$ à 80 °C et à 30 bar de pression d'HBr. Pour rappel, un superacide est un acide dont l'acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique pur concentré à 100 %. Il est donc très difficile d'envisager cette méthode à une plus grande échelle. Le polyborazylène, pourrait ensuite être recyclé en ammonia borane avec par exemple la voie de Sutton et coll.[57]

En réalité, l'ammonia borane à l'état pur ne convient pas vraiment au stockage chimique de l'hydrogène à l'état solide. Premièrement, la température de début de décomposition est élevée du point de vue de l'application. Deuxièmement, l'ammonia borane se décompose plus qu'il ne se déshydrogène, notamment lors du dégagement du deuxième équivalent de H_2 à 150 °C ; le thermogramme de la **Figure 4** nous montre une perte de masse de plus de 40 % au lieu des 13 % de perte d'hydrogène correspondant à un processus qui est également décrit dans la **Figure 4** et la **Figure 5**. Ceci est crucial pour éviter la formation et la libération des sous-produits (BZ, $B_3N_3H_6$, B_2H_6 et NH_3). Troisièmement, la cinétique de la déshydrogénation est lente. Quatrièmement, la décomposition entraîne la formation d'un résidu polymère de composition complexe (polyaminoborane, polyiminoborane et polyborazylène), ce qui constitue une difficulté supplémentaire pour le recyclage chimique (**Figure 5**).

Des efforts considérables ont depuis été consacrés à l'amélioration des propriétés de stockage de l'hydrogène de l'ammonia borane, dans le but de résoudre les problèmes susmentionnés. Il est rapporté que tout changement sur les charges des atomes de $H_3N\text{-}BH_3$ modifierait la réactivité de la molécule.[66] Des charges plus positives sur B et donc plus négatives sur N entraîneraient des énergies de liaison plus faibles pour B-H et N-H, les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ perturbés et des molécules d'ammonia borane mobiles. Ces modifications

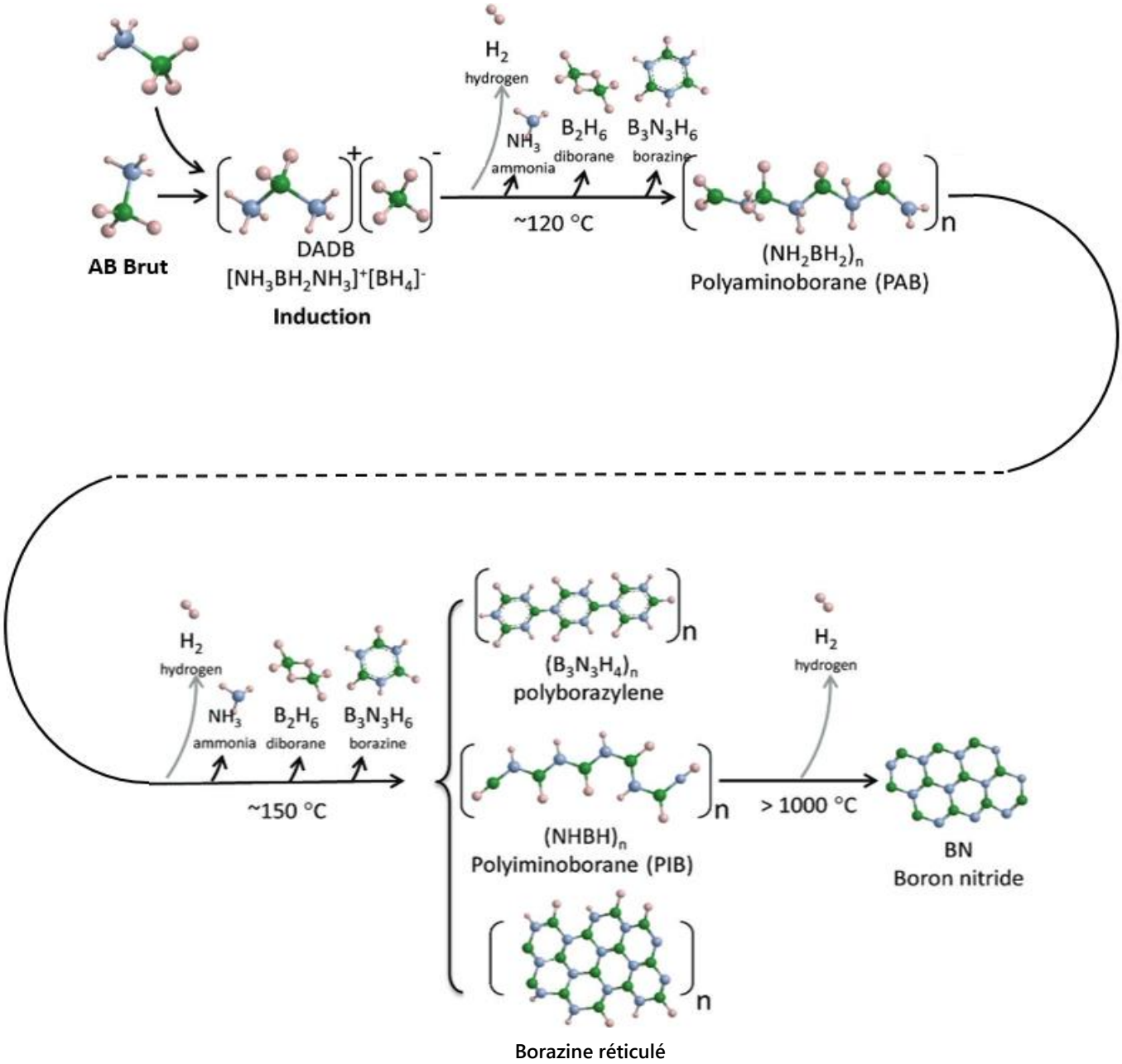


Figure 5 : Chemin de décomposition de l'ammonia borane selon Lai et coll. [67]

induiraient une énergie d'activation plus faible. Plusieurs voies d'amélioration des propriétés de stockage de l'hydrogène de l'ammonia borane ont été étudiées jusqu'à présent : la solubilisation ; la modification moléculaire ; la catalyse à l'état solide ; le confinement et la nano-structuration par auto-assemblage. L'idée est d'obtenir un matériau pour le stockage de l'hydrogène adéquat aux enjeux du développement de la chaine de valeur de l'hydrogène et

l'objectif est d'aller vers la valorisation de la forte capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène de l'ammonia borane dans les conditions ambiantes de désorption évoquées plus tôt (-20 à +100 °C). Les différentes voies d'améliorations sont décrites dans les parties 2.3.2 à 2.3.6, et cela nous mènera vers l'objet précis de ce travail de thèse.

2.3.2. Exemple de voie d'amélioration 1 : La solubilisation

La solubilisation est une stratégie efficace pour perturber les liaisons dihydrogène $B-H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}-N$. L'ammonia borane solubilisé est moins stable qu'à l'état pur ; en effet la solubilisation entraîne une diminution de la barrière énergétique. Solubilisé dans le glyme, le diglyme, le triglyme ou le tétraglyme, l'ammonia borane présente des propriétés de déshydrogénation améliorées. Par exemple, une solution de triglyme de 6 M d'ammonia borane est capable de générer 1 mole de H_2 par mole de $H_3N\text{-}BH_3$ en moins d'une heure à 70 °C, sans période d'induction.[68] La déshydrogénation dans ce cas est cependant un processus complexe. Elle fait intervenir plusieurs sous-produits cycliques comme la borazine, le cyclodiborazane, le B-(cyclodiborazanyl)aminoborohydride $(c\text{-}B_2N_2H_7)NH_2BH_3$, le cyclotriborazane.[68,69] Ces composés sont des intermédiaires de la formation du polyborazylène, comme le montre Al-Kukhun dans schématique de réaction en **Figure 6.**[70] Les liquides ioniques (par exemple le iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le chlorure de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium ou le Tétra-fluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium)[71] sont aussi efficaces que les solvants organiques aprotiques pour déstabiliser l'ammonia borane. Ils sont néanmoins préférables, car ils évitent la formation des sous-produits cycliques susmentionnés[72]. Les liquides ioniques favorisent la formation de polyborazylène réticulé selon la séquence suivante : ammonia borane / diammoniate de diborane / polyaminoborane / polyborazylène.[71] L'effet de déstabilisation des liquides ioniques peut être amélioré en présence d'une base forte non-nucléophile comme le bis(diméthylamino)naphtalène.[73]

La présence d'un catalyseur homogène dans le milieu peut considérablement améliorer la cinétique de déshydrogénation de l'ammonia borane solubilisé. L'un des premiers rapports concerne l'utilisation d'un complexe en tenaille d'iridium ([h3-1,3-$(OPtBu_2)_2C_6H_3$]$Ir(H)_2$) dans une solution de tétrahydrofurane d'ammonia borane à 0,5 M. En conditions ambiantes, le complexe (1,5 %mol) catalyse la libération de 1 mole de H_2 par mole de H_3N-BH_3 en 14 min, avec formation de $[H_2N\text{-}BH_2]_5$ comme résidu insoluble de déshydrogénation.[74] Un autre exemple est le complexe de nickel/carbène N-hétérocyclique. Avec 1 %mol de celui-ci dans une solution à 25 %mol d'ammonia borane dans du diglyme à 60 °C, la déshydrogénation (>2,5 moles de H_2 par mole de H_3N-BH_3 en 150 min) est 20 fois plus rapide que la réaction non catalysée.[75] Une déshydrogénation totale (presque 3 moles de H_2 par mole de H_3N-BH_3) est même possible avec un catalyseur à base de ruthénium à 70 °C.[76] Plusieurs autres catalyseurs à base de métal sont rapportés comme ayant des performances similaires ou meilleures : par exemple le $[Pd(allyl)][BF_4]$ [77], le Fe supporté sur un ligand P-N bidenté[78] et [(2,6-C_6 h $_3(CH_2PtBu_2)_2)Pd(H_2O)]PF_6$.[79]

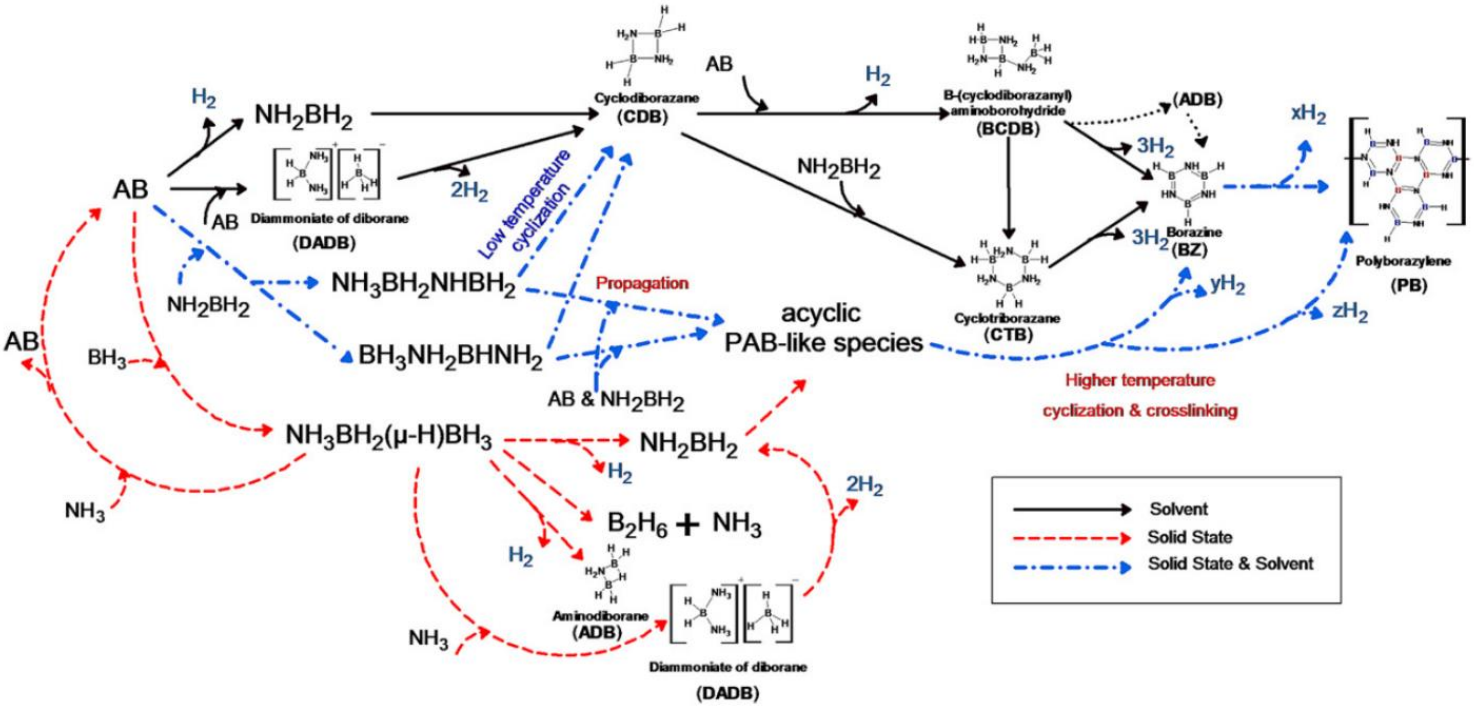


Figure 6 : Chemins de décomposition de l'ammonia borane en solution et à l'état solide selon Al-Kukhun et coll. [70]

La déstabilisation de l'ammonia borane, par solubilisation et la catalyse homogène, présente des avantages. Plus de 2 moles de H_2 par mole de H_3N-BH_3 peuvent être générées avec une cinétique rapide à des températures inférieures à 100 °C. La pureté de H_2 peut être élevée à condition d'utiliser un système de purification (notamment avec des solvants organiques). Toutefois, la solubilisation et la catalyse homogène présente également des inconvénients et des problèmes techniques. Les suivants peuvent être cités à titre d'exemple : l'extraction difficile du catalyseur et/ou du résidu polymérique ; la pression de vapeur du solvant (surtout avec les solvants organiques) ; la stabilité et/ou l'évolution du catalyseur après plusieurs cycles. L'inconvénient le plus critique concerne la faible solubilité de l'ammonia borane dans les solvants aprotiques (en grammes de H_3N-BH_3 pour 100 g de solvant) : 0,75 dans l'éther diéthylique, 0,05 dans le benzène, 0,03 dans le toluène ou 0,5 dans le dioxane. Alors qu'avec le diglyme, la solubilité est de 37,4. Avec le liquide ionique chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, elle est de 54. Dans les conditions d'exploitation, la solution susmentionnée d'ammonia borane à 25 %m dans le diglyme libère >2,5 moles de H_2 par mole de H_3N-BH_3,[75] ce qui équivaut à une capacité gravimétrique de stockage de l'hydrogène effective d'environ 4,1 %m. Mais cette capacité est faible par rapport à la capacité théorique (19,5 %m) de l'ammonia borane à l'état solide.[80]

2.3.3. Exemple de voie d'amélioration 2 : Catalyse à l'état solide

L'ammonia borane est un agent réducteur et peut être déstabilisé par un oxydant à l'état solide. La première tentative a été faite avec un sel métallique, c'est-à-dire l'acide chloroplatinique H_2PtCl_6.[81] Le borane réduit les cations de platine et les nanoparticules de platine formées *in situ* catalysent la réaction de déhydrocouplage. Dans ce travail l'ammonia borane libère 3 %m d'hydrogène, une valeur inférieure de 50 % à la valeur théorique (6,49 %m à 100 °C)[56]. Dans ce travail, la pureté du H_2 et la nature du résidu solide n'ont pas été analysées. Dans une autre étude, un effet catalytique similaire est rapporté avec des micro- et nanostructures à base de nickel ou de fer.[82–85] Des travaux ont également été rapportés avec les chlorures métalliques

suivants, dont : $AlCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, CoF_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $PdCl_2$ et $PtCl_2$.[86–88] Les chlorures alcalino-terreux comme $MgCl_2$ et $CaCl_2$, et le chlorure d'ammonium NH_4Cl sont également des candidats.[89,90]

Il n'y a aucun doute sur les meilleures propriétés de décomposition de l'ammonia borane en présence de chlorures métalliques. Le chlorure de cuivre (II) est l'un des agents catalytiques les plus efficaces. À 60 °C, le mélange $CuCl_2/H_3NBH_3$ est capable de générer 2 moles de H_2 par mole de $H_3N\text{-}BH_3$ en 4 h ; la capacité gravimétrique effective de stockage de l'hydrogène est alors de 8 %m.[86] La déstabilisation par les chlorures métalliques peut toutefois être excessive.

En effet, un mélange comme $CuCl_2/H_3NBH_3$ n'est pas stable dans les conditions ambiantes et évolue avec le temps.[91] Le cuivre métallique offrirait une énergie de liaison faible et adéquate vers l'atome d'hydrogène protiques $H^{\delta+}$ de la fonction H_3N, ce qui entraînerait la formation d'un germe $Cu\cdots NH_2\text{-}BH_2$ (**Figure 7**)[88]. Le germe, un acide de Lewis, favoriserait le déhydrocouplage de l'ammonia borane par interaction entre le groupe BH_2 et la fraction H_3N d'une molécule de $H_3N\text{-}BH_3$ n'ayant pas réagi.[88] L'apport des sels métalliques sur la pureté de l'H_2 libéré est cependant controversé. La déshydrogénation de l'ammonia borane induite par le cuivre permettrait la libération de H_2 pur (sans ammoniac ni borazine).[86] La suppression de la borazine serait également possible pour l'ammonia borane dopé au $MgCl_2$ et au $CaCl_2$, mais le dégagement d'ammoniac NH_3 ne serait pas totalement évité.[90] Selon Chiriac et coll. et Toche et coll., [87,88] les chlorures métalliques ne sont pas assez efficaces pour entraver la

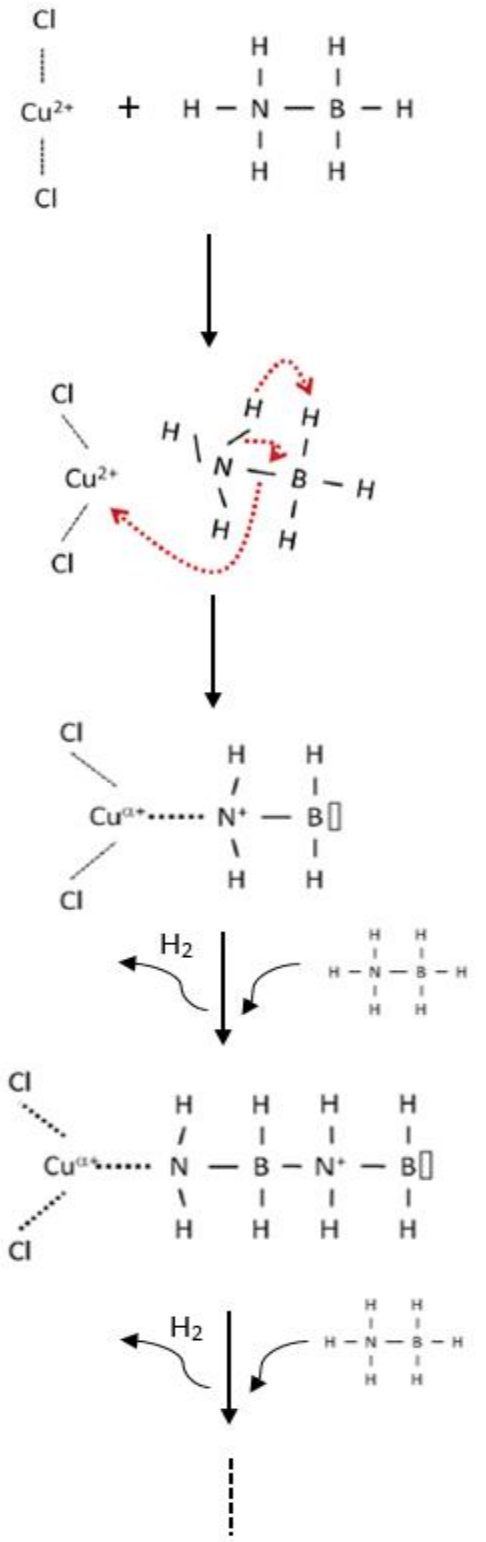


Figure 7 : Déstabilisation de l'ammonia borane à l'état solide avec du chlorure de cuivre (II) sous chauffage selon Toche et coll. [88]

formation et l'évolution de la borazine. Les quantités sont atténuées par rapport à la composition du gaz lors de la thermolyse de l'ammonia borane à l'état brut, mais elles restent trop élevées pour une mise à l'échelle dans des applications technologiques de stockage de l'hydrogène.

Plusieurs autres types d'agents catalytiques peuvent être utilisés. Un premier exemple est le nitrure de bore hexagonal de taille nanométrique. Les mélanges d'ammonia borane et de nitrure de bore broyés par broyeur à bille présentent des propriétés de décomposition légèrement améliorées. La température de début de la déshydrogénation est diminuée de 15 °C pour un échantillon H_3N-BH_3@BN contenant 20 %m de nitrure de bore. Cependant, la quantité de borazine générée est plus élevée avec l'échantillon dopé au nitrure de bore. Cela peut s'expliquer par les interactions avec la structure de surface du nitrure de bore qui agirait comme un modèle de réplication.[92,93] Les molécules d'ammonia borane s'empileraient autour du réseau hexagonal BN pour former de la borazine (**Figure 8**). Un deuxième type d'exemples concerne les agents catalytiques protiques. Un mélange composé de 1 mole de mannitol $C_6H_8(OH)_6$ et de 2 moles de H_3N-BH_3 a une température de déshydrogénation à environ 80 °C et ce mélange ne génère pas de borazine. Cependant, H_2 n'est pas pur en raison du dégagement d'ammoniac.[94] Avec de l'acide borique (par exemple à 20 %m) et à 85 °C, l'ammonia borane est capable de libérer rapidement environ 11 %m de H_2 tout en libérant de la borazine et de l'ammoniac NH_3.[95] La déshydrogénation de l'ammonia borane est facilitée par la réaction entre les hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des groupes O-H du mannitol/acide borique et les hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des groupes BH_3 du borane. Ainsi, des liaisons B-O ainsi que des résidus de type polyborazylène se forment. D'autres exemples d'agents catalytiques sont le nitrure de magnésium (Mg_3N_2)[96], les nanoparticules de silicium[97], l'oxyde de titane (TiO_2)[98], la laine de quartz (SiO_2)[99], la méthylcellulose ($C_6H_7O_2(OH)_a(OCH_3)$)[100] et le dioxyde de carbone (CO_2).[101] Le principal avantage de la stratégie utilisant un agent catalytique à l'état solide est la détérioration limitée de la capacité gravimétrique de stockage de l'hydrogène de l'ammonia borane. Des capacités effectives de 10-11 %m peuvent être attendues.[86,88,95]

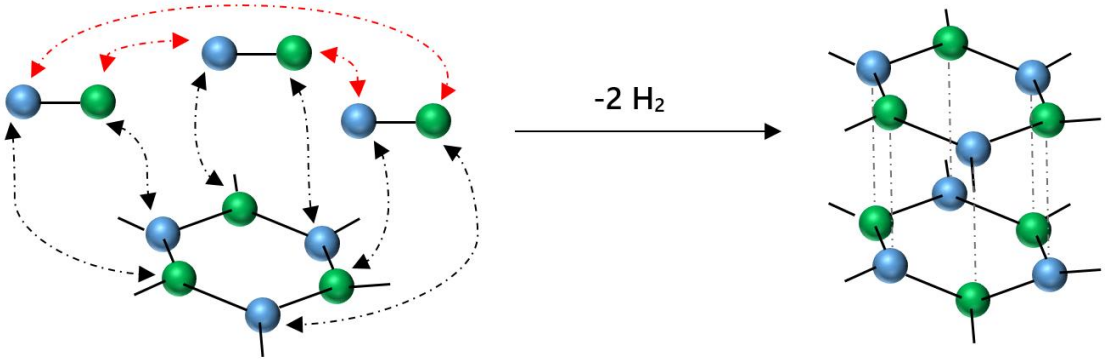


Figure 8 : Formation schématique de la borazine par empilement de l'ammonia borane sur le réseau hexagonal BN selon Demirci [55]

D'autres améliorations semblent ardues en raison de l'état solide des deux composés. Leur réactivité est basée sur des contacts grain à grain et l'approche est limitée par la taille des grains.[86] En réalité, seules les molécules de surface peuvent interagir et réagir. Les molécules d'ammonia borane au cœur des grains peuvent être légèrement influencées par les réactions de surface ou se décomposer indépendamment. Dans ce dernier cas, les améliorations en termes de pureté de l'H_2 sont alors limitées. Un autre inconvénient est lié au résidu polymérique de thermolyse. En raison de la présence de métaux réduits, d'éléments alcalins ou de chlorures. sa composition est plus complexe que celle du résidu issu de l'ammonia borane à l'état brut. L'identification de ce résidu polymérique reste difficile. Le problème est accentué lorsque le résidu est composé de liaisons B-O. Ces liaisons rendent le recyclage du solide difficile (d'un point de vue thermodynamique). Premièrement, la composition mal identifiée du résidu ne permet pas de mettre en place une stratégie efficace pour séparer chaque composant. Ensuite, l'insolubilité et la faible solubilité des résidus polymériques dans la plupart des solvants compliquent la séparation des composants. L'eau et les alcools légers ne peuvent pas être utilisés, car le résidu formé lors de la libération de 1 mole de H_2 par mole de H_3N-BH_3 est sensible à la solvolyse.[102] Troisièmement, la formation de liaisons B-O est indésirable, car elles sont aussi fortes que les liaisons C-O dans le dioxyde de carbone. En d'autres termes, les liaisons B-O nécessitent une énergie excessive pour être transformées en liaisons B-H.[103]

2.3.4. Exemple de voie d'amélioration 3 : La modification moléculaire

Par modification chimique, il est possible de synthétiser des dérivés de l'ammonia borane, typiquement des amidoboranes $M(NH_2BH_3)_n$ avec M un métal alcalin, alcalino-terreux ou de transition et n variant de 1 à 3. Les amidoboranes sont généralement préparés par réaction de $H_3N\text{-}BH_3$ avec des hydrures métalliques MH_n dans un solvant ou par un broyeur à bille. Il s'agit d'une stratégie efficace pour perturber de manière significative les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ existantes dans l'ammonia borane pur.

Le premier amidoborane référencé (dans les années 2000) est l'amidoborane de calcium $Ca(NH_2BH_3)_2$. Sa capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène est de 10 %m. Il peut être synthétisé à partir d'une solution de tétrahydrofurane d'ammonia borane et d'hydrure de calcium dispersé CaH_2, à 25 °C et 1 bar. Mais l'amidoborane tel qu'il est obtenu, est complexé avec deux molécules de solvant, c'est-à-dire $Ca(THF)_2(NH_2BH_3)_2$. Sous chauffage à 1 °C.min^{-1}, le tétrahydrofurane est libéré à 70° C.[104] L'amidoborane de calcium peut être aussi synthétisé par broyage réactif bien que la conversion ne soit pas totale. Par rapport à l'ammonia borane, le dérivé est moins stable, libérant H_2 à partir de 55 °C environ. En fait, l'amidoborane de calcium est métastable, et se déshydrogène spontanément lorsqu'il est stocké dans des conditions ambiantes.[105]

Le dérivé le plus léger est l'amidoborane de lithium $LiNH_2BH_3$, avec une capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène de 13,6 %m. Il peut être préparé en broyant de l'hydrure de lithium LiH et de l'ammonia borane.[106] Une autre voie de synthèse possible est la réaction entre l'ammonia borane et le n-butyllithium nC_4H_9Li dans le tétrahydrofurane à 0 °C.[107] La substitution d'un atome d'hydrogène du groupement H_3N a des conséquences sur les propriétés électroniques de la molécule, notamment du groupement contenant le N. La liaison Li-N est plus longue (1,98 Å) que la liaison H-N (1,02 Å) de l'ammonia borane. La liaison N-B est légèrement plus courte (1,56 Å). Par conséquent, la liaison dative est plus forte (environ 261 contre 125 kJ.mol^{-1}), ce qui entraîne une modification de l'acido/basicité des hydrogènes H (par exemple, une réduction des charges positives des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$, avec une

valeur de +0,403 contre +0,476).[106-108] En conséquence, l'amidoborane de lithium présente un comportement de décomposition différent de celui de l'ammonia borane sous chauffage. À 91 °C, il génère 8 %m de H_2 en 1h et 10,9 %m de H_2 en 19 h (contre 5,3 %m de H_2 pour l'ammonia borane broyé après 19 h).[106] Comme indiqué ci-dessus, l'insertion de lithium entraîne des changements dans la nature des liaisons de l'ammonia borane et l'élément alcalin est entouré de quatre entités $[NH_2BH_3]^-$. La liaison dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ est plus longue que dans l'ammonia borane (2,25 contre 2,02 Å). Les meilleures propriétés de déshydrogénation de l'amidoborane sont expliquées par une liaison dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ plus longue et une acido/basicité modifiée des hydrogènes.[108,109] Selon des modèles *ab initio*, le lithium joue un rôle important dans la déshydrogénation de l'amidoborane par la formation de Li-H ou d'un complexe à base de Li-H-Li pour lequel l'élément H provient de BH_3.[108–110] D'après des analyses de spectroscopie d'impédance, le principal mécanisme de déshydrogénation est supposé être intermoléculaire, c'est-à-dire qu'il implique l'interaction d'un hydrogène protique $H^{\delta+}$ de la fraction $LiNH_2$ et d'un hydrogène hydridique $H^{\delta-}$ du groupe BH_3.[111] Lors de la génération de 2 moles de H_2 par mole de $LiNH_2BH_3$, un matériau de type polyiminoborane se forme.[112]

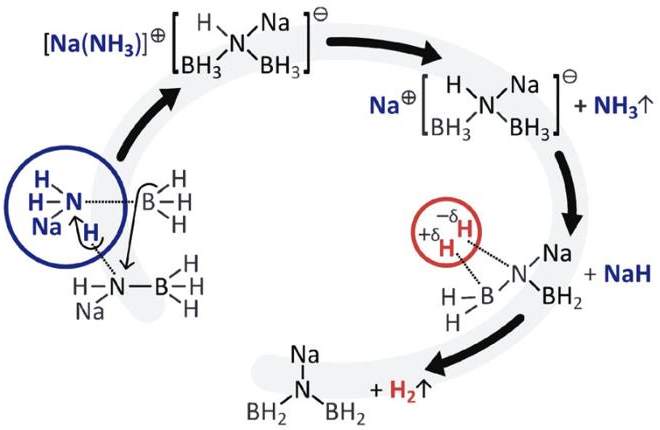


Figure 9 : Proposition de mécanisme de décomposition thermique de l'amidoborane de sodium selon Fijalkowski et coll. [111]

Un autre dérivé alcalin intéressant est l'amidoborane de sodium $NaNH_2BH_3$. Il contient 8,65 %m d'hydrogène. L'hydrure de sodium NaH est très réactif vis-à-vis de H_3N-BH_3 et l'amidoborane peut être synthétisé en mélangeant les deux produits de départ avec une spatule[113] ou par broyeur à bille.[106] Une réaction aussi facile est expliquée par la base forte de Lewis H^- et la forte ionicité de Na^+ de NaH.[114] Chauffé à température constante, par exemple à 91 °C, l'amidoborane de sodium est capable de libérer 6 %m en 1 h.[106] Cependant, la pureté de l'H_2 n'est pas optimale. Des quantités significatives d'ammoniac (1 mole de NH_3 pour 5,5 moles de H_2) sont libérées selon un processus exothermique (spontané).[115] Ceci s'explique par la dimérisation de l'amidoborane de sodium en $[Na(NH_3)^+][H_3B(NHNa)BH_3^-]$ et la décomposition ultérieure du cation en NH_3 (**Figure *9***)[111] Finalement, les raisons des bonnes propriétés de déshydrogénation de l'amidoborane de sodium sont similaires à celles suggérées pour l'amidoborane de lithium.[108,110–112,114,116]

Il existe plusieurs autres amidoboranes. Parmi les composés mono métalliques, on peut citer l'amidoborane de potassium KNH_2BH_3 (7,3 %m de H) et l'amidoborane de strontium $Sr(NH_2BH_3)_2$ (6,8 %m de H).[117,118] Des amidoboranes à cations mixtes peuvent également être cités : par exemple $Na_2Mg(NH_2BH_3)_4$ avec 10,6 %m de H[119] ; $NaMg(NH_2BH_3)_3$ avec 11 %m de H[120]; $NaLi(NH_2BH_3)_2$ avec 11,2 %m de H[121] ; $Li_3AlH_2(NH_2BH_3)_4$ avec 11,8 %m de H.[122]

Comme nous venons de le traiter, les amidoboranes sont des alternatives intéressantes à l'ammonia borane. Ils se déshydrogènent à une température plus basse. Ils génèrent de l'hydrogène H_2 plus pur et ils ont des capacités gravimétriques effectives en stockage de l'hydrogène comprises entre 3 % et 11 %m. Dû à la faible masse atomique de l'élément alcalin, l'amidoborane de lithium est peut-être le plus attrayant. Le principal inconvénient des amidoboranes est lié à la recyclabilité du résidu polymérique dont l'identification est difficile. Peu d'attention a été accordée à la réhydrogénation du résidu polymérique. Nous pouvons toutefois citer le travail de Sutton et col.[123] Le résidu polymérique formé lors de la déshydrogénation du lithium amidoborane a été réhydrogéné en utilisant la voie d'hydrogénation du polyborazylène (réduction par l'hydrazine dans l'ammoniac liquide).[124] La réhydrogénation s'est avérée partielle (6,3 %m), ce qui s'explique par l'hétérogénéité de la

composition du résidu polymérique.[123] Un tel problème limite la capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène de l'amidoborane de lithium alors que la valeur théorique la capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène est de 13,6 %m.

2.3.5. Exemple de voie d'amélioration 4 : Le confinement

L'échelle nanométrique est efficace pour modifier les propriétés d'un matériau comme l'ammonia borane. La mise à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane a été étudiée notamment par son confinement dans des matériaux hôtes poreux. La déstabilisation de la fonction borane BH_3 (c'est-à-dire la modification de la stabilité thermique et de la réactivité) est induite par le changement des charges atomiques de la molécule H_3N-BH_3, la perturbation des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et la diminution de l'énergie d'activation.

Le premier matériau hôte signalé dans la littérature est la silice mésoporeuse SBA-15 par Gutowska et coll. [125] Le confinement de l'ammonia borane dans la porosité du SBA-15 (nous nommerons les prochains composites AB@ « nom du matériau hôte », ici AB@SBA-15) a été réalisé en infiltrant le matériau hôte par une solution méthanolique saturée d'ammonia borane (**Figure 10**). Précisément, le SBA-15 a une surface spécifique de 900 $m^2.g^{-1}$ avec des nano-canaux de 7,5 nm de diamètre parallèles et hexagonaux. Par rapport à l'ammonia borane brut, AB@SBA15 présente de meilleures propriétés de décomposition, avec une température de déshydrogénation débutant à 50 °C, une émission de borazine significativement réduite, une énergie d'activation apparente plus faible (environ 67 $kJ.mol^{-1}$ contre 184 $kJ.mol^{-1}$) et une enthalpie de déshydrogénation plus faible (pour la première mole de H_2 ; -1 $kJ.mol^{-1}$ contre - 21 $kJ.mol^{-1}$).

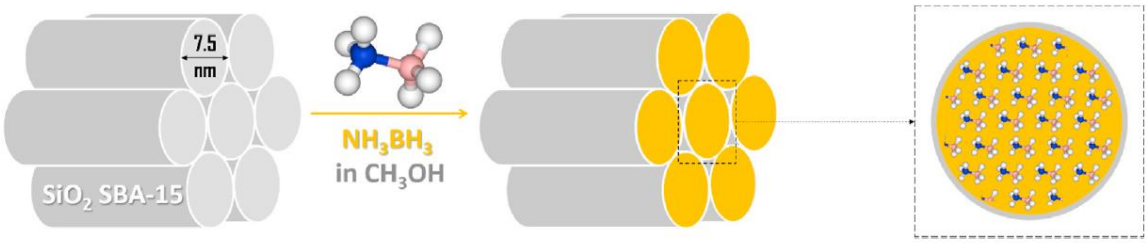


Figure 10 : Représentation schématique de l'infiltration de l'ammonia borane dans la mésoporosité de la silice SBA-15 selon Turani-I-Belloto et coll. [126]

Ces meilleurs résultats peuvent être expliqués par les sites de défauts induits par l'échelle nanométrique qui initient la déhydropolymérisation et/ou la réaction entre les groupes SiO-H de surface et le BH_3 du borane.[125] Des conclusions similaires ont été rapportées pour des nanosphères de silice utilisées comme matériaux hôtes. Des calculs *ab initio* montrent que les liaisons dihydrogène $SiO{-}H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}{-}B$ sont plus fortes que les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$. La formation de liaisons B-O est confirmée par XPS et par spectroscopie Raman.[127] Il y a une autre raison possible pour expliquer la déstabilisation du borane. Le degré de liaison dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ des nanoparticules d'ammonia borane confinées est plus faible.[128]

Les matériaux poreux carbonés sont des hôtes possibles pour confiner l'ammonia borane. Un premier exemple est le carbone mésoporeux CMK-3, précisément avec une porosité de 1150 $m^2.g^{-1}$ et des pores de 4,5 nm de diamètre. L'ammonia borane H_3N-BH_3 dans le CMK-3[129] se décompose à température ambiante et présente une meilleure cinétique de déshydrogénation que l'ammonia borane brut. La première explication est le court chemin de diffusion de l'H_2 émis par les nanoparticules d'environ 4,5 nm. La seconde explication est la très probable interaction $COO{-}H^{\delta+}\cdots{}^{\delta-}H{-}B$ entre les entités -COOH de surface du CMK-3 (pH = 3,7) et le groupe BH_3 de l'ammonia borane. Ceci apporte une information intéressante sur l'amélioration de la cinétique de déshydrogénation du borane et la libération de grandes quantités d'ammoniac.[129] Un deuxième exemple de matériau poreux carboné est le charbon actif (AC), précisément avec une surface spécifique de 716 $m^2.g^{-1}$. Même à 3-4 °C, l'ammonia borane de l'AB@AC déshydrogène[130], car il est rendu très instable. Au-delà de cette différence, les résultats sont similaires à ceux rapportés pour AB@CMK-3 et de même, la décomposition améliorée de l'ammonia borane est le résultat des interactions des liaisons dihydrogène $COO{-}H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}{-}B$ en surface.[130] Pour éviter la libération indésirable d'H_2 en surface, à température ambiante et pression atmosphérique, une passivation de la surface acide pourrait être envisagée.[131] Le cryogel de carbone cohérent (CCC), avec une surface spécifique de 300 $m^2.g^{-1}$ et des pores entre 2 et 20 nm, a été également étudié.[131] L'infiltration a été réalisée par mouillage du CCC dans une solution de tétrahydrofurane saturée d'ammonia borane. Les agrégats d'ammonia borane déposés sur la surface externe du CCC ont été éliminés par lavage.

Ces études de déstabilisation de l'ammonia borane ont montré, bien avant le rapport de Sullivan et coll.,[132] que le rôle plus important est celui de la taille des pores par rapport à celui de la surface spécifique. Le contrôle de la taille des pores pourrait donc aider à ajuster la température de déshydrogénation de l'ammonia borane confiné de telle sorte que plus la taille des pores est étroite, plus la température libération de l'hydrogène H_2 est basse.[133] En d'autres termes, la microporosité (taille des pores de <2 nm) doit être favorisée.

En comparant les caractéristiques poreuses des matériaux hôtes, il convient de mentionner que les polymères de coordination poreux hybrides (que nous appellerons désormais MOF de l'anglais Metal Organic Framework) ont des surfaces spécifiques et des volumes de pores élevés. Dans quelques-uns des premiers rapports, les MOF sont présentés comme précurseurs de catalyseurs métalliques supportés (par exemple le nickel) pour la décomposition de l'ammonia borane.[134,135] Une caractéristique intéressante des MOF est la possibilité de combiner le confinement dans les canaux et l'effet catalytique, comme cela a été démontré avec le Mg-MOF-74 poreux (>1000 $m^2.g^{-1}$). En chauffant à 2 °C.min^{-1}, le composite AB@Mg-MOF-74 libère de l'hydrogène H_2 pur à partir d'environ 70 °C selon un processus de déshydrogénation unique culminant à environ 100 °C. Ces propriétés favorables sont dues au confinement ainsi qu'à la catalyse par les centres métalliques, ici le magnésium Mg.[136–138] Afin d'éviter la libération d'ammoniac, il est important de prendre en compte la coordination des métaux insaturés dans les MOFs.[139] Pour améliorer encore l'effet catalytique, l'immobilisation de nanoparticules de métal comme le platine dans la porosité d'un MOF est efficace.[140] Bien qu'il existe un grand nombre de MOF, le nombre de matériaux hôtes appropriés est réduit en raison de problèmes de stabilité structurale.[135] Par exemple, les MOF à base de nickel et de cuivre se déstructurent complètement lors du chargement en ammonia borane.[137]

Certains polymères à porosité intrinsèque conviennent également au confinement de l'ammonia borane. Le poly(acrylate de méthyle), désigné par PMA, et le polyacrylamide, désigné par PAM, en sont les premiers exemples. Avec les composites mélangés AB@PMA et AB@PAM, l'ammonia borane se déshydrogène à partir d'environ 72 °C en raison des interactions entre les groupes carbonyles des polymères et le BH_3 de l'ammonia borane. La

pureté de l'hydrogène H_2 est élevée malgré la libération d'ammoniac.[141] Le polystyrène (PS) et le poly(vinylpyrrolidone) (PVP) sont d'autres exemples. Tous deux permettent la préparation de nano-fibres d'AB@PS et d'AB@PVP par électrofilage. Les nano-fibres AB@PS et AB@PVP donnent à l'ammonia borane des propriétés de déshydrogénation améliorées par rapport à l'ammonia borane à l'état brut.[142] Des améliorations supplémentaires en termes d'atténuation de la libération d'ammoniac et/ou de la température de début de déshydrogénation peuvent être obtenues par l'ajout de chlorures (comme $MgCl_2$) dans la matrice polymère.[141-143] Les polymères poreux hyper réticulés constituent un troisième exemple. Le poly(styrène-co-divinylbenzène) peut être facilement infiltré avec de l'ammonia borane, ce qui induit une déstabilisation de l'ammonia borane avec une température de déshydrogénation débutant à 68° C.[144]

Il y a sans aucun doute des avantages à nanostructurer l'ammonia borane par confinement. Mais il y a aussi des inconvénients dont deux sont particulièrement critiques. Le premier concerne la masse du matériau hôte, qui impactent négativement la capacité gravimétrique en hydrogène de l'ammonia borane confiné. Ainsi en reprenant l'exemple du composite AB@SBA-15 de Gustowska et coll.,[125] l'ammonia borane représente 50 %m dans le composite final. Ainsi, ce matériau n'offre donc qu'une capacité gravimétrique théorique en hydrogène de 6,5 %m,[125] plus faible que la capacité gravimétrique en hydrogène théorique maximale de 19,5 %m. La deuxième question est liée au recyclage du résidu polymérique confiné. En effet, la formation de liaisons B-O de surface avec certains des matériaux hôtes rend plus complexe le processus de régénération du résidu à base de polyborazylène. Par exemple, seule une régénération partielle par la méthode de Sutton et coll. [124] a été rapportée pour AB@CMK-3.[145] Cependant, la réduction chimique du polyborazylène confiné est partielle en raison de la diffusion difficile des réducteurs à l'interface du matériau hôte et des résidus.

2.3.6. Exemple de voie d'amélioration 5 : La nanostructuration par auto-assemblage

Le challenge de la nanostructuration de l'ammonia borane sans utilisation d'un matériau hôte poreux peut être abordé. Il s'agit d'une question importante étant donné le potentiel de cette

approche pour améliorer les propriétés de désorption de l'hydrogène de l'ammonia borane. À notre connaissance, il n'existe que très peu d'études traitant des nanoparticules d'ammonia borane sans matériau hôte. Récemment, Song et coll. ont travaillé sur la synthèse de l'ammonia borane par la réaction de diborane B_2H_6 et de NH_3 et ont observé la présence de grands agrégats (>1 µm) formés de nanoparticules d'ammonia borane agglomérées (environ 50 nm) visible sur la **Figure 11**.[146] Plus récemment, Lai et coll. ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'ammonia borane (20-160 nm) par antiprécipitation (avec le tétrahydrofurane comme solvant, du cyclohexane comme contre-solvant et de l'acide oléique comme agent tensio-actif).[67] Une fois les nanoparticules d'ammonia borane obtenues, les nanoparticules ont été broyées puis mélangés avec du $NiCl_2$ (mélange solide-solide), sous agitation pendant 3 jours à température ambiante. Les nanoparticules d'ammonia borane se sont « décorées » avec des nanoparticules de nickel (1-7 nm, c'est-à-dire plus petites que les particules d'ammonia borane), et une déstabilisation induite par ces nanoparticules de nickel a été observé, l'ammonia borane a commencé à se déshydrogéner à partir de 50 °C.

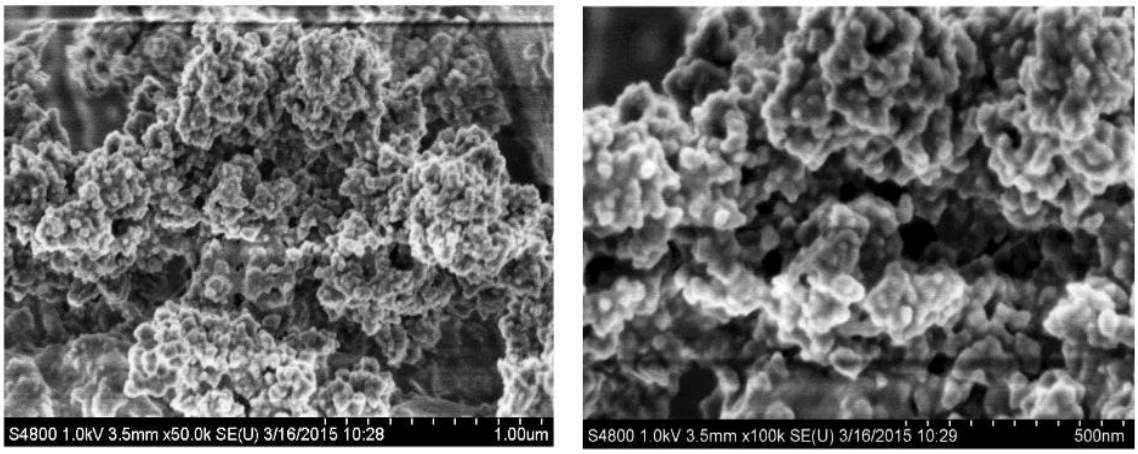


Figure 11 : Images MEB de l'ammonia borane nanostructuré par Song et coll. [146]

Dans cette thématique, Valero et coll. nanostructure l'ammonia borane en solution aqueuse tout en utilisant le bromure de cétyltriméthylammonium (ou CTAB) comme agent tensio-actif et le dodécane comme contre-solvant. Le principe de nanostructuration reste le même que celui de Lai et coll., l'antiprécipitation. Ceci est d'autant plus intéressant que l'approche proposée est nouvelle et efficace et utilise l'eau en tant que solvant. En fonction des conditions

expérimentales, des nanosphères d'ammonia borane d'un diamètre moyen de 110 nm ou de grandes microstructures sphériques (0,3-7 µm) composées de particules sphériques plus petites ont été observés (**Figure 12**).[147] Ces nanostructures d'ammonia borane présentent des propriétés de déshydrogénation améliorées, en effet la déshydrogénation débute à partir de 80 °C et produit un hydrogène pur. Contrairement à l'ammonia borane à l'état brut, à 150 °C la perte de masse de l'ammonia borane libère seulement 1 %m démontrant donc que la libération de sous-produits indésirables est évitée.

Les possibilités que pourrait offrir la nanostructuration de l'ammonia borane par auto-assemblage, n'ont pas encore été explorées par d'autres équipes de recherche. Ces quelques réalisations ouvrent de nouvelles perspectives, car l'approche proposée permet d'éviter l'importante « pénalité » de masse qui est spécifique à l'utilisation d'un matériau hôte poreux (via le confinement de l'ammonia borane). Cet aspect est extrêmement important dans le contexte du développement d'approches nouvelles et efficaces pour la conception d'un

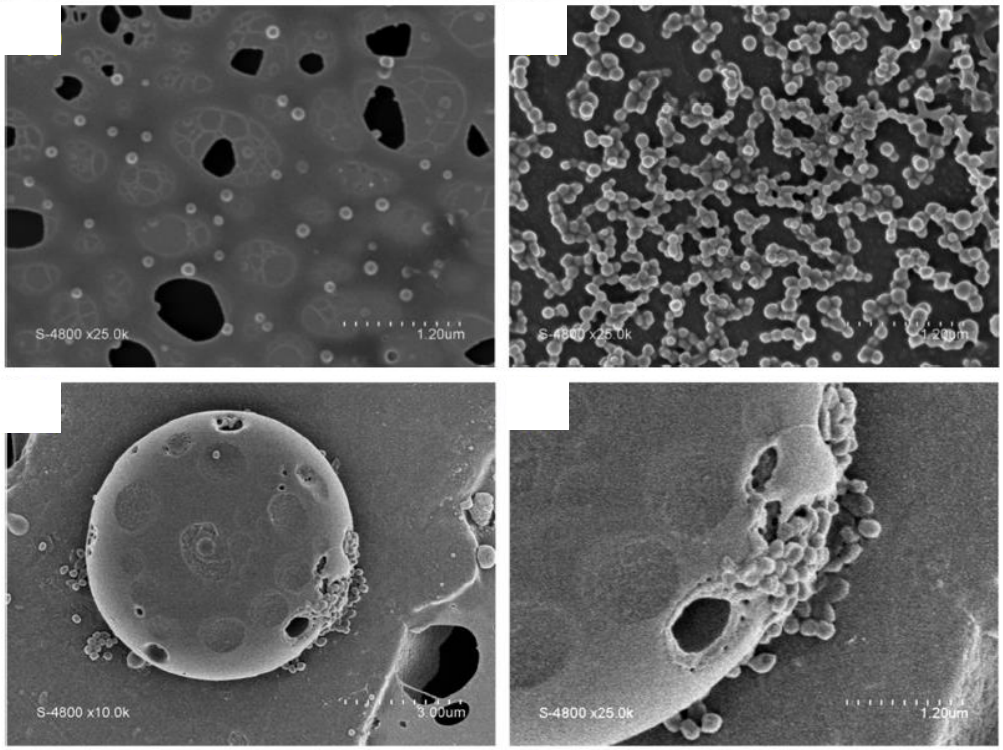


Figure 12 : Images MEB de l'ammonia borane nanostructuré par Valéro et coll. [147]

meilleur stockage de l'hydrogène. Cette thèse s'inscrit en partie dans cette thématique, car l'un des objectifs initiaux est d'assembler l'ammonia borane par des agents d'assemblage (précisément des adduits amine borane), s'inspirant directement du concept de Valero et coll.

2.4. Vers un réseau BN et un stockage réversible de l'hydrogène

Les études portant sur le nitrure de bore (BN) pour le stockage de l'hydrogène sont apparues au début du millénaire et il s'en est suivi presque 20 ans d'efforts combinant des travaux expérimentaux en laboratoire et, dans une plus large mesure, des prédictions informatiques. Le BN a été envisagé principalement pour le stockage de l'hydrogène moléculaire, H_2, par physisorption et/ou chimisorption dans une large gamme de températures, c'est-à-dire entre -196 °C et 300 °C. L'un des principaux enseignements de ces études est que le nitrure de bore pourrait s'avérer être un matériau prometteur pour le stockage de l'hydrogène aux conditions ambiantes, si toutes les prédictions se réalisent.

2.4.1. Le nitrure de bore pour le stockage de l'hydrogène

La première étude remonte à 2002, Wang et coll. ont démontré que le BN pourrait être un candidat prometteur pour le stockage de l'hydrogène en raison de ses propriétés particulières. Cette équipe a travaillé sur un échantillon commercial de BN qui a été broyé sous 10 bar d'H_2.[148] Des cristallites de 3 nm ont été obtenues et ont pu absorber de l'hydrogène. Bien que la quantité d'hydrogène adsorbée ait été inférieure à 0,5 %m pour un temps de broyage de 5 h, elle a augmenté jusqu'à 2,6 %m pour un temps de broyage beaucoup plus long, à savoir 80 h. La désorption de l'hydrogène H_2 a eu lieu à 297 °C, ce qui indique la capacité du BN à chimisorber l'hydrogène. Une telle capacité s'explique par deux facteurs : la présence de défauts dans le BN nanostructuré et la structure électronique locale des liaisons covalentes B-N (polarité et le caractère ionique partiel) à proximité des défauts spécifiques. Suite à ces travaux, le potentiel du BN a été démontré à plusieurs reprises pour le stockage physique de l'hydrogène, et dans une moindre mesure pour le stockage chimique. Le BN a une capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène allant jusqu'à 5,7 %m. Cette valeur dépend de

plusieurs facteurs : la structuration du réseau BN (nanotubes,[149] sphères creuses,[150] structure poreuse turbostratique,[151] etc.), la surface spécifique (allant jusqu'à 1900 $m^2.g^{-1}$), la température d'adsorption (-196 °C [152] ou température ambiante [153]) ou encore la pression en H_2 (de 1 à 100 bar). Quelques travaux ont été répertoriés dans le **Tableau 2**. Cependant, aucun des matériaux BN développés ne stockent de l'hydrogène au-delà de 5 %m à température ambiante et à pression atmosphérique comme le préconise la DOE pour une insertion de la technologie dans la chaine de valeur de l'hydrogène. Il convient néanmoins de préciser que les études sur le BN ont été limitées en comparaison, par exemple, aux MOF (pour le stockage physique de l'hydrogène) et à l'ammonia borane (pour le stockage chimique de l'hydrogène).[15,154]

Tableau 2 : Résumé de quelques études portant sur la synthèse de BN pour le stockage de l'hydrogène

	réf	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)	Température d'adsorption (°C)	Pression en H_2 (bar)	Capacité gravimétrique en H_2 obtenue (%m)
BN turbostratique poreux	151	960	-196	1	1
Nanotubes de BN	155	1	25	9	0,9
Sphères creuses de BN	150	215	25	100	2,9
Nano-feuillet de BN dopé-O	156	536	25	50	5,7
Nano-fibres de BN	153	260	20	100	2,9
Hexagonal BN	157	122	100	1	2,3

2.4.2. Calcul *ab initio* : Capacités du BN pour le stockage réversible de l'hydrogène

Jusqu'à présent, les résultats des calculs *ab initio* ont fourni des informations importantes sur les propriétés de sorption en hydrogène du BN. Globalement, quatre facteurs clés ont été identifiés pour expliquer la capacité du BN à adsorber H_2 à température ambiante : la surface spécifique, le volume des (micro)pores, le caractère ionique de la liaison B-N et la présence de défauts structurels.[158] Les deux premiers facteurs sont texturaux et sont considérés comme jouant un rôle clé dans la quantité d'H_2 qui peut être adsorbée par physisorption. Plus la surface spécifique est élevée, plus l'absorption d'H_2 est importante. Mais l'augmentation de la surface spécifique du BN présente un autre avantage : elle favorise les défauts conduisant à des liaisons N-N et/ou B-B non hybridés sp^2. Il s'agit du quatrième facteur clé susmentionné (de nature électronique). Les défauts sont censés offrir davantage de sites de chimisorption pour H_2. De tels sites sont considérés comme liant fortement H_2, ce qui entraîne une dissociation accrue de l'H_2 chimisorbé. L'énergie de liaison élevée (>450 $kJ.mol^{-1}$) de H_2 est d'abord déterminée par la structure électronique locale de la liaison covalente B-N (c'est-à-dire la polarité et le caractère ionique partiel).

Sur la base de ces études bibliographiques, deux stratégies principales sont proposées à travers ce travail de thèse pour améliorer *in fine* les propriétés de stockage du BN. La première vise à trouver des conditions de structuration permettant, après traitement thermique, d'augmenter la surface spécifique et le volume des (micro)pores de BN. Pour cela, nous essaierons de former des nanoparticules d'ammonia borane formées par assemblage micellaire d'adduits amine borane (utilisés comme un équivalent d'agents tensio-actifs). La seconde est la possibilité de dopage du BN par substitution de quelques atomes de B et/ou N par du carbone. Ceci sera induit par l'utilisation des adduits (alkyles et autres), exclusivement à base de carbone, que nous utiliserons pour la nanostructuration. Ces adduits auront donc un double rôle, structurer la matière et apporter un dopage en carbone lors de la transformation en BN par pyrolyse. Par exemple, les calculs *ab initio* de Rahimi et coll. ont prédit sur une structure B_4CN_3 des énergies d'adsorption plus favorables pour H_2 entre 21,8 et 59,3 $kJ.mol^{-1}$ [159] au lieu d'un intervalle

d'énergies entre 448,9 et 541,3 kJ.mol^{-1} pour le h-BN.[160] En effet selon Rahimi et coll. la gamme acceptable d'énergie d'adsorption de H_2 pour les matériaux doit être comprise entre 10 et 50 kJ.mol^{-1}.[159]

3. Conclusion

Les efforts consacrés au développement de nouvelles solutions technologiques pour l'aboutissement d'une chaine de valeur de l'hydrogène qui répondraient aux enjeux mondiaux sont conséquents. Si nous nous concentrons seulement sur la question des nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène (sorbants, hydrures métalliques, hydrures complexes et hydrures chimiques), il est clair que les enjeux sont aujourd'hui bien compris. Il est nécessaire d'avoir de forte capacité gravimétrique en stockage de l'hydrogène (>5 %m) qui fonctionnerait dans des conditions proches de l'ambiante.

En suivant le raisonnement et les activités décrites ci-dessus concernant le potentiel de l'ammonia borane H_3N-BH_3, les efforts se sont penchés vers la valorisation de la capacité gravimétrique exceptionnelle en stockage de l'hydrogène que propose cette molécule, soit 19,5 %m. Ainsi pour l'ammonia borane, compte tenu de ses problématiques thermodynamiques, l'objectif principal est de trouver un moyen de déstabiliser les liaisons N-H et B-H afin d'améliorer ses performances de désorption de l'hydrogène. La solubilisation abaisse la température de déshydrogénation, mais abaisse également la capacité gravimétrique. La catalyse à l'état solide améliore les capacités de désorption, mais la déstabilisation est souvent trop excessive et les sous-produits formés sont trop nombreux. La modification chimique est également une voie très intéressante, mais des problématiques de sous-produits et de recyclabilité ont été rencontrées. Quant à la nanostructuration, il est possible d'obtenir des conditions de désorption et de pureté intéressantes, mais encore une fois la régénération pose problème. La voie de nano-structuration sans matériau hôte quant à elle nous semble prometteuse.

Dans une suite logique de développement, il serait possible de répondre à la problématique des sorbants en restant dans la thématique de la chimie du bore. En effet, le nitrure de bore pourrait présenter des propriétés de sorption réversible et des capacités gravimétriques en stockage de l'hydrogène idéales. Mais cette affirmation est pour l'instant que théorique, les calculs *ab initio* prédisent que le réseau de nitrure de bore devrait avoir une structure contrôlée pour améliorer sa porosité (surface spécifique et volume poreux) et un environnement atomique modifié. En suivant ces voies, le matériau BN présenterait des capacités gravimétriques de stockage en hydrogène idéales (>5 %) dans des conditions ambiantes.[158]

Avec la connaissance développée autour du potentiel de l'ammonia borane pour le stockage de l'hydrogène, nous avons pu imaginer qu'il était possible de contrôler l'assemblage des molécules H_3N-BH_3 afin qu'elles soient précurseurs non pas en hydrogène, mais en nitrure de bore. À travers ce travail, nous avons cherché à démontrer l'existence d'une nouvelle solution technologique qui répondrait aux problématiques du stockage réversible de l'hydrogène. Le travail présenté dans ce manuscrit se veut être la première étape vers la création d'un nouveau réseau BN répondant aux enjeux décrits précédemment. La première étape de ce projet tentera de démontrer qu'il est possible de contrôler la mise en forme à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane grâce à une technique d'assemblage utilisant des adduits amine boranes R-NH_2-BH_3 (avec R un groupe carboné). Inspiré par l'ammonia borane nanométrique formé en utilisant le CTAB comme agent tensio-actif, nous avons utilisé comme agent tensio-actifs des adduits amine borane pour produire des particules d'ammonia borane nanométriques (145 ± 12,5 nm). Les adduits sont en effet les clés d'une mise en forme contrôlée. Différents adduits R-NH_2-BH_3 ont donc été synthétisés par réaction acide-base de Lewis et ont tous été caractérisés avec succès. 13 nouveaux adduits amine borane ont été synthétisés et caractérisés : 8 nouveaux adduits alkyles amine borane et 5 nouveaux adduits amine borane. Des caractérisations moléculaires, calorimétriques et structurales ont été réalisées sur chaque adduit. Nous avons produit par exemple des adduits tels que le hexadécylamine borane ($C_{16}H_{33}NH_2BH_3$) et le biphénylamine borane ($C_{12}H_{11}NH_2BH_3$). Cette partie fera l'objet du chapitre 2 (adduits alkylamine borane) et du chapitre 3 (nouveaux adduits amine borane).

Les propriétés d'auto-assemblage des adduits ont permis de nanostructurer l'ammonia borane en solution. Des formes sphériques, lamellaires et polyédriques ont été observées. Suivant une méthode « d'antiprécipitation », la synthèse de nanoparticules d'ammonia borane se fera par la solubilisation de l'ammonia borane avec un adduit dans de l'acétonitrile avec pour contre-solvant le cyclohexane. Nous avons également étudié un « panel » de rapports molaires AB/tétradécylamine borane ($C_{16}H_{33}NH_2BH_3$) afin de déterminer les possibilités d'auto-assemblage de l'ammonia borane avec cet adduit. Nous avons donc synthétisé des nanoparticules d'ammonia borane sans matériau hôte. Cette partie fera l'objet du chapitre 4 (utilisation d'adduits amine borane pour la nanostructuration de l'ammonia borane par auto-assemblage).

Il est enfin à noter que ce projet sera poursuivi, via une autre thèse, sur la transformation de ces structures assemblées, à des matériaux poreux (BN et surtout BN dopé C) et aux études de sorption d'hydrogène. L'apport du carbone dans la maille proviendra de la pyrolyse des adduits. Ces matériaux seront, nous l'espérons, performants et durables pour le stockage de l'hydrogène.

4. Références

(1) Drolet, B. ; Gretz, J. ; Kluyskens, D.; Sandmann, F.; Wurster, R. The Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project [EQHHPP]: Demonstration Phase. *Int. J. Hydrog. Energy* 1996, *21* (4), 305–316. https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00083-6

(2) Https://Cordis.Europa.Eu/Article/Id/26452-Could-Hydrogen-Lead-to-a-Third-Industrial-Revolution/Fr

(3) Https://Eur-Lex.Europa.Eu/Legal-Content/FR/TXT/PDF/?Uri=CELEX:52020DC0301&rid=1

(4) Https://Hydrogencouncil.Com

(5) Https://Www.Mckinsey.Com

(6) Https://Www.Hydrogeneurope.Eu

(7) Https://Www.2035report.Com/Transportation

(8) Https://Leshorizons.Net/Hydrogene-International-Pays/

(9) Https://Www.Ieahydrogen.Org/

(10) Https://Www.Connaissancedesenergies.Org/Fiche-Pedagogique/Production-de-Lhydrogene

(11) Https://Www.Connaissancedesenergies.Org/Les-Perspectives-de-Developpement-Dune-Economie-Chinoise-de-Lhydrogene-201026

(12) Https://Fuelcellsworks.Com/News/Ascent-Hydrogen-Fund-Signs-New-Deal-with-Spains-Helios-Aragon-to-Explore-and-Produce-Gold-Hydrogen

(13) Https://Www.Connaissancedesenergies.Org/Tribune-Actualite-Energies/Lhydrogene-Naturel-Curiosite-Geologique-Ou-Source-Denergie-Majeure-Dans-Le-Futur

(14) Https://Www.Irena.Org/-/Media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Nov/IRENA_Green_hydrogen_policy_2020.Pdf

(15) Lai, Q.; Paskevicius, M.; Sheppard, D. A.; Buckley, C. E.; Thornton, A. W.; Hill, M. R.; Gu, Q.; Mao, J.; Huang, Z.; Liu, H. K.; Guo, Z.; Banerjee, A.; Chakraborty, S.; Ahuja, R.; Aguey-Zinsou, K.-F. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art. *ChemSusChem* 2015, *8* (17), 2789–2825. https://doi.org/10.1002/cssc.201500231

(16) Https://Www.H2-Mobile.Fr/Actus/Avion-Hydrogene-Hypoint-Pile-Revolutionnaire/

(17) Https://Www.H2-Mobile.Fr/Actus/Bateau-Hydrogene/

(18) Https://Www.H2-Mobile.Fr/Vehicules/Bus-Hydrogene/

(19) Https://Www.H2-Mobile.Fr/Vehicules/Camion-Hydrogene/

(20) Https://Www.H2-Mobile.Fr/Vehicules/Voiture-Hydrogene/

(21) Https://Www.Pragma-Industries.Com/Fr/

(22) Https://Www.Ebike-Generation.Com/Actus/Segway-Apex-H2-La-Surprenante-Moto-a-Hydrogene-Xiaomi/
(23) Https://Www.Hdf-Energy.Com/Fr/a-Propos-de-Nous/
(24) Https://Www.H2sys.Fr/Fr/Produits-Services/Generateur-Electrique/)
(25) Https://Www.Nafion.Com/Fr/Support/White-Papers/Membranes-for-Fuel-Cells-White-Paper
(26) Mohiuddin, A. K. M.; Rahman, A.; Chemani, M. F.; Zakaria, M. B. Investigation Of Pem Fuel Cell For Automotive Use. *IIUM Eng. J.* 2015, *16* (2), 69–78. https://doi.org/10.31436/iiumej.v16i2.605
(27) Https://Www.Hydrogen.Energy.Gov/Annual_progress19.Html
(28) Https://Www.Energy.Gov/Sites/Prod/Files/Styles/Borealis_photo_gallery_large_respondmedium/Public/Fcto_storage_materials_capacity_chart.Png?Itok=iKV0KJx0
(29) Poudyal, R. S.; Tiwari, I.; Koirala, A. R.; Masukawa, H.; Inoue, K.; Tomo, T. ; Najafpour, M. M.; Allakhverdiev, S. I.; Veziroğlu, T. N. 10 - Hydrogen Production Using Photobiological Methods. In *Compendium of Hydrogen Energy*; Subramani, V., Basile, A., Veziroğlu, T.N., Eds.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing: Oxford, 2015; pp 289–317. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00010-8
(30) Langmi, H. W.; Walton, A.; Al-Mamouri, M. M.; Johnson, S. R.; Book, D.; Speight, J. D.; Edwards, P. P.; Gameson, I.; Anderson, P. A.; Harris, I. R. Hydrogen Adsorption in Zeolites A, X, Y and RHO. *J. Alloys Compd.* 2003, *356–357*, 710–715. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00368-2
(31) Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chem. Mater.* 1997, *9* (2), 609–615. https://doi.org/10.1021/cm960430h
(32) Masika, E.; Mokaya, R. Preparation of Ultrahigh Surface Area Porous Carbons Templated Using Zeolite 13X for Enhanced Hydrogen Storage. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2013, *23* (3), 308–316. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.007
(33) Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 2012, *112* (2), 673–674. https://doi.org/10.1021/cr300014x
(34) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 2013, *341* (6149). https://doi.org/10.1126/science.1230444
(35) Tan, C.; Yang, S.; Champness, N. R.; Lin, X.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Schröder, M. High Capacity Gas Storage by a 4,8-Connected Metal–Organic Polyhedral Framework. *Chem Commun* 2011, *47* (15), 4487–4489. https://doi.org/10.1039/C1CC10378D
(36) Ströbel, R.; Garche, J.; Moseley, P. T.; Jörissen, L.; Wolf, G. Hydrogen Storage by Carbon Materials. *J. Power Sources* 2006, *159* (2), 781–801. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.047

(37) Carpetis, C.; Peschka, W. A Study on Hydrogen Storage by Use of Cryoadsorbents. *Int. J. Hydrog. Energy* 1980, *5* (5), 539–554. https://doi.org/10.1016/0360-3199(80)90061-0

(38) Blackman, J. M.; Patrick, J. W.; Arenillas, A.; Shi, W.; Snape, C. E. Activation of Carbon Nanofibres for Hydrogen Storage. *Carbon* 2006, *44* (8), 1376–1385. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.015

(39) Aceves, S. M.; Berry, G. D.; Martinez-Frias, J.; Espinosa-Loza, F. Vehicular Storage of Hydrogen in Insulated Pressure Vessels. *Int. J. Hydrog. Energy* 2006, *31* (15), 2274–2283. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.02.019

(40) Wang, Y.; Adroher, X. C.; Chen, J.; Yang, X. G.; Miller, T. Three-Dimensional Modeling of Hydrogen Sorption in Metal Hydride Hydrogen Storage Beds. *J. Power Sources* 2009, *194* (2), 997–1006. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.060

(41) Sun, Z.; Lu, X.; Nyahuma, F. M.; Yan, N.; Xiao, J.; Su, S.; Zhang, L. Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH2 by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review. *Front. Chem.* 2020, *8*, 552. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00552

(42) Okada, M.; Kuriiwa, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H. Role of Intermetallics in Hydrogen Storage Materials. *Mater. Sci. Eng. A* 2002, *329–331*, 305–312. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01580-5

(43) El-Osairy, M. A. ; El-Osery, I. A.; Metwally, A. M.; Keshk, M. M. On the Optimization of Convective Hydrogen Storage Bed Model Using $LaNi_5H_6$ or $FeTiH_{1.6}$. *Int. J. Hydrog. Energy* 1992, *17* (12), 961–964. https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90058-5

(44) Wen, J.; Rango, P. de ; Allain, N.; Laversenne, L.; Grosdidier, T. Improving Hydrogen Storage Performance of Mg-Based Alloy through Microstructure Optimization. *J. Power Sources* 2020, *480*, 228823. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228823

(45) Elitzur, S.; Rosenband, V.; Gany, A. High Energy Density Storage Using In-Situ Hydrogen Production. In *11th International Energy Conversion Engineering Conference*. https://doi.org/10.2514/6.2013-3616

(46) Leng, H.; Ichikawa, T.; Fujii, H. Hydrogen Storage Properties of Li−Mg−N−H Systems with Different Ratios of $LiH/Mg(NH_2)_2$. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (26), 12964–12968. https://doi.org/10.1021/jp061120h

(47) Srinivasan, S.; Escobar, D.; Goswami, Y.; Stefanakos, E. Effects of Catalysts Doping on the Thermal Decomposition Behavior of $Zn(BH_4)_2$. *Int. J. Hydrog. Energy* 2008, *33* (9), 2268–2272. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.062

(48) Ley, M. B.; Jepsen, L. H.; Lee, Y.-S.; Cho, Y. W.; Colbe, J. M. B. von; Dornheim, M.; Rokni, M.; Jensen, J. O.; Sloth, M.; Filinchuk, Y.; Jørgensen, J. E.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. Complex Hydrides for Hydrogen Storage – New Perspectives. *Mater. Today* 2014, *17* (3), 122–128. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.013

(49) Jain, I. P.; Jain, P.; Jain, A. Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides. *J. Alloys Compd.* 2010, *503* (2), 303–339. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.250

(50) Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. LiBH4 a New Hydrogen Storage Material. *J. Power Sources* 2003, *118* (1), 1–7. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00054-5

(51) Gosalawit-Utke, R.; Milanese, C.; Nielsen, T. K.; Karimi, F.; Saldan, I.; Pranzas, K.; Jensen, T. R.; Marini, A.; Klassen, T.; Dornheim, M. Nanoconfined $2LiBH_4$–MgH_2 for Reversible Hydrogen Storages: Reaction Mechanisms, Kinetics and Thermodynamics. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (4), 1932–1942. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.064

(52) Jensen, C. M.; Gross, K. J. Development of Catalytically Enhanced Sodium Aluminum Hydride as a Hydrogen-Storage Material. *Appl. Phys. A* 2001, *72* (2), 213–219. https://doi.org/10.1007/s003390100784

(53) GREGORY, D. H. 16 - Imides and Amides as Hydrogen Storage Materials. In *Solid-State Hydrogen Storage*; Walker, G., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2008; pp 450–477. https://doi.org/10.1533/9781845694944.4.450

(54) Hwang, H. T.; Al-Kukhun, A.; Varma, A. Hydrogen for Vehicle Applications from Hydrothermolysis of Ammonia Borane: Hydrogen Yield, Thermal Characteristics, and Ammonia Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, *49* (21), 10994–11000. https://doi.org/10.1021/ie100520r

(55) Demirci, U. B. Ammonia Borane, a Material with Exceptional Properties for Chemical Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, *42* (15), 9978–10013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154

(56) Li, H.; Yang, Q.; Chen, X.; Shore, S. G. Ammonia Borane, Past as Prolog. *J. Organomet. Chem.* 2014, *751*, 60–66. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.08.044

(57) Sutton, A. D. ; Burrell, A. K.; Dixon, D. A.; Garner, E. B.; Gordon, J. C.; Nakagawa, T.; Ott, K. C.; Robinson, J. P.; Vasiliu, M. Regeneration of Ammonia Borane Spent Fuel by Direct Reaction with Hydrazine and Liquid Ammonia. *Science* 2011, *331* (6023), 1426–1429. https://doi.org/10.1126/science.1199003

(58) Summerscales, O. T.; Gordon, J. C. Regeneration of Ammonia Borane from Spent Fuel Materials. *Dalton Trans* 2013, *42* (28), 10075–10084. https://doi.org/10.1039/C3DT50475A

(59) Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Wolf, G.; Mertens, F. O. R. L. A Procedure for the Regeneration of Ammonia Borane from BNH-Waste Products. *Int. J. Hydrog. Energy* 2008, *33* (2), 608–614. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.035

(60) Davis, B. L.; Dixon, D. A.; Garner, E. B.; Gordon, J. C.; Matus, M. H. ; Scott, B.; Stephens, F. H. Efficient Regeneration of Partially Spent Ammonia Borane Fuel. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, *48* (37), 6812–6816. https://doi.org/10.1002/anie.200900680

(61) Sutton, A. D. ; Davis, B. L.; Bhattacharyya, K. X.; Ellis, B. D.; Gordon, J. C.; Power, P. P. Recycle of Tin Thiolate Compounds Relevant to Ammonia–Borane Regeneration. *Chem Commun* 2010, *46* (1), 148–149. https://doi.org/10.1039/B919383A

(62) Reller, C.; Mertens, F. O. R. L. A Self-Contained Regeneration Scheme for Spent Ammonia Borane Based on the Catalytic Hydrodechlorination of BCl_3. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51* (47), 11731–11735. https://doi.org/10.1002/anie.201201134

(63) Tan, Y.; Zhang, L.; Chen, X.; Yu, X. Reductive Dechlorination of BCl_3 for Efficient Ammonia Borane Regeneration. *Dalton Trans* 2015, *44* (2), 753–757. https://doi.org/10.1039/C4DT01592D

(64) Demirci, U. B.; Bernard, S.; Chiriac, R.; Toche, F.; Miele, P. Hydrogen Release by Thermolysis of Ammonia Borane NH_3BH_3 and Then Hydrolysis of Its By-Product [BNH_x]. *J. Power Sources* 2011, *196* (1), 279–286. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.031

(65) Reller, C.; Mertens, F. The Recycling of Spent Ammonia Borane with $HBr/AlBr_3$ and Other HX/AlX_3-Based Schemes. *ChemPlusChem* 2018, *83* (11), 1013–1020. https://doi.org/10.1002/cplu.201800347

(66) Choudhuri, I.; Mahata, A.; Pathak, B. Additives in Protic–Hydridic Hydrogen Storage Compounds: A Molecular Study. *RSC Adv* 2014, *4* (95), 52785–52795. https://doi.org/10.1039/C4RA09778E

(67) Lai, Q.; Rawal, A.; Quadir, M. Z.; Cazorla, C.; Demirci, U. B.; Aguey-Zinsou, K.-F. Nanosizing Ammonia Borane with Nickel: A Path toward the Direct Hydrogen Release and Uptake of B-N-H Systems. *Adv. Sustain. Syst.* 2018, *2* (4), 1700122. https://doi.org/10.1002/adsu.201700122

(68) Kostka, J. F.; Schellenberg, R.; Baitalow, F.; Smolinka, T.; Mertens, F. Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia–Borane/Triglyme Mixtures. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, *2012* (1), 49–54. https://doi.org/10.1002/ejic.201100795

(69) Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47* (39), 7493–7496. https://doi.org/10.1002/anie.200802100

(70) Al-Kukhun, A.; Hwang, H. T. ; Varma, A. Mechanistic Studies of Ammonia Borane Dehydrogenation. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (1), 169–179. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.161

(71) Himmelberger, D. W.; Alden, L. R.; Bluhm, M. E.; Sneddon, L. G. Ammonia Borane Hydrogen Release in Ionic Liquids. *Inorg. Chem.* 2009, *48* (20), 9883–9889. https://doi.org/10.1021/ic901560h

(72) Baumann, J.; Baitalow, F.; Wolf, G. Thermal Decomposition of Polymeric Aminoborane $(H_2BNH_2)_x$ under Hydrogen Release. *Thermochim. Acta* 2005, *430* (1), 9–14. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.12.002

(73) Himmelberger, D. W.; Yoon, C. W.; Bluhm, M. E.; Carroll, P. J. ; Sneddon, L. G. Base-Promoted Ammonia Borane Hydrogen-Release. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131* (39), 14 101–14110. https://doi.org/10.1021/ja905015x

(74) Denney, M. C.; Pons, V.; Hebden, T. J.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. Efficient Catalysis of Ammonia Borane Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (37), 12 048–12049. https://doi.org/10.1021/ja062419g

(75) Keaton, R. J.; Blacquiere, J. M.; Baker, R. T. Base Metal Catalyzed Dehydrogenation of Ammonia−Borane for Chemical Hydrogen Storage. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129* (7), 1844–1845. https://doi.org/10.1021/ja066860i

(76) Zhang, X.; Kam, L.; Williams, T. J. Dehydrogenation of Ammonia Borane through the Third Equivalent of Hydrogen. *Dalton Trans* 2016, *45* (18), 7672–7677. https://doi.org/10.1039/C6DT00604C

(77) Kim, S.-K.; Han, W.-S.; Kim, T.-J.; Kim, T.-Y.; Nam, S. W.; Mitoraj, M.; Piekoś, Ł.; Michalak, A.; Hwang, S.-J.; Kang, S. O. Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B−H Activation. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132* (29), 9954–9955. https://doi.org/10.1021/ja101685u

(78) Baker, R. T.; Gordon, J. C.; Hamilton, C. W.; Henson, N. J. ; Lin, P.-H.; Maguire, S.; Murugesu, M.; Scott, B. L.; Smythe, N. C. Iron Complex-Catalyzed Ammonia–Borane Dehydrogenation. A Potential Route toward B–N-Containing Polymer Motifs Using Earth-Abundant Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (12), 5598–5609. https://doi.org/10.1021/ja210542r

(79) Rossin, A.; Bottari, G.; Lozano-Vila, A. M. ; Paneque, M.; Peruzzini, M.; Rossi, A.; Zanobini, F. Catalytic Amine-Borane Dehydrogenation by a PCP-Pincer Palladium Complex: A Combined Experimental and DFT Analysis of the Reaction Mechanism. *Dalton Trans* 2013, *42* (10), 3533–3541. https://doi.org/10.1039/C2DT32273K

(80) Demirci, U. B.; Miele, P. Chemical Hydrogen Storage: 'Material' Gravimetric Capacity versus 'System' Gravimetric Capacity. *Energy Env. Sci* 2011, *4* (9), 3334–3341. https://doi.org/10.1039/C1EE01612A

(81) Benedetto, S. D. ; Carewska, M.; Cento, C.; Gislon, P.; Pasquali, M.; Scaccia, S.; Prosini, P. P. Effect of Milling and Doping on Decomposition of NH_3BH_3 Complex. *Thermochim. Acta* 2006, *441* (2), 184–190. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.12.004

(82) Cheng, F.; Ma, H.; Li, Y.; Chen, J. Ni1-XPtx (x = 0−0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane. *Inorg. Chem.* 2007, *46* (3), 788–794. https://doi.org/10.1021/ic061712e

(83) Kumar, D.; Mangalvedekar, H. A.; Mahajan, S. K. Nano-Nickel Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Mater. Renew. Sustain. Energy* 2014, *3* (2), 23. https://doi.org/10.1007/s40243-014-0023-8

(84) He, T.; Wang, J.; Liu, T.; Wu, G.; Xiong, Z.; Yin, J.; Chu, H.; Zhang, T.; Chen, P. Quasi in Situ Mössbauer and XAS Studies on FeB Nanoalloy for Heterogeneous Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Catal. Hydrolys. Sodium Borohydride Ammon. Borane Electrocatalysis Oxid. Sodium Borohydride* 2011, *170* (1), 69–75. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.041

(85) He, T.; Wang, J.; Wu, G.; Kim, H.; Proffen, T.; Wu, A.; Li, W.; Liu, T.; Xiong, Z.; Wu, C.; Chu, H.; Guo, J.; Autrey, T.; Zhang, T.; Chen, P. Growth of Crystalline Polyaminoborane through Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane on FeB Nanoalloy. *Chem. – Eur. J.* 2010, *16* (43), 12814–12817. https://doi.org/10.1002/chem.201001844

(86) Kalidindi, S. B.; Joseph, J.; Jagirdar, B. R. Cu2+-Induced Room Temperature Hydrogen Release from Ammonia Borane. *Energy Env. Sci* 2009, *2* (12), 1274–1276. https://doi.org/10.1039/B909448M

(87) Chiriac, R.; Toche, F.; Demirci, U. B.; Krol, O.; Miele, P. Ammonia Borane Decomposition in the Presence of Cobalt Halides. *3rd Iran. Fuel Cell Semin.* 2011, *36* (20), 12955–12 964. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.040

(88) Toche, F.; Chiriac, R.; Demirci, U. B.; Miele, P. Ammonia Borane Thermolytic Decomposition in the Presence of Metal (II) Chlorides. *III Iber. Symp. Hydrog. Fuel Cells Adv. Batter. HYCELTEC-2011* 2012, *37* (8), 6749–6755. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.037

(89) Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Hess, N. J. ; Bowden, M.; Rassat, S.; Zheng, F.; Rappe, K. ; Autrey, T. The Effects of Chemical Additives on the Induction Phase in Solid-State Thermal Decomposition of Ammonia Borane. *Chem. Mater.* 2008, *20* (16), 5332–5336. https://doi.org/10.1021/cm801253u

(90) Li, Y.; Fang, F.; Song, Y.; Li, Y.; Zhang, Q.; Ouyang, L.; Zhu, M.; Sun, D. Enhanced Dehydrogenation of Ammonia Borane by Reaction with Alkaline Earth Metal Chlorides. *Portable Fuel Cells – Fundam. Appl. ISPFC2010* 2012, *37* (5), 4274–4279. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.146

(91) Chiriac, R.; Toche, F.; Demirci, U. B.; Miele, P. Instability of the $CuCl_2$–NH_3BH_3 Mixture Followed by TGA and DSC. *Calorim. Therm. Eff. Catal.* 2013, *567*, 100–106. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.028

(92) Neiner, D.; Karkamkar, A.; Linehan, J. C.; Arey, B.; Autrey, T.; Kauzlarich, S. M. Promotion of Hydrogen Release from Ammonia Borane with Mechanically Activated Hexagonal Boron Nitride. *J. Phys. Chem. C* 2009, *113* (3), 1098–1103. https://doi.org/10.1021/jp8087385

(93) Neiner, D.; Luedtke, A.; Karkamkar, A.; Shaw, W.; Wang, J.; Browning, N. D.; Autrey, T.; Kauzlarich, S. M. Decomposition Pathway of Ammonia Borane on the Surface of Nano-BN. *J. Phys. Chem. C* 2010, *114* (32), 13935–13941. https://doi.org/10.1021/jp1042602

(94) Pan, Y.; Wang, Y.; Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Promoted Hydrogen Release from Ammonia Borane with Mannitolvia a Solid-State Reaction Route. *Dalton Trans* 2012, *41* (3), 871–875. https://doi.org/10.1039/C1DT11567G

(95) Hwang, H. T.; Varma, A. Effect of Boric Acid on Thermal Dehydrogenation of Ammonia Borane: Mechanistic Studies. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (4), 1925–1931. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.046

(96) Luo, J.; Kang, X.; Fang, Z.; Wang, P. Promotion of Hydrogen Release from Ammonia Borane with Magnesium Nitride. *Dalton Trans* 2011, *40* (24), 6469–6474. https://doi.org/10.1039/C1DT10328H

(97) Gangal, A. C.; Kale, P.; Edla, R.; Manna, J.; Sharma, P. Study of Kinetics and Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Presence of Silicon Nanoparticles. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (8), 6741–6748. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.017

(98) Komova, O. V.; Simagina, V. I.; Odegova, G. V.; Chesalov, Yu. A.; Netskina, O. V.; Ozerova, A. M. Low-Temperature Decomposition of Ammonia Borane in the Presence of Titania. *Inorg. Mater.* 2011, *47* (10), 1101. https://doi.org/10.1134/S0020168511100116

(99) Hwang, H. T.; Al-Kukhun, A.; Varma, A. High and Rapid Hydrogen Release from Thermolysis of Ammonia Borane near PEM Fuel Cell Operating Temperatures: Effect of Quartz Wool. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (8), 6764–6770. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.098

(100) Choi, Y. J.; Rönnebro, E. C. E.; Rassat, S.; Karkamkar, A.; Maupin, G.; Holladay, J.; Simmons, K.; Brooks, K. Kinetics Study of Solid Ammonia Borane Hydrogen Release – Modeling and Experimental Validation for Chemical Hydrogen Storage. *Phys Chem Chem Phys* 2014, *16* (17), 7959–7968. https://doi.org/10.1039/C3CP55280

(101) Zhang, J.; Zhao, Y.; Akins, D. L.; Lee, J. W. CO2-Enhanced Thermolytic H_2 Release from Ammonia Borane. *J. Phys. Chem. C* 2011, *115* (16), 8386–8392. https://doi.org/10.1021/jp200049y

(102) Demirci, U. B.; Miele, P. Hydrolysis of Solid Ammonia Borane. *J. Power Sources* 2010, *195* (13), 4030–4035. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.002.

(103) Sanyal, U.; Demirci, U. B.; Jagirdar, B. R.; Miele, P. Hydrolysis of Ammonia Borane as a Hydrogen Source: Fundamental Issues and Potential Solutions Towards Implementation. *ChemSusChem* 2011, *4* (12), 1731–1739. https://doi.org/10.1002/cssc.201100318

(104) Diyabalanage, H. V. K.; Shrestha, R. P. ; Semelsberger, T. A.; Scott, B. L.; Bowden, M. E.; Davis, B. L.; Burrell, A. K. Calcium Amidotrihydroborate: A Hydrogen Storage Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46* (47), 8995–8997. https://doi.org/10.1002/anie.200702240

(105) Leardini, F.; Ares, J. R.; Bodega, J.; Valero-Pedraza, M. J.; Bañares, M. A. ; Fernández, J. F.; Sánchez, C. Hydrogen Desorption Behavior of Calcium Amidoborane Obtained by Reactive Milling of Calcium Hydride and Ammonia Borane. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116* (46), 24430–24435. https://doi.org/10.1021/jp307204b

(106) Xiong, Z.; Yong, C. K.; Wu, G.; Chen, P.; Shaw, W.; Karkamkar, A.; Autrey, T.; Jones, M. O.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; David, W. I. F. High-Capacity Hydrogen Storage in Lithium and Sodium Amidoboranes. *Nat. Mater.* 2008, *7* (2), 138–141. https://doi.org/10.1038/nmat2081

(107) Myers, A. G.; Yang, B. H.; David, K. J. Lithium Amidotrihydroborate, a Powerful New Reductant. Transformation of Tertiary Amides to Primary Alcohols. *Tetrahedron Lett.* 1996, *37* (21), 3623–3626. https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00652-1

(108) Shevlin, S. A.; Kerkeni, B.; Guo, Z. X. Dehydrogenation Mechanisms and Thermodynamics of MNH_2BH_3 (M = Li, Na) Metal Amidoboranes as Predicted from First Principles. *Phys Chem Chem Phys* 2011, *13* (17), 7649–7659. https://doi.org/10.1039/C0CP02213F

(109) Kim, D. Y.; Singh, N. J. ; Lee, H. M.; Kim, K. S. Hydrogen-Release Mechanisms in Lithium Amidoboranes. *Chem. – Eur. J.* 2009, *15* (22), 5598–5604. https://doi.org/10.1002/chem.200900092

(110) Kim, D. Y.; Lee, H. M.; Seo, J.; Shin, S. K.; Kim, K. S. Rules and Trends of Metal Cation Driven Hydride-Transfer Mechanisms in Metal Amidoboranes. *Phys Chem Chem Phys* 2010, *12* (20), 5446–5453. https://doi.org/10.1039/B925235E

(111) Fijalkowski, K. J.; Jurczakowski, R.; Koźmiński, W.; Grochala, W. Insights from Impedance Spectroscopy into the Mechanism of Thermal Decomposition of $M(NH_2BH_3)$, M = H, Li, Na, $Li_{0.5}Na_{0.5}$, Hydrogen Stores. *Phys Chem Chem Phys* 2012, *14* (16), 5778–5784. https://doi.org/10.1039/C2CP23344D

(112) Shimoda, K.; Doi, K. ; Nakagawa, T.; Zhang, Y.; Miyaoka, H.; Ichikawa, T.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Burrell, A. K.; Kojima, Y. Comparative Study of Structural Changes in NH_3BH_3, $LiNH_2BH_3$, and KNH_2BH_3 During Dehydrogenation Process. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116* (9), 5957–5964. https://doi.org/10.1021/jp212351f

(113) Sandra, F. P. R. ; Demirci, U. B. ; Chiriac, R.; Moury, R.; Miele, P. A Simple Preparation Method of Sodium Amidoborane, Highly Efficient Derivative of Ammonia Borane Dehydrogenating at Low Temperature. *Int. J. Hydrog. Energy* 2011, *36* (13), 7423–7430. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.020

(114) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. Alkali and Alkaline-Earth Metal Amidoboranes: Structure, Crystal Chemistry, and Hydrogen Storage Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130* (44), 14 834–14839. https://doi.org/10.1021/ja806243f

(115) Fijałkowski, K. J.; Grochala, W. Substantial Emission of NH3 during Thermal Decomposition of Sodium Amidoborane, $NaNH_2BH_3$. *J Mater Chem* 2009, *19* (14), 2043–2050. https://doi.org/10.1039/B813773K

(116) Shimoda, K.; Zhang, Y.; Ichikawa, T.; Miyaoka, H.; Kojima, Y. Solid State NMR Study on the Thermal Decomposition Pathway of Sodium Amidoborane $NaNH_2BH_3$. *J Mater Chem* 2011, *21* (8), 2609–2615. https://doi.org/10.1039/C0JM02828B

(117) Diyabalanage, H. V. K.; Nakagawa, T.; Shrestha, R. P. ; Semelsberger, T. A.; Davis, B. L.; Scott, B. L.; Burrell, A. K.; David, W. I. F.; Ryan, K. R.; Jones, M. O.; Edwards, P. P. Potassium(I) Amidotrihydroborate: Structure and Hydrogen Release. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132* (34), 11 836–11837. https://doi.org/10.1021/ja100167z

(118) Zhang, Q.; Tang, C.; Fang, C.; Fang, F.; Sun, D.; Ouyang, L.; Zhu, M. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of Strontium Amidoborane. *J. Phys. Chem. C* 2010, *114* (3), 1709–1714. https://doi.org/10.1021/jp9097233

(119) Wu, H.; Zhou, W.; Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Yao, Q.; Gadipelli, S.; Udovic, T. J.; Yildirim, T.; Rush, J. J. Sodium Magnesium Amidoborane: The First Mixed-Metal Amidoborane. *Chem Commun* 2011, *47* (14), 4102–4104. https://doi.org/10.1039/C0CC05814A

(120) Kang, X.; Luo, J.; Zhang, Q.; Wang, P. Combined Formation and Decomposition of Dual-Metal Amidoborane $NaMg(NH_2BH_3)_3$ for High-Performance Hydrogen Storage. *Dalton Trans* 2011, *40* (15), 3799–3801. https://doi.org/10.1039/C0DT00835D

(121) Fijalkowski, K. J.; Genova, R. V.; Filinchuk, Y.; Budzianowski, A.; Derzsi, M.; Jaroń, T.; Leszczyński, P. J. ; Grochala, W. $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$ – the First Mixed-Cation Amidoborane with Unusual Crystal Structure. *Dalton Trans* 2011, *40* (17), 4407–4413. https://doi.org/10.1039/C0DT01491E

(122) Xia, G.; Tan, Y.; Chen, X.; Guo, Z.; Liu, H.; Yu, X. Mixed-Metal (Li, Al) Amidoborane: Synthesis and Enhanced Hydrogen Storage Properties. *J Mater Chem A* 2013, *1* (5), 1810–1820. https://doi.org/10.1039/C2TA00697A

(123) Tang, Z.; Tan, Y.; Chen, X.; Yu, X. Regenerable Hydrogen Storage in Lithium Amidoborane. *Chem Commun* 2012, *48* (74), 9296–9298. https://doi.org/10.1039/C2CC34932A

(124) Sutton, A. D. ; Burrell, A. K.; Dixon, D. A.; Garner, E. B.; Gordon, J. C.; Nakagawa, T.; Ott, K. C.; Robinson, J. P.; Vasiliu, M. Regeneration of Ammonia Borane Spent Fuel by Direct Reaction with Hydrazine and Liquid Ammonia. *Science* 2011, *331* (6023), 1426–1429. https://doi.org/10.1126/science.1199003

(125) Gutowska, A.; Li, L.; Shin, Y.; Wang, C. M.; Li, X. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T. Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44* (23), 3578–3582. https://doi.org/10.1002/anie.200462602

(126) Turani-I-Belloto, K.; Castilla-Martinez, C. A. ; Cot, D.; Petit, E. ; Benarib, S.; Demirci, U. B. Nanosized Ammonia Borane for Solid-State Hydrogen Storage: Outcomes, Limitations, Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, *46* (10), 7351–7370. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.224

(127) Zhang, T.; Yang, X.; Yang, S.; Li, D.; Cheng, F.; Tao, Z.; Chen, J. Silica Hollow Nanospheres as New Nanoscaffold Materials to Enhance Hydrogen Releasing from Ammonia Borane. *Phys Chem Chem Phys* 2011, *13* (41), 18592–18599. https://doi.org/10.1039/C1CP22657F

(128) Lai, S.-W.; Lin, H.-L.; Yu, T. L.; Lee, L.-P.; Weng, B.-J. Hydrogen Release from Ammonia Borane Embedded in Mesoporous Silica Scaffolds: SBA-15 and MCM-41. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (19), 14393–14404. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.033

(129) Li, L.; Yao, X.; Sun, C.; Du, A. ; Cheng, L.; Zhu, Z.; Yu, C.; Zou, J.; Smith, S. C.; Wang, P.; Cheng, H.-M.; Frost, R. L.; (Max) Lu, G. Q. Lithium-Catalyzed Dehydrogenation of Ammonia Borane within Mesoporous Carbon Framework for Chemical Hydrogen Storage. *Adv. Funct. Mater.* 2009, *19* (2), 265–271. https://doi.org/10.1002/adfm.200801111

(130) Moussa, G. ; Bernard, S.; Demirci, U. B.; Chiriac, R.; Miele, P. Room-Temperature Hydrogen Release from Activated Carbon-Confined Ammonia Borane. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (18), 13437–13445. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.086

(131) Feaver, A.; Sepehri, S.; Shamberger, P.; Stowe, A.; Autrey, T.; Cao, G. Coherent Carbon Cryogel−Ammonia Borane Nanocomposites for H2 Storage. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111* (26), 7469–7472. https://doi.org/10.1021/jp072448t

(132) Sullivan, J. A.; Herron, R.; Phillips, A. D. Towards an Understanding of the Beneficial Effect of Mesoporous Materials on the Dehydrogenation Characteristics of NH_3BH_3. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, *201*, 182–188. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.040

(133) So, S. H.; Jang, J. H.; Sung, S. J.; Yang, S. J.; Nam, K. T.; Park, C. R. Demonstration of the Nanosize Effect of Carbon Nanomaterials on the Dehydrogenation Temperature of Ammonia Borane. *Nanoscale Adv* 2019, *1* (12), 4697–4703. https://doi.org/10.1039/C9NA00501C

(134) Li, Y.; Song, P.; Zheng, J.; Li, X. Promoted H_2 Generation from NH_3BH_3 Thermal Dehydrogenation Catalyzed by Metal–Organic Framework Based Catalysts. *Chem. – Eur. J.* 2010, *16* (35), 10887–10892. https://doi.org/10.1002/chem.201000391

(135) Zhong, R.-Q.; Zou, R.-Q. ; Nakagawa, T.; Janicke, M.; Semelsberger, T. A.; Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E. Improved Hydrogen Release from Ammonia–Borane with ZIF-8. *Inorg. Chem.* 2012, *51* (5), 2728–2730. https://doi.org/10.1021/ic202562b

(136) Si, X.; Sun, L.; Xu, F.; Jiao, C.; Li, F.; Liu, S.; Zhang, J.; Song, L.; Jiang, C.; Wang, S.; Liu, Y.-L.; Sawada, Y. Improved Hydrogen Desorption Properties of Ammonia Borane by Ni-Modified Metal-Organic Frameworks. *Int. J. Hydrog. Energy* 2011, *36* (11), 6698–6704. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.102

(137) Gadipelli, S.; Ford, J.; Zhou, W.; Wu, H.; Udovic, T. J.; Yildirim, T. Nanoconfinement and Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane by Magnesium-Metal–Organic-Framework-74. *Chem. – Eur. J.* 2011, *17* (22), 6043–6047. https://doi.org/10.1002/chem.201100090

(138) Srinivas, G.; Ford, J.; Zhou, W.; Yildirim, T. Zn-MOF Assisted Dehydrogenation of Ammonia Borane: Enhanced Kinetics and Clean Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (4), 3633–3638. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.008

(139) Li, Z.; Liu, W.; Yang, H.; Sun, T.; Liu, K.; Wang, Z.; Niu, C. Improved Thermal Dehydrogenation of Ammonia Borane by MOF-5. *RSC Adv* 2015, *5* (14), 10746–10750. https://doi.org/10.1039/C4RA13280G

(140) Aijaz, A.; Karkamkar, A.; Choi, Y. J.; Tsumori, N.; Rönnebro, E.; Autrey, T.; Shioyama, H.; Xu, Q. Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal–Organic Framework: A Double Solvents Approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (34), 13 926–13929. https://doi.org/10.1021/ja3043905

(141) Li, S. F.; Tang, Z. W.; Tan, Y. B.; Yu, X. B. Polyacrylamide Blending with Ammonia Borane: A Polymer Supported Hydrogen Storage Composite. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116* (1), 1544–1549. https://doi.org/10.1021/jp209234f

(142) Kurban, Z.; Lovell, A.; Bennington, S. M.; Jenkins, D. W. K.; Ryan, K. R.; Jones, M. O.; Skipper, N. T.; David, W. I. F. A Solution Selection Model for Coaxial Electrospinning and Its Application to Nanostructured Hydrogen Storage Materials. *J. Phys. Chem. C* 2010, *114* (49), 21201–21213. https://doi.org/10.1021/jp107871v

(143) Tang, Z.; Li, S.; Yang, Z.; Yu, X. Ammonia Borane Nanofibers Supported by Poly(Vinyl Pyrrolidone) for Dehydrogenation. *J Mater Chem* 2011, *21* (38), 14616–14621. https://doi.org/10.1039/C1JM12190A

(144) Tang, Z.; Li, S.; Yang, W.; Yu, X. Hypercrosslinked Porous Poly(Styrene-Co-Divinylbenzene) Resin: A Promising Nanostructure-Incubator for Hydrogen Storage. *J Mater Chem* 2012, *22* (25), 12752–12758. https://doi.org/10.1039/C2JM30382E

(145) Tang, Z.; Chen, H.; Chen, X.; Wu, L.; Yu, X. Graphene Oxide Based Recyclable Dehydrogenation of Ammonia Borane within a Hybrid Nanostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (12), 5464–5467. https://doi.org/10.1021/ja300003t

(146) Song, Y.; Ma, N.; Ma, X.; Fang, F.; Chen, X.; Guo, Y. Synthesis of Ammonia Borane Nanoparticles and the Diammoniate of Diborane by Direct Combination of Diborane and Ammonia. *Chem. – Eur. J.* 2016, *22* (18), 6228–6233. https://doi.org/10.1002/chem.201600367

(147) Valero-Pedraza, M.-J.; Cot, D. ; Petit, E. ; Aguey-Zinsou, K.-F. ; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. Ammonia Borane Nanospheres for Hydrogen Storage. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, *2* (2), 1129–1138. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00176

(148) Wang, P.; Orimo, S.; Matsushima, T.; Fujii, H.; Majer, G. Hydrogen in Mechanically Prepared Nanostructured H-BN: A Critical Comparison with That in Nanostructured Graphite. *Appl. Phys. Lett.* 2002, *80* (2), 318–320. https://doi.org/10.1063/1.1432447

(149) Lim, S. H.; Luo, J.; Ji, W.; Lin, J. Synthesis of Boron Nitride Nanotubes and Its Hydrogen Uptake. *Catal. Today* 2007, *120* (3), 346–350. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.016

(150) Lian, G.; Zhang, X.; Zhang, S.; Liu, D.; Cui, D.; Wang, Q. Controlled Fabrication of Ultrathin-Shell BN Hollow Spheres with Excellent Performance in Hydrogen Storage and

Wastewater Treatment. *Energy Env. Sci* 2012, *5* (5), 7072–7080. https://doi.org/10.1039/C2EE03240F

(151) Weng, Q.; Wang, X.; Zhi, C.; Bando, Y.; Golberg, D. Boron Nitride Porous Microbelts for Hydrogen Storage. *ACS Nano* 2013, *7* (2), 1558–1565. https://doi.org/10.1021/nn305320v.

(152) Shahsavari, R.; Zhao, S. Merger of Energetic Affinity and Optimal Geometry Provides New Class of Boron Nitride Based Sorbents with Unprecedented Hydrogen Storage Capacity. *Small* 2018, *14* (15), 1702863. https://doi.org/10.1002/smll.201702863

(153) Ma, R.; Bando, Y.; Zhu, H.; Sato, T.; Xu, C.; Wu, D. Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124* (26), 7672–7673. https://doi.org/10.1021/ja026030e

(154) Chamoun, R.; Demirci, U. B.; Miele, P. Cyclic Dehydrogenation–(Re)Hydrogenation with Hydrogen-Storage Materials: An Overview. *Energy Technol.* 2015, *3* (2), 100–117. https://doi.org/10.1002/ente.201402136

(155) Saner Okan, B.; Kocabaş, Z. Ö.; Nalbant Ergün, A.; Baysal, M.; Letofsky-Papst, I.; Yürüm, Y. Effect of Reaction Temperature and Catalyst Type on the Formation of Boron Nitride Nanotubes by Chemical Vapor Deposition and Measurement of Their Hydrogen Storage Capacity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, *51* (35), 11341–11347. https://doi.org/10.1021/ie301605z

(156) Lei, W.; Zhang, H.; Wu, Y.; Zhang, B.; Liu, D.; Qin, S.; Liu, Z.; Liu, L.; Ma, Y.; Chen, Y. Oxygen-Doped Boron Nitride Nanosheets with Excellent Performance in Hydrogen Storage. *Nano Energy* 2014, *6*, 219–224. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.004

(157) Muthu, R. N.; Rajashabala, S.; Kannan, R. Hydrogen Storage Performance of Lithium Borohydride Decorated Activated Hexagonal Boron Nitride Nanocomposite for Fuel Cell Applications. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, *42* (23), 15586–15596. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.240

(158) Lale, A.; Bernard, S. ; Demirci, U. B. Boron Nitride for Hydrogen Storage. *ChemPlusChem* 2018, *83* (10), 893–903. https://doi.org/10.1002/cplu.201800168

(159) Rahimi, R.; Solimannejad, M. Periodic DFT Insights into Hydrogen Storage of a B_4CN_3 Nanosheet. *New J Chem* 2021, *45* (5), 2463–2469. https://doi.org/10.1039/D0NJ05652A

(160) Chettri, B.; Patra, P. K.; Hieu, N. N.; Rai, D. P. Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Nanosheet as a Potential Hydrogen Adsorption Material: A Density Functional Theory (DFT) Study. *Surf. Interfaces* 2021, *24*, 101043. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101043

Chapitre 2

ADDUITS ALKYLAMINE BORANES

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

Table des figures

Figure 1 : Spectres RMN liquide du ^{11}B du suivi de stabilité des C_xAB solubilisés dans CD_3CN d-3 en présence d'O_2 (à gauche) et de H_2O (à droite) 68

Figure 2 : Liste des enthalpies de réaction (kJ.mol^{-1}) pour les différents C_xAB ; x étant le nombre de carbone des C_xAB (à gauche) et graphe obtenu suite à l'analyse de la synthèse du $C_{16}AB$ par calorimètre Calvet C80 (à droite) 75

Figure 3 : Spectres IRTF des C_xAB 76

Figure 4 : Spectres IRTF de $C_{16}A$ et de $C_{16}AB$ 77

Figure 5 : Spectres Raman des C_xAB 80

Figure 6 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{16}AB$ solubilisé dans CD_3CN d-3 83

Figure 7 : Spectres RMN liquide du ^{11}B des C_xAB 84

Figure 8 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des C_xAB 85

Figure 9 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des C_xAB 85

Figure 10 : Évolution des températures de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbones des C_xA et C_xAB (à gauche) et en fonction de ln(x) (à droite) 86

Figure 11 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des C_XAB (1 cycle) 89

Figure 12 : Thermogrammes ATG de 25 à 400 °C (5 °C.min^{-1}), sous N_2, pour C_4AB (m=10,99 mg) et C_6AB (m=14,84 mg) ; de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}) pour C_8AB (m=13,45 mg), $C_{10}AB$ (m=11,96 mg), $C_{12}AB$ (m=12,48 mg), $C_{14}AB$ (m=14,52 mg), $C_{16}AB$ (m=12,06 mg) et $C_{18}AB$ (m=14,42 mg) 92

Figure 13 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{16}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C16AB}=12,06 mg 93

Figure 14 : Thermogramme ATG du $C_{16}AB$ (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température 93

Figure 15 : Diffractogrammes DRX des C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$ 95

Figure 16 : Structure cristalline du C_8AB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement 96

Table des tableaux

Tableau 1 : Résumé des températures initiales et finales des cycles d'ACD 71

Tableau 2 : Modes de vibrations IRTF (en haut) et Raman (en bas) des C_xAB 78

Tableau 3 : Données RMN liquide du ^1H des fonctions hydrogénées des C_xAB 82

Tableau 4 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour les C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$ après l'affinement des diffractogrammes DRX 97

Table des matières

1 Introduction aux adduits alkylamine boranes 63

2 Section expérimentale 65

2.1 Réactifs 65

2.2 Procédés de synthèses 65

2.3 Détails des appareillages techniques 68

2.3.1 Analyse d'enthalpie de réaction par calorimétrie Calvet 69

2.3.2 Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 69

2.3.3 Analyse par spectroscopie Raman 69

2.3.4 Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 70

2.3.5 Analyse par calorimétrie différentielle de balayage 70

2.3.6 Analyse thermogravimétrique 71

2.3.7 Analyse par diffractions des rayons X 73

3 Résultats et discussions 74

3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 75

3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie Raman 79

3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 81

3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle de balayage 86

3.5 Analyses thermogravimétriques 90

3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X 94

4 Conclusion 98

5 Références 100

1 Introduction aux adduits alkylamine boranes

Les adduits amine boranes sont des molécules issues de la modification chimique d'une amine par une fonction BH_3. Les adduits ont reçu moins d'attention que le plus simple d'entre eux, l'ammonia borane, mais un certain nombre d'entre eux ont été développés pour différentes utilisations. Par exemple, ceux issus de la *N,N'*-dialkylaniline ($C_6H_5N(CH_3)_2$), la tert-butyldialkylamine (ex : *t*-$BuN(CH_2CH_2OMe)_2$, *t*-BuNBu^{i}Et, and *t*-BuNPr^{i}Me) et les amines homoallyliques sont des agents hydroborants.[1–3] Les produits issus de l'addition du borane sur des molécules à base de tert-butylamine, de *N,N'*-diméthyl-*N*-octadécylamine et de diméthylamine ont été développés pour des utilisations pharmacologiques.[3] La diméthylamine borane est utile enchimie organique, pour la α-méthylation et l'hydrogénation.[4,5] Certains comme le tert-butylamine borane est connu pour être un agent réducteur efficace.[6,7] Les adduits méthylamine, diméthylamine, diisopropylamine et phénylamine borane sont des précurseurs de déhydrocouplage conduisant aux borazines et aux oligo-/poly-aminoboranes.[8–10] Les adduits amine boranes construits sur la base du 1,4-phénylène-diamine, le tétra-(4-aminophényl)méthane et le 1,3,5-(p-aminophényl)-benzene permettent de synthétiser des polymères poreux.[11–13] La méthylamine borane et la triméthylamine borane sont des précurseurs pour l'élaboration de films minces de bore-carbone-azote.[14,15] Néanmoins, l'application au stockage de l'hydrogène a conservé une position dominante avec le développement de nombreux amine boranes qui sont considérés comme des dérivés N-substitués, oligomères et cycliques de l'ammonia borane.[16–21]

En tant que matériau de stockage de l'hydrogène, l'ammonia borane a fait l'objet d'une attention considérable, notamment en raison de son état physique à température ambiante et de sa capacité à se décomposer à partir de 100 °C environ. L'ammonia borane est solide en dessous de 100 °C en raison de l'existence de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ de distance inférieure à 2,4 Å. Il s'agit d'interactions électrostatiques entre les « hydrogènes » hydrures $H^{\delta-}$ de BH_3 et les « hydrogènes » protiques $H^{\delta+}$ de NH_3.[22,23] Les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ stabilisent l'ammonia borane à l'état solide et favorisent l'élimination de H_2 par

interactions intra- et inter-moléculaire.[24] Les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ jouent un rôle important dans la chimie des amine boranes.[25] Le premier exemple concerne le diammoniate de diborane $[(NH_3)_2BH_2]^+[BH_4]^-$ qui se forme par transfert de $H^{\delta-}$ d'une molécule d'ammonia borane à une autre molécule d'ammonia borane comme :

$$NH_3BH_3 + NH_3BH_3 \rightarrow [NH_3BH_2]^+ + NH_3 + BH_4^- \quad (1a)$$

$$[NH_3BH_2]^+ + NH_3 \rightarrow [(NH_3)_2BH_2]^+ \quad (1b)$$

$$[(NH_3)_2BH_2]^+ + BH_4^- \rightarrow [(NH_3)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (1c)$$

Le deuxième exemple concerne les matériaux de stockage de l'hydrogène qui sont spécifiquement conçus par la génération de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$. Une telle conception peut être réalisée en combinant des molécules de NH_3 (ou N_2H_4) avec des anions BH_4^- par exemple.[26] C'est le cas pour le penta-borohydrure de magnésium tri-ammonium $(NH_4)_3Mg(BH_4)_5$,[27] et le borohydrure de magnésium aminé $Mg(BH_4)_2{\bullet}NH_3$.[28] Le troisième exemple concerne le déhydrocouplage des amine boranes en polymères (polyaminoborane et polyborazilène).[8–11]

Les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ n'ont que peu été utilisées dans divers domaines dont l'ingénierie des cristaux, la chimie supramoléculaire, l'auto-assemblage moléculaire et la synthèse de nouveaux matériaux avancés aux structures et propriétés inhabituelles.[25] C'est dans ce contexte que nous avons exploré une série d'adduits amine boranes, plus précisément des adduits d'alkylamine boranes de formules $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ (C_xAB). Nous avons étudié les chaînes butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle et octadécyle (C_xAB avec x = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18). Les adduits alkylamine boranes ont été synthétisés par réaction acide-base de Lewis et ont été caractérisés d'un point de vue moléculaire, calorimétrique, thermique et cristallographique. Ce faisant, nous avons poursuivi trois objectifs : mieux comprendre les propriétés de ces alkylamine boranes, mettre en évidence l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et enfin, poser les bases de leur future utilisation dans l'assemblage moléculaire pour la synthèse de matériaux avancés pour le stockage de l'hydrogène. Nous avons atteint

ces objectifs et les résultats sont rapportés et discutés en détail dans ce chapitre. Nous avons particulièrement focalisé notre discussion sur l'adduit $C_{16}AB$.

2 Section expérimentale

2.1 Réactifs

Nous avons utilisé les précurseurs aminés (Sigma-Aldrich) suivants : butylamine $C_4H_9NH_2$ (99,5 %), hexylamine $C_6H_{13}NH_2$ (99 %), octylamine $C_8H_{17}NH_2$ (99 %), décylamine $C_{10}H_{21}NH_2$ (99 %), dodécylamine $C_{12}H_{25}NH_2$ (99,5%), la tétradécylamine $C_{14}H_{29}NH_2$ (99,5 %), l'hexadécylamine $C_{16}H_{33}NH_2$ (98 %) et l'octadécylamine $C_{18}H_{37}NH_2$ (99 %). Le réactif borane et le solvant (Sigma-Aldrich également) sont le complexe sulfure de diméthyle de borane $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ dans l'éther diéthylique (5 M) et l'éther diéthylique (DE) anhydre $(CH_3CH_2)_2O$ (≥ 99,7 %).

2.2 Procédés de synthèses

Les adduits alkylamine boranes $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ (C_4AB au $C_{18}AB$) ont tous été synthétisées par le protocole décrit ci-dessous. L'alkylamine $C_xH_{2x+1}NH_2$ sera désignée par C_xA, et l'adduit alkylamine borane $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ par C_xAB ; x étant le nombre de carbone (4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 et 18). L'éther diéthylique a été choisi dû à son faible point d'ébullition (34,6 °C). En boîte à gants sous atmosphère inerte (MBraun M200B ; O_2 < 0,1 ppm, H_2O < 0,1 ppm) et à température ambiante, l'alkylamine (par exemple $C_{16}A$: 500 mg) a été dissoute dans l'éther diéthylique (4 mL) pendant 1 h. La valeur exacte de la solubilité maximale (ou saturation) de chaque molécule $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ dans l'éther diéthylique n'a pas été déterminée avec précision, mais des analyses RMN liquide du ^{11}B ont été effectuées afin de vérifier que le solvant n'impactait pas la stabilité des composés. La solution de complexe borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ en léger excès (1,1 moles de borane pour 1 mole d'alkylamine) a ensuite été ajoutée, goutte à goutte et lentement, dans la solution d'alkylamine (0,46 mL pour $C_{16}A$). Un dégagement gazeux était observé lors de l'ajout de la fonction BH_3 dans l'amine solubilisée dans l'éther diéthylique. Suite à l'ajout du réactif borane, le mélange a été agité à 500 tours par minute pendant 24 h.

La solution ainsi préparée a été transférée hors de la boîte à gants. Le solvant (éther diéthylique) et le produit de réaction (sulfure de diméthyle) ont été extraits par cryodistillation sous hotte en 2 h. Le principe de cryodistillation repose sur le principe de diminution de la pression d'un système par solidification de son atmosphère d'argon grâce à un piège d'azote liquide, ainsi la pression étant diminuée et le produit étant à température ambiante, notre solvant (DE) s'évapore et vient se piéger dans la partie plongée dans l'azote liquide, laissant notre produit de synthèse dans son flacon. Notons que, dans le cas du C_4AB et du C_6AB, tous deux liquides à 20 °C, les flacons contenant les solutions correspondantes ont été maintenues à 0 °C pendant la cryodistillation afin que la séparation solvant/adduit puisse s'effectuer. Ce faisant, une fois purifiés, les C_xAB ont été récupérés et stockés dans un flacon hermétique sous atmosphère d'argon à -48 °C.

Un ajout d'éther diéthylique anhydre a été nécessaire afin de favoriser la dispersion de la chaleur auto-générée par la réaction. Cette voie de synthèse permet d'éviter la production de sous-produits solides. Le seul sous-produit formé est le sulfure de diméthyle mais son faible point d'ébullition (37,3 °C), permet son extraction de manière simultanée avec le solvant.

Plusieurs améliorations du protocole de synthèse ont été apportées durant cette étude, comme : le choix du solvant, le volume du solvant, la température de réaction ou bien même le temps de réaction. Ces modifications ont été réalisées par rapport aux travaux initiaux (adduits de C_4AB à $C_{14}AB$) du Dr. María-José Valero-Pedraza.[29] Son choix du solvant s'était porté sur le tétrahydrofurane (THF) et les conditions de synthèses étaient différentes (temps et température de réaction, durée d'extraction du sous-produit et du solvant). Avec ce procédé, les puretés des C_xAB déterminées suite aux analyses RMN liquide du ^{11}B et ^{1}H atteignaient difficilement les 90 %. L'une des premières étapes de ces travaux de thèse consistait donc à d'améliorer le protocole expérimental afin d'augmenter les rendements et la pureté des adduits. Après plusieurs tests de choix de solvants, il s'est avéré que l'éther diéthylique avait une solubilité suffisante, permettait une bonne diffusion thermique de la chaleur de réaction et permettait une extraction facile grâce à son point d'ébullition faible (34,6 °C). Le volume de solvant choisi est de 4 mL pour 500 mg d'amines précurseurs. Le temps minimum de réaction

est de 24 heures. Bien qu'exothermique et assez rapide, elle nécessite du temps pour faire réagir chaque molécule. Enfin, il est nécessaire de bien faire attention à chaque étape de manipulation et de préparation des réactifs pour réaliser la synthèse. Le moindre contact avec l'air (bouchon mal vissé, une entrée d'air dans le solvant anhydre, un taux d'oxygène et une quantité d'eau trop élevés dans la boîte à gant au-delà de 5 ppm), entraine la formation de borates et diminue la pureté du produit final.

Le terme de pureté utilisé à travers ce chapitre et le chapitre suivant a été donné pour définir une pureté moléculaire de tous nos adduits. Ainsi, nous avons pu vérifier la bonne formation des adduits R-NH_2-BH_3 sans sous-produits (notamment à base de bore).

L'étude de la stabilité à l'hydrolyse et à l'oxygène des C_xAB a été réalisée par un suivi RMN liquide du ^{11}B. Dans un premier temps, 50 mg de chaque $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ ont été placés sous O_2 sec pendant 3 jours (dans un flacon scellé). Le solide a ensuite été dissous dans du *N,N'*-diméthylformamide-d7 (Eurisotop) et analysé par spectroscopie RMN liquide du ^{11}B. D'autre part, 50 mg de $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ ont été dissous dans 15 mL de *N,N'*-diméthylformamide anhydre (98 %, Sigma-Aldrich), et 10 mL de H_2O ont été ajoutés. La solution ainsi préparée avec l'ajout de 0,5 mL de D_2O (Eurisotop) a ensuite été analysée par spectroscopie RMN liquide du ^{11}B. Nous avons pu observer que chaque $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$, conservé sous O_2 sec pendant 3 jours puis analysé par RMN liquide du ^{11}B, présente un petit signal à 1,7-1,9 ppm (**Figure 1**). Ce signal indique la formation de liaisons B-O et donc la formation de $B(OH)_4^-$.[30] Nous avons également observé que le $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$, dissous dans du DMF, s'hydrolyse facilement lors de l'ajout de H_2O (**Figure 1**). Ceci est mis en évidence, suite à une analyse RMN liquide du ^{11}B préparée juste après l'ajout de l'eau, par l'apparition d'un signal à 19,5-21 ppm. Ce signal est typique d'une hydrolyse des boranes et signifie donc l'apparition d'acide borique $B(OH)_3$.[30] Il est également possible de remarquer l'apparition de sous-espèces liés à l'hydrolyse. En effet, la réaction d'hydrolyse est exothermique (-156 $kJ.mol^{-1}$), cela pourrait donc expliquer l'apparition du signal à 11,4-12,9 ppm concernant les $C_{18}AB$ à C_8AB, d'un signal -8 ppm concernant le C_6AB et d'un signal à -5,9 ppm pour le C_4AB. L'hydrolyse, en plus d'induire la

formation de borates,[30] favoriserait, par son exothermicité, une déstabilisation des fonctions BH_3 et entrainerait la perte d'hydrogène par déhydrocouplage et donc la formation de boranes déshydrogénés partiellement de type BH_X (avec x<3).[31,32]

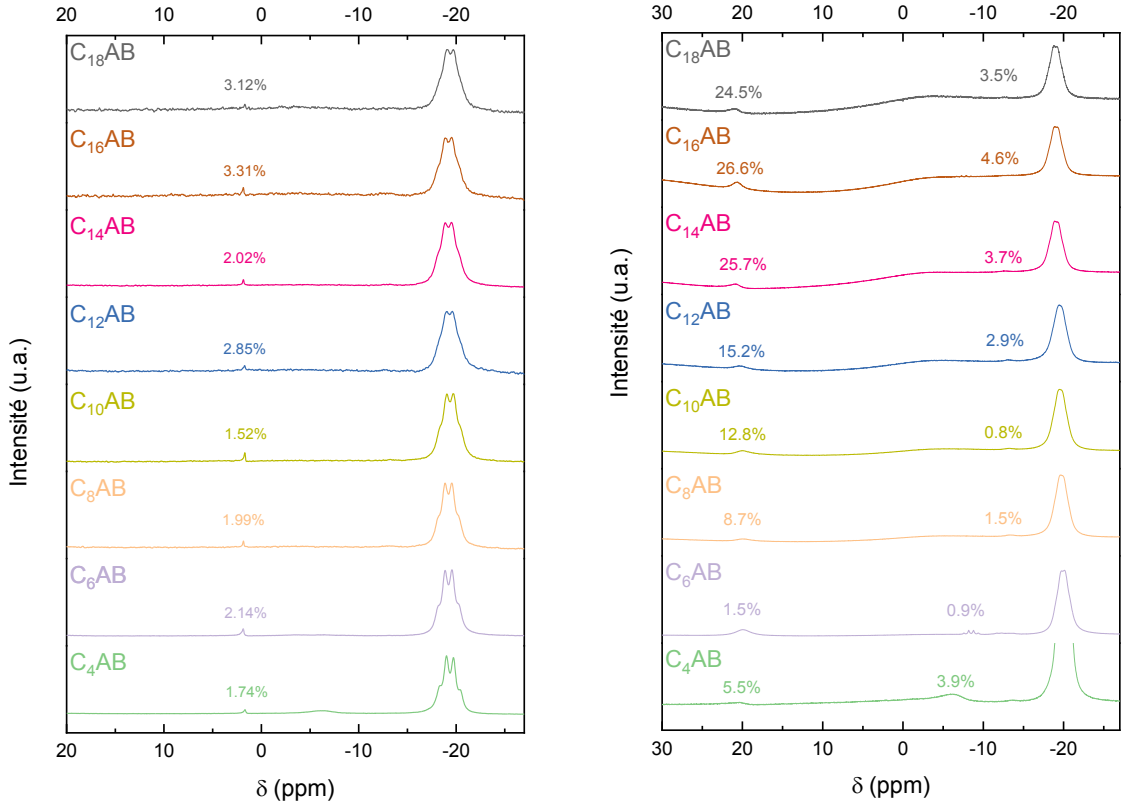


Figure 1 : Spectres RMN liquide du ^{11}B du suivi de stabilité des C_xAB solubilisés dans CD_3CN d-3 en présence d'O_2 (à gauche) et de H_2O (à droite)

2.3 Détails des appareillages techniques

Tous les C_xAB ont été caractérisés d'un point de vue moléculaire, calorimétrique, thermique et cristallographique. Toutes les analyses sont détaillées et discutées ci-dessous. A savoir, le C_4AB ainsi que le C_6AB sont des liquides incolores à température ambiante, ils ont été décrits comme des produits huileux.[33,34] Les autres adduits de C_8AB à $C_{18}AB$, sont tous solides à température ambiante.

2.3.1 Analyse d'enthalpie de réaction par calorimétrie Calvet

Le calorimètre à flux thermique C80 Calvet (SETARAM) permet la mesure de la chaleur dégagée (ou absorbée) par rayonnement, convection ou conduction. Ce calorimètre est équipé d'un capteur 3D avec des thermopiles Tian-Calvet. Une thermopile est un assemblage de thermocouples montés électriquement en série (pour additionner les tensions électriques), mais thermiquement en parallèle (pour drainer efficacement la chaleur). Les thermocouples sont disposés tout autour de l'échantillon et de la cellule de référence, ainsi toute la chaleur dégagée ou absorbée est mesurée. Il y a 9 anneaux, chacun avec 38 thermocouples, qui forment un cylindre autour de l'échantillon (au total, 342 thermocouples du côté de l'échantillon et 342 du côté de la référence).

Toutes les analyses ont été effectuées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique (PLAT) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de de l'Université Lyon 1. J'ai réalisé ces analyses sous la supervision de François Toche (IE UCBL) et du Dr. Rodica Chiriac (IR CNRS), responsable de la plateforme.

2.3.2 Analyse infrarouge par transformée de Fourrier

La structure moléculaire de chaque C_xAB a été analysée par spectroscopie ATR-IRTF (IS50 Thermo Fisher Scientific ; de 4000 à 650 cm^{-1} ; 64 balayages ; résolution de 4 cm^{-1}). Une pointe de spatule de chaque échantillon de C_4AB à $C_{18}AB$ a été déposée sur le cristal de l'appareil prévu à cet effet pour effectuer l'analyse. Ces analyses ont été effectuées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de l'Université de Montpellier.

2.3.3 Analyse par spectroscopie Raman

Les C_xAB ont été analysés par spectroscopie Raman avec un microspectromètre confocal Labram HR, Jobin-Yvon équipé d'un faisceau laser argon-krypton-ion d'une longueur d'onde de 647,1 nm et d'une puissance de 20 à 100 mW. L'étalonnage a été effectué sur une tranche de silicium au nombre d'onde théorique de 521 cm^{-1}. Une pointe de spatule de chaque

échantillon de C_4AB à $C_{18}AB$ a été déposée sur le réceptacle de l'appareil prévu à cet effet pour effectuer l'analyse. Ces analyses ont été effectuées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de l'Université de Montpellier.

2.3.4 Analyse RMN du ^1H et ^{11}B

Les C_xAB ont été analysés par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) du spin des noyaux ^1H et ^{11}B (spectromètre RMN Bruker Avance-400 équipé d'une sonde BBOF ; 400 MHz pour ^1H et 128,378 MHz pour ^{11}B). Les molécules C_xAB ont été solubilisées dans l'acétonitrile deutéré d-3 (CD_3CN d-3) dans un tube RMN (∅5 mm). Typiquement, 5 mg de C_xAB sont solubilisés dans 0,5 mL de CD_3CN d-3 dans le tube RMN. Les solutions de C_xAB ont été préparées sous atmosphère inerte et les tubes ont été conservés dans la boîte à gants jusqu'à l'analyse, le spectromètre étant situé dans un autre bâtiment que celui de la préparation.

Enfin, la structure moléculaire des C_xAB a été analysée par une troisième analyse RMN : la RMN solide à l'angle magique du ^{11}B (Varian VNMR4000 ; 128,378 MHz). En boîte à gants, 60 mg de poudre de chacun des C_xAB ont été introduits dans des rotors en zircone (∅3,2 mm). Ils ont été conservés dans la boîte à gants jusqu'à l'analyse.

Toutes ces analyses RMN ont été effectuées au Laboratoire de Mesures Physiques (LMP) de l'Université de Montpellier.

2.3.5 Analyse par calorimétrie différentielle de balayage

C_4AB et C_6AB sont des liquides huileux incolores à température ambiante. Les analogues à plus longues chaînes (C_8AB à $C_{18}AB$) sont solides. Leurs températures de fusion ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle de balayage (ACD). Dans l'appareil utilisé, le capteur est plan (il se trouve en-dessous du creuset) et est muni de 56 thermocouples disposés en série. Typiquement, 2,4 à 7,4 mg d'échantillon ont été chargés dans un creuset en aluminium (40 µL) et le creuset a été scellé sous atmosphère inerte en boîte à gants. Le creuset scellé a été transféré dans le four (DSC 1 Mettler-Toledo) calibré au préalable en température avec de

l'indium et du mercure comme étalons, et en enthalpie en utilisant le zinc, l'indium et le mercure, ce qui a donné une erreur inférieure à 1 % pour la température et l'enthalpie. La vitesse de chauffage était de 5 °C.min^{-1} et le débit d'azote N_2 de 30 mL.min^{-1}.

Pour le programme de température, la valeur de début de chauffage a été fixée à une température inférieure à la température de fusion (c'est-à-dire -80 °C pour C_4AB, -50 °C pour C_6AB_3, -70 °C pour C_8AB, et 0 °C pour les autres) et la valeur finale à une température dépassant celle de la fusion (c'est-à-dire +30 °C pour C_4AB, +50 °C pour C_6AB, +60 °C pour C_8AB, +70 °C pour $C_{10}AB$, +90 °C pour $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$, et +100 °C pour $C_{16}AB$ et $C_{18'}AB$). Toutes ces données sont compilées dans le **Tableau 1**. Il s'agit de la première montée en température pour chacun des C_xAB analysés, qui a été suivie par un refroidissement jusqu'à la température initiale. Un deuxième cycle de montée et de descente en température a ensuite été appliqué sur le même échantillon à la suite du premier cycle (la masse n'ayant pas été modifié après le premier cycle) afin de vérifier la répétabilité des valeurs trouvées. Chaque analyse en deux cycles a été doublée pour chaque C_xAB, en utilisant des masses similaires.

Tableau 1 : Résumé des températures initiales et finales des cycles d'ACD

C_4AB	-80	30
C_6AB	-50	50
C_8AB	-70	60
$C_{10}AB$	0	70
$C_{12}AB$	0	90
$C_{14}AB$	0	90
$C_{16}AB$	0	100
$C_{18}AB$	0	100

Toutes les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique (PLAT) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de de l'Université Lyon 1. Ces analyses ont été opérées par mes soins sous la supervision de François Toche et du Dr. Rodica Chiriac.

2.3.6 Analyse thermogravimétrique

La décomposition des C_xAB a été étudiée par analyse thermogravimétrique avec l'ATG/DSC 2

de Mettler Toledo. L'appareil utilise un porte-échantillon horizontal et est muni de six thermocouples. Une analyse thermogravimétrique simple et une autre couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (7890B GC-5977A MSD de Agilent Technologies) ont été effectuées, l'analyse couplée permettant d'obtenir la nature et l'évolution des gaz émis lors de la décomposition.

Pour cela, deux couplages ont été utilisés en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. L'ATG couplée au micro GC-MS (µGC-MS de SRA Instrument) a été utilisée pour la séparation des petites molécules de type H_2. L'ATG/Interface de stockage/GC-MS a été le deuxième couplage utilisé pour la séparation et l'identification des molécules de masses molaires plus élevées que celles du précédent couplage (µGC-MS) qui ne détecte pas au-delà de C8. En effet, les réglages en températures et la longueur des colonnes de séparation utilisées dans l'appareillage GC précédant nous limitent dans la détection de petites molécules allant jusqu'à la détection du C8. Avec le deuxième couplage GC-MS, les adduits de chaînes plus longues ont été analysés (C_{10}AB C_{16}AB et C_{18}AB).

Pour chacune des analyses thermogravimétriques (ATG), les mesures ont débutées à 25 °C et ont été poursuivis jusqu'à 400 °C dans le cas de C_4AB et C_6AB, et jusqu'à 600 °C pour les autres adduits. Avant l'augmentation de la température, un isotherme à 25 °C pendant 5 minutes a été effectué afin de stabiliser la température de départ. Ensuite, l'incrément de température du programme était de 5 °C.min^{-1} et le débit de N_2 était de 50 mL.min^{-1}. L'échantillon dont la masse était comprise entre 11 et 14,8 mg a été chargé dans un creuset en aluminium (100 µL) scellé avec un couvercle percé, sous atmosphère d'argon, dans une boîte à gants.

En ce qui concerne les analyses couplées ATG/µGC-MS et ATG/Interface de stockage/GC-MS, les prélèvements des gaz ont été faits de façon ponctuelle, à un temps et une température donnée. Concernant l'analyse ATG/µGC-MS, un prélèvement (du dégagement gazeux issu de la décomposition de l'échantillon) est effectué toutes les 2 minutes (temps d'une analyse µGC, dans les conditions d'analyse choisies) ce qui correspond à un prélèvement tous les 12,8 °C sur le thermogramme ATG. Ces prélèvements commencent à la température ambiante et sont

poursuivis jusqu'à la température finale du programme. Les courbes de suivi des gaz émis présentent sous forme de points les aires des pics chromatographiques (aires proportionnelles aux concentrations des gaz), reliés par extrapolation, en fonction de la température.

Concernant l'analyse ATG/Interface de stockage/GC-MS, onze prélèvements de gaz maximum peuvent être effectués pendant l'analyse ATG et stockés dans les boucles d'une interface reliant le four ATG à l'entrée du GC. Les gaz prélevés à des températures données sont d'abord stockés dans l'interface et sont ensuite transférés dans le couplage GC-MS pour leurs séparations et identifications. Le choix des prélèvements à des températures données se fait généralement durant les pertes de masse observées précédemment lors d'une analyse ATG seule.

Toutes les analyses ATG/µGC-MS et ATG/Interface de stockage/GC-MS ont été effectuées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique (PLAT) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de de l'Université Lyon 1. Ces analyses ont été opérées par mes soins sous la supervision de François Toche et du Dr. Rodica Chiriac.

2.3.7 Analyse par diffractions des rayons X

Les échantillons C_xAB à l'état solide, c'est-à-dire C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$, $C_{14}AB$, ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre PANalytical X'PERT Pro (rayonnement Cu-$K_{\alpha 1}$= 1,54059 Å, 45 kV et 40 mA) en géométrie de Scherrer équipé d'un détecteur X'Celerator dans le domaine angulaire 3-100°. Les solides sous forme pulvérulente ont été introduits, en boîte à gants (Jacomex PBOX ; O_2 < 1 ppm, et H_2O < 2 ppm), dans des capillaires de 0,5 mm en verre borosilicaté et puis scellés, afin d'éviter la contamination des échantillons par l'humidité de l'air. Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du logiciel DICVOL06.[35] Les diagrammes de diffraction ont tous pu être indexés dans le système monoclinique en deux groupes d'espace suivant: $P2_1$ (No. 4) pour C_8AB et $P2_1/a$ (No. 14) pour $C_{10}AB$, $C_{12}AB$, $C_{14}AB$. Les nombres d'unités asymétriques Z ont été déterminés et sont égaux à 2 et 4 respectivement afin d'obtenir un volume atomique des atomes non-hydrogène présents dans la maille proche de 25,5 $Å^3$ en accord avec le critère de

Loganin.[35] Les structures cristallines ont été résolues en utilisant le logiciel FOX,[36] en considérant les molécules C_xAB comme flexibles afin atteindre le modèle structural. Compte tenu de la bonne qualité des diagrammes de diffraction, aucun « anti-bump » n'a été utilisé. Le modèle structural ainsi obtenu par la méthode Rietveld à l'aide le logiciel Jana2006.[37] Les distances B-H, N-H et C-H ont été fixées pour l'ensemble des solides à 1,20, 1,05 et 1,10 Å respectivement en accord avec les optimisations réalisées. Les atomes d'hydrogène ont été placés en tenant compte de la symétrie imposée par les groupes d'espace, ce qui explique pourquoi les incertitudes sur les coordonnées atomiques ne sont pas rapportées dans la suite de l'étude.

La cristallinité des adduits $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$ n'a pour l'instant par permis d'obtenir un modèle structural satisfaisant. Des investigations complémentaires sont toujours en cours. Ce travail a été réalisé en collaboration avec la responsable Mme Dominique Granier de la plateforme DRX de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) qui a réalisé l'acquisition des données et le Dr. Pascal Yot (ICGM) qui a effectué la détermination structurale et l'affinement des structures.

3 Résultats et discussions

Les C_xAB sont synthétisés par une réaction acide-base de Lewis entre le complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ (dissous dans l'éther diéthylique) et les C_xA correspondants :

$$(CH_3)_2S \cdot BH_3 + C_xH_{2x+1}NH_2 \rightarrow C_xH_{2x+1}NH_2BH_3 + (CH_3)_2S \qquad (2)$$

La réaction d'acide-base de Lewis (Eq. 2) est exothermique. La valeur de l'enthalpie de réaction Δ_rH de chaque réaction étant rapportée dans la **Figure 2**. Les enthalpies de réaction Δ_rH sont comprises entre -69,7 et -28,9 $kJ.mol^{-1}$. Ces valeurs semblent cohérentes et représentatives d'une réaction acide-base de Lewis. En effet, le $\Delta_rH°$ de la réaction pour la synthèse de l'ammonia borane entre l'ammoniac NH_3 (acide) et le $(CH_3)_2O\text{-}BH_3$ (base) est de

-23,4 kJ.mol^{-1} ;[38] le $\Delta_r H°$ de la réaction pour la synthèse d'un complexe de cuivre(II)-pyridine entre la pyridine C_5H_5N (acide) et le bis-(hexafloroacetyacetonato)-cuivre(II) (base) est de -56,1 kJ.mol^{-1}.[39]

	Enthalpie de réaction (kJ.mol^{-1})
C_4AB	-56
C_6AB	-53,9
C_8AB	-64,5
$C_{10}AB$	-62,8
$C_{12}AB$	-28,9
$C_{14}AB$	-38,4
$C_{16}AB$	-59,4
$C_{18}AB$	-69,7

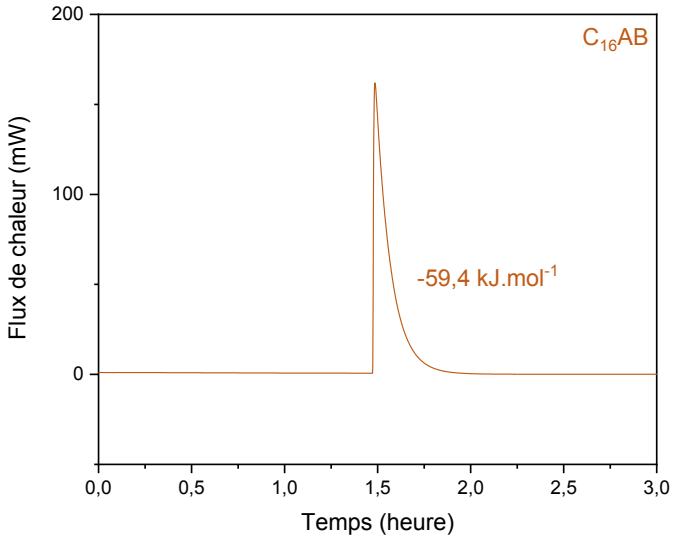


Figure 2 : Liste des enthalpies de réaction (kJ.mol^{-1}) pour les différents C_xAB ; x étant le nombre de carbone des C_xAB (à gauche) et graphe obtenu suite à l'analyse de la synthèse du $C_{16}AB$ par calorimètre Calvet C80 (à droite)

Le graphe de la **Figure 2** permet d'observer le pic exothermique obtenu lors de la réaction acide-base de Lewis pour l'exemple de la synthèse du $C_{16}AB$. Il est important de préciser que toutes les valeurs présentées dans la **Figure 2** ne peuvent pas être discutées plus en détail. En effet, les analyses n'ont pas encore pu être répétées. Une étude de répétabilité est prévue afin de valoriser ces résultats.

3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier

Les C_xAB ont été analysés par spectroscopie IRTF (**Figure 3**). Les spectres montrent des bandes d'élongation N-H (3400-3100 cm^{-1}) et C-H (3000-2750 cm^{-1}) dues à NH_2 et C_xH_{2x+1}.[40,41] Ils montrent également des bandes d'élongation B-H (2500-2100 cm^{-1}) dues aux groupes BH_3.[42] Les spectres ont été comparés à ceux des C_xA. Les bandes d'élongation C-H sont similaires pour les C_xA (**Figure A1**) et les C_xAB (**Figure 3**). Cela suggère que l'ajout du groupe BH_3 a peu

d'impact sur les forces des liaisons de la chaine alkyle (C-C et C-H). Il est intéressant de mentionner que le groupe NH_2 du C_xA joue un rôle négligeable dans la modification de l'effet inductif de la chaîne alkyle, car l'hybridation de l'atome N reste sp^3.[43] Il existe cependant des différences avec les bandes d'élongations N-H.

Considérons $C_{16}A$ et $C_{16}AB$ (**Figure 4**) comme exemples pour illustrer ce point. Le spectre du $C_{16}A$ montre trois bandes N-H (3330, 3257 et 3162 cm^{-1}). Le spectre du $C_{16}AB$ montre les mêmes trois bandes, mais elles sont toutes décalées vers le rouge (3268, 3234 et 3147 cm^{-1}). Le décalage est plus important (de 62 cm^{-1}) pour la première de ces bandes. Ces observations indiquent un changement dans la force de la liaison N-H,[44] et confirment l'existence de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ intermoléculaires dans le $C_{16}AB$ (par opposition aux liaisons hydrogène $N{-}H^{\delta+}\cdots N$ dans le $C_{16}A$).

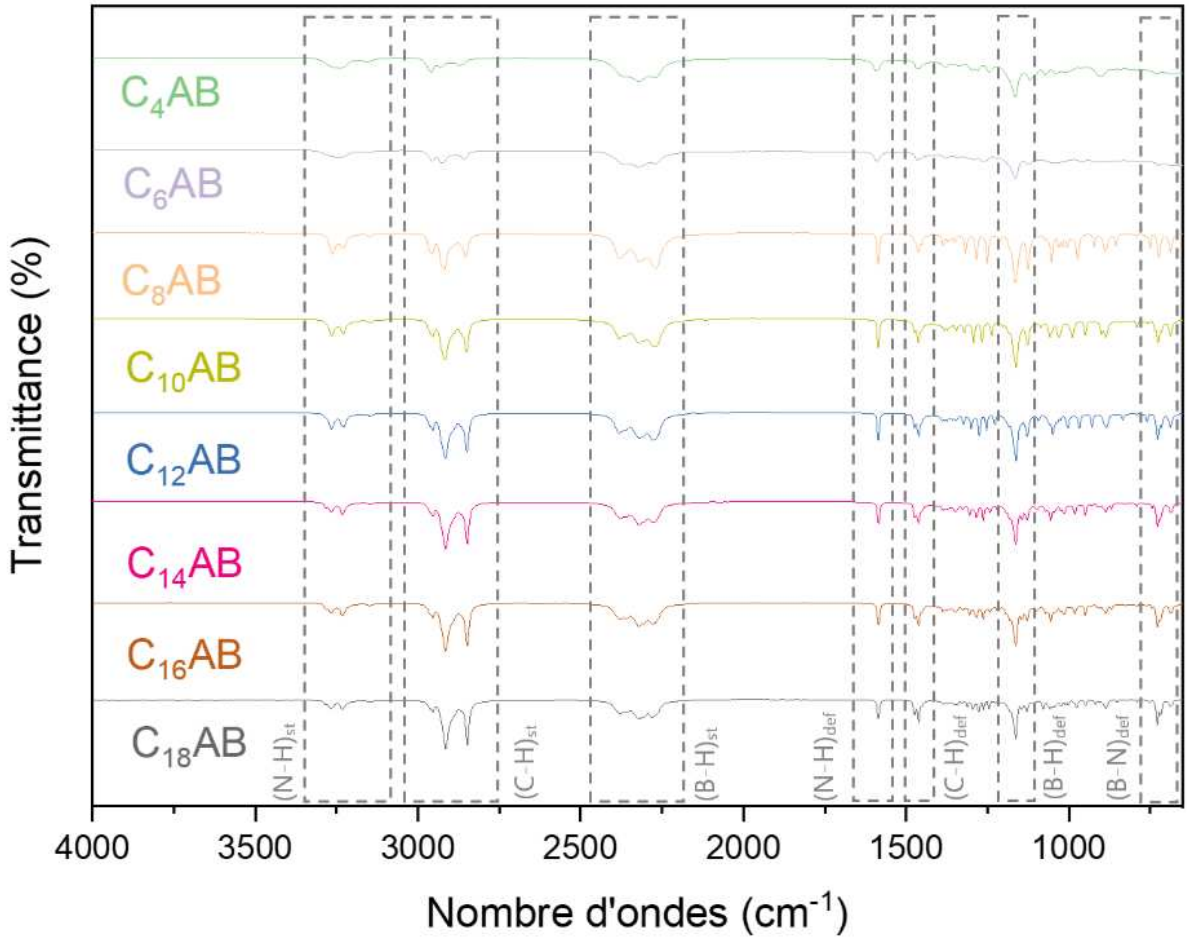


Figure 3 : Spectres IRTF des C_xAB

Les spectres des C_xA et des C_xAB sont complexes sur l'intervalle de nombres d'onde de 1200 à 700 cm^{-1} en raison des nombreuses bandes (dues aux modes d'élongation et/ou de déformation des liaisons C-H, C-C, B-H, C-N et B-N). Néanmoins, les vibrations d'élongation de C-N sont observées entre 1100 et 1000 cm^{-1}.[40,41] Les spectres des C_xAB montrent une bande supplémentaire à un nombre d'onde inférieur à 700 cm^{-1}, qui est due à la déformation de la liaison B-N. Toutes ces observations sont cohérentes avec la formation des C_xAB. Le **Tableau 2** résume les modes de vibrations des molécules C_xAB.

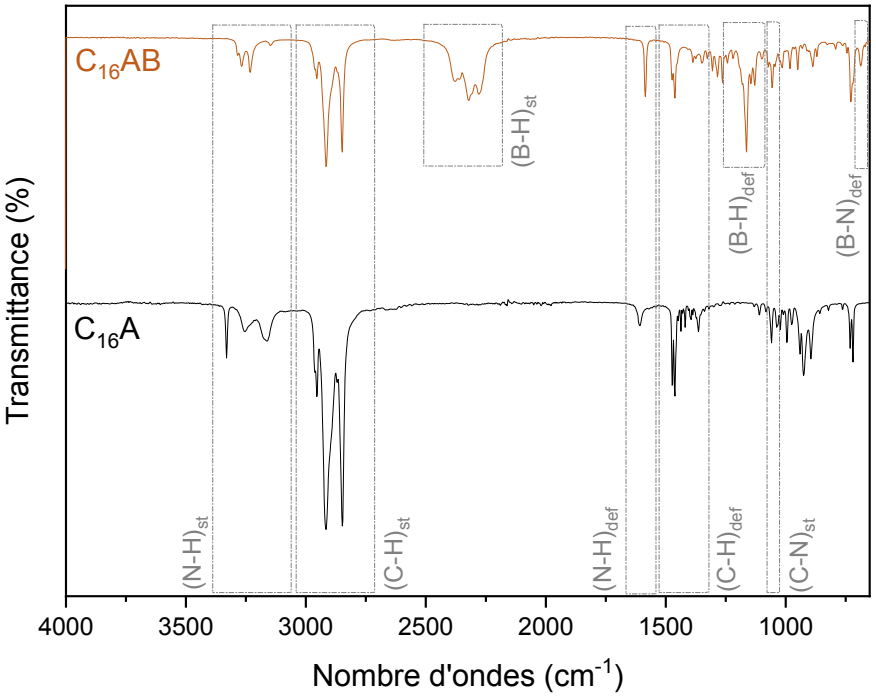


Figure 4 : Spectres IRTF de $C_{16}A$ et de $C_{16}AB$

Tableau 2 : Modes de vibrations IRTF (en haut) et Raman (en bas) des C_xAB

TABLE D'EXPLOITATION IRTF		
Modes de vibration	**Nombres d'onde (cm^{-1})**	**Nombre de pics attendus**
Élongation C-H	3000 à 2750	3
Élongation C-N	1250 à 1000	1
Elongation N-H	3300 à 3100	3
Élongation B-N		
Élongation B-H	2500 à 2100	1
Élongation C-C	1500 à 1300	multiple
Déformation C-H		
Déformation C-N	1750 à 1500	1
Déformation N-H	750 à 700	1
Déformation B-N	1250 à 1100	multiple
Déformation B-H	3000 à 2750	3

TABLE D'EXPLOITATION RAMAN		
Modes de vibration	**Nombres d'onde (cm^{-1})**	**Nombre de pics attendus**
Élongation C-H	2750 à 3000	multiple
Élongation C-N	1000 à 1250	1
Elongation N-H	3100 à 3300	multiple
Élongation B-N	700 à 750	1
Élongation B-H	2100 à 2500	2
Élongation C-C	900 à 700	1
Déformation C-H	1300 à 1500	multiple
Déformation C-N	1000 à 1200	1
Déformation N-H	1500 à 1750	1
Déformation B-N	700 à 750	1
Déformation B-H	1100 à 1250	1

3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman en **Figure 5** montrent des bandes vibrationnelles dues aux liaisons C-H, C-C, C-N, N-H, B-N et B-H.[40,45] L'attribution des bandes d'élongation et de déformation est similaire à celle obtenue en spectroscopie IRTF et est reportée dans le **Tableau 2**. Le changement de la force de la liaison N-H est également observé, par la diminution d'intensité des signaux les rendant quasi-invisibles sur la **Figure 5**. Ceci met en évidence l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ intermoléculaires.[44] Enfin la sensibilité de l'analyse par spectroscopie Raman nous permet d'identifier les vibrations d'élongation B-N (1 bande fine entre 700 et 750 cm^{-1}) et les vibrations de déformation de la liaison C-H (multiples signaux entre 1300 et 1500 cm^{-1}). Cette analyse nous confirme alors la cohérence avec la structure moléculaire de chacun des C_xAB déjà vérifiée par spectroscopie IRTF. Tout comme la comparaison avec l'amine $C_{16}A$ et l'adduit $C_{16}AB$ (**Figure 4**), le spectre de chacune des amines est similaire à ceux des adduits C_xAB, à l'exception des vibrations des liaisons B-H et B-N. Les spectres Raman sont donc en accord avec la formation de chacun des adduits C_xAB. Le **Tableau 2** résume les modes de vibrations des molécules C_xAB.

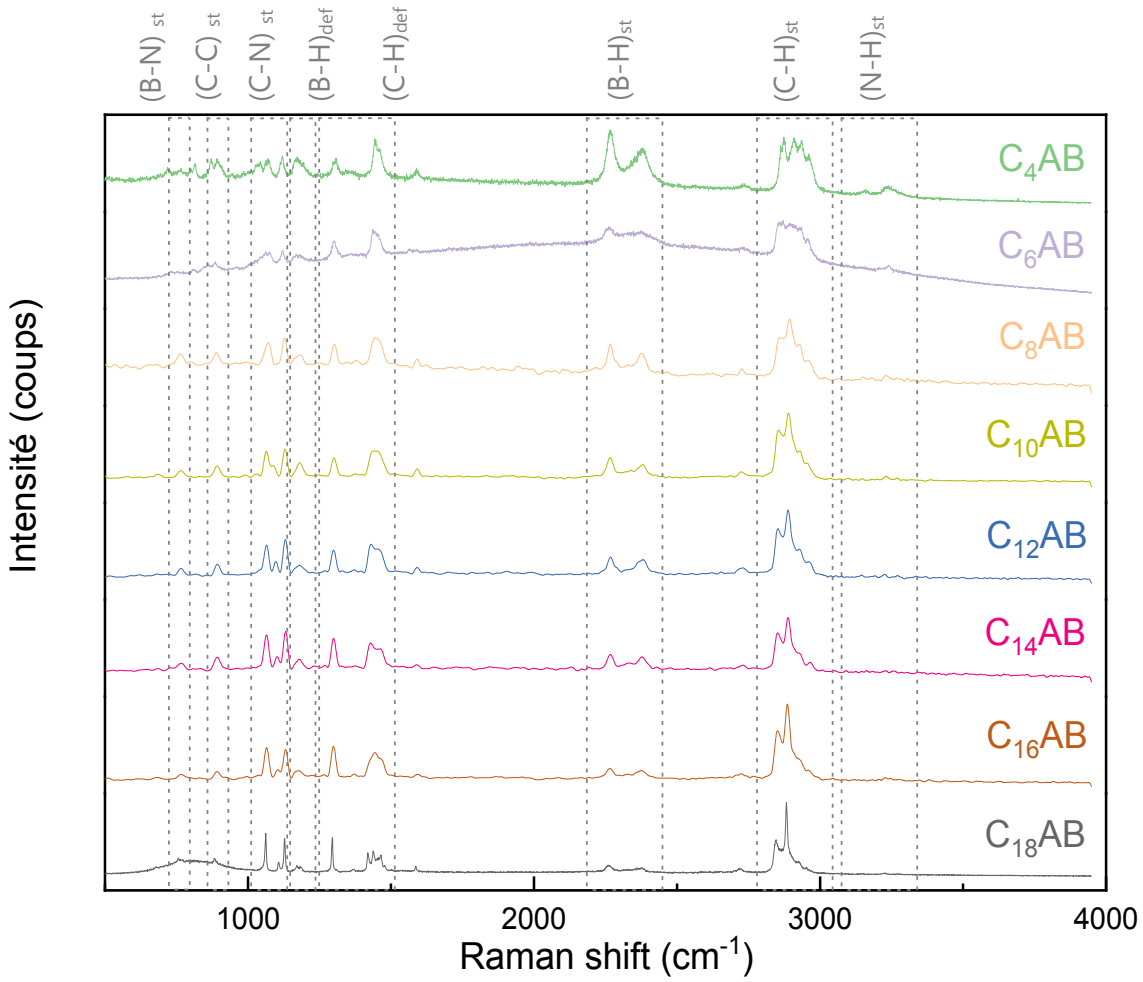


Figure 5 : Spectres Raman des C_xAB

3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B

Les C_xAB en solution ont été analysés par spectroscopie RMN liquide du ^{1}H. Chacun est caractérisé par 6 signaux RMN et qui ont été rapportés dans le **Tableau 3**. Les caractérisations sont les suivantes : un multiplet à 0,5-2 ppm dû aux 3 H de BH_3 ; un triplet à 0,91-0,93 ppm dû aux 3 H de CH_3 ; un signal large à 1,30-1,34 ppm dû aux groupes CH_2 entre le CH_3 et le CH_2 en bêta ; un quintuplet à 1,54-1,56 ppm dû aux 2 H de CH_2CH_2N ; un quintuplet à 2,61-2,62 ppm dû aux 2 H de CH_2N ; un large singulet à 3,91-3,92 ppm dû aux 2 H de NH_2. Ces signaux confirment la structure moléculaire des C_xAB. Un exemple de spectre RMN liquide du ^{1}H, celui du $C_{16}AB$, est présenté sur la **Figure 6**. Les autres spectres sont rapportés dans les **Figures A2 à A9**. Des signaux supplémentaires de très faibles intensités ont été observés et sont rapportés dans une compilation de spectres également en annexe (**Figure A10**). Ils sont dus à des impuretés provenant des C_xA commerciaux (pureté de ≥ 98 %), ainsi que des traces de $(CH_3)_2S$ (Eq. 2) et d'éther diéthylique résiduels. La pureté des C_xAB a été déterminée en faisant le rapport de la somme de l'intégration des signaux appartenant aux impuretés sur la somme totale de l'intégration des signaux appartenant à la molécule C_xAB et aux impuretés présentes. Ainsi, nous avons obtenu les puretés suivantes : ≥ 95 % pour le C_4AB ; ≥ 97,5 % pour le C_6AB et le C_8AB ; ≥ 98 % pour le $C_{10}AB$, le $C_{12}AB$, le $C_{14}AB$ et le $C_{16}AB$; ≥ 95 % pour le $C_{18}AB$. L'exploitation des signaux RMN liquide du ^{1}H a notamment été optimisé grâce à la prédiction faite via le site www.nmrdb.org (outil de prédiction des signaux RMN liquide du ^{1}H de cette dernière).

Tableau 3 : Données RMN liquide du ^1H des fonctions hydrogénées des C_xAB

TABLE D'EXPLOITATION RMN LIQUIDE DU ^1H								
	CH_3	CH_2	CH_2CH_2N	CH_3 CD_3CN	O-*H* (H_2O CD_3CN)	CH_2N	NH_2	BH_3
C_6AB	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,62 Hz, 3 h	singulet, 6,3 H	quintuplet, 7,52 Hz, 2,2 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,36 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
C_8AB	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,63 Hz, 3H	singulet, 10,3 H	quintuplet, 7,37Hz, 2,2 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,21Hz, 1,9H	singulet, 2H	multiplet, 3 H
$C_{10}AB$	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,70 Hz, 3 H	singulet, 14,4 H	quintuplet, 7,11 Hz, 2,3 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,30 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
$C_{12}AB$	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,64 Hz, 3 H	singulet, 18,6 H	quintuplet, 7,28Hz, 2,3 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,35 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
$C_{14}AB$	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,69 Hz, 3 H	singulet, 22,3 H	quintuplet, 7,33Hz, 2,3 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,35 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
$C_{16}AB$	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,76 Hz, 3 H	singulet, 28,3 H	quintuplet, 7,18Hz, 2,4 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,35 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
$C_{18}AB$	**0,91**	**1,31**	**1,56**	**1,97**	**2,15**	**2,61**	**3,91**	**0,5-2**
	triplet, 6,70Hz, 3H	singulet, 30,6 H	quintuplet, 7,24Hz, 2,3 H	quintuplet, 2,45 Hz, 2,5 H	singulet, 0,4 H	quintuplet, 7,28 Hz, 1,9 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H

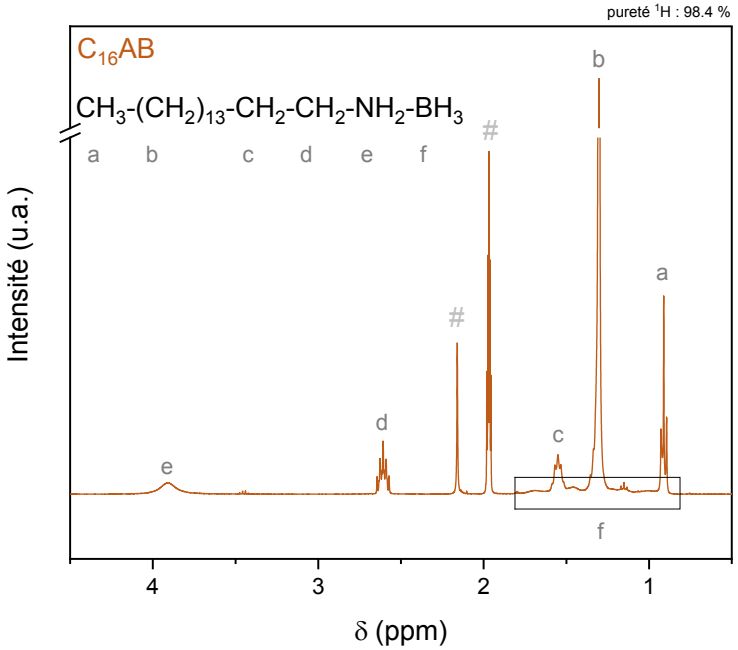


Figure 6 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{16}AB$ solubilisé dans CD_3CN d-3

Les C_xAB ont également été analysés par spectroscopie RMN liquide du ^{11}B. Les spectres sont présentés dans la **Figure 7** et montrent un quadruplet d'intensité normalisée 1:2,65:2,65:1 (avec 2,65±0,25), dû au couplage du noyau ^{11}B avec trois noyaux ^{1}H. Le déplacement chimique est de -19,65±0,02 ppm. La constante de couplage $^{1}J_{B-H}$ est égale à 94,6±0,9 Hz. Ces caractéristiques sont typiques d'un environnement N***B*** H_3.[46]

Les C_xAB qui sont solides à température ambiante, c'est-à-dire les C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$, $C_{14}AB$, $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$, ont été analysés par spectroscopie RMN solide à l'angle magique du ^{11}B. Les spectres sont à la **Figure 8** et montrent un pic à « deux cornes » centré à -23,8 ppm. Ce pic est dû à un couplage quadripolaire de second ordre et il est cohérent avec l'environnement N***B*** H_3,[47,48] confirmant ainsi la synthèse réussie des C_xAB. Il y a quelques signaux larges supplémentaires de très faible intensité près de -37,6, -13,7 et 0 ppm, présentés dans l'agrandissement de la **Figure 9**. Non visible sur la **Figure 8**, la **Figure 9** met en évidence un épaulement situé à -30 ppm à droite du pic bicorne qui est typique du groupement BH_3 lié à un azote.[49] Ces deux premiers pics à -37,6 et -13,7 ppm sont attribués aux environnements ***B*** H_4 et N_2***B*** H_2. La présence concomitante de ces deux signaux suggère une légère évolution

de l'adduit vers la formation d'un dimère ionique tel que :

$$2\ C_xH_{2x+1}NH_2BH_3 \rightarrow [(C_xH_{2x+1}NH_2)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (3)$$

La formation est probablement favorisée par les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$, comme c'est le cas pour le diammoniate de diborane $[(NH_3)_2BH_2]^+[BH_4]^-$, le dimère ionique de l'ammonia borane.[25] Quant au signal à environ 0 ppm, il est attribué aux borates qui auraient pu se former à cause d'une contamination (par l'humidité) peut-être lors du transfert du rotor de la boîte à gants vers le spectromètre installé dans un autre bâtiment. Cette sensibilité aux molécules d'H_2O et O_2 a été décrite dans le protocole de synthèse de ce chapitre et est visible en **Figure 7**.

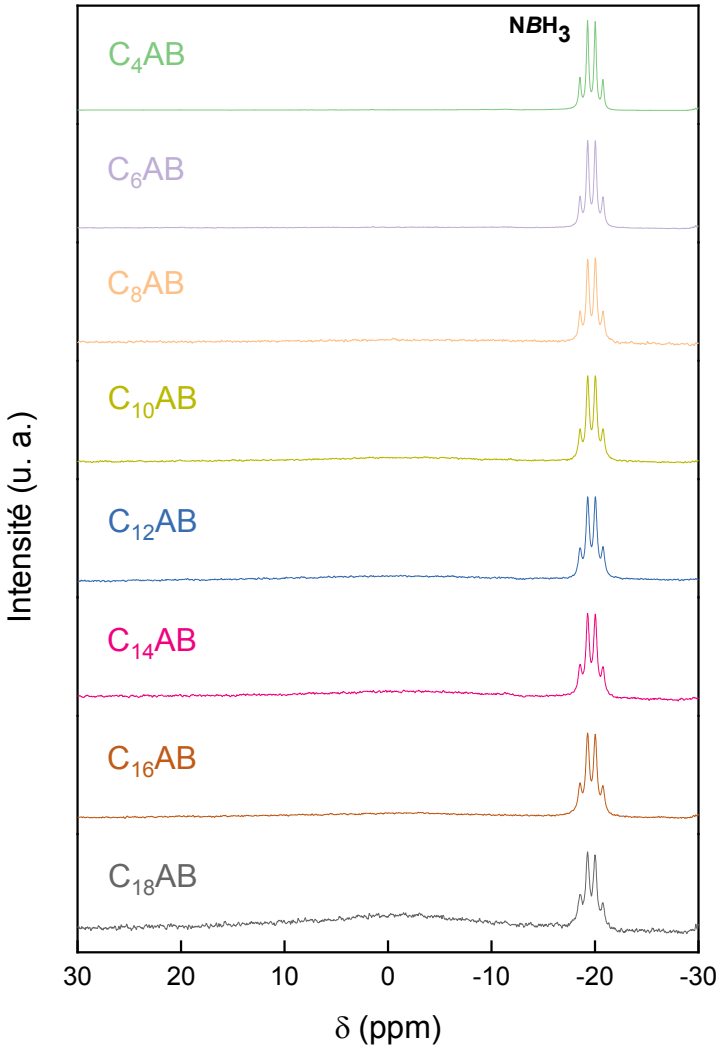


Figure 7 : Spectres RMN liquide du ^{11}B des C_xAB

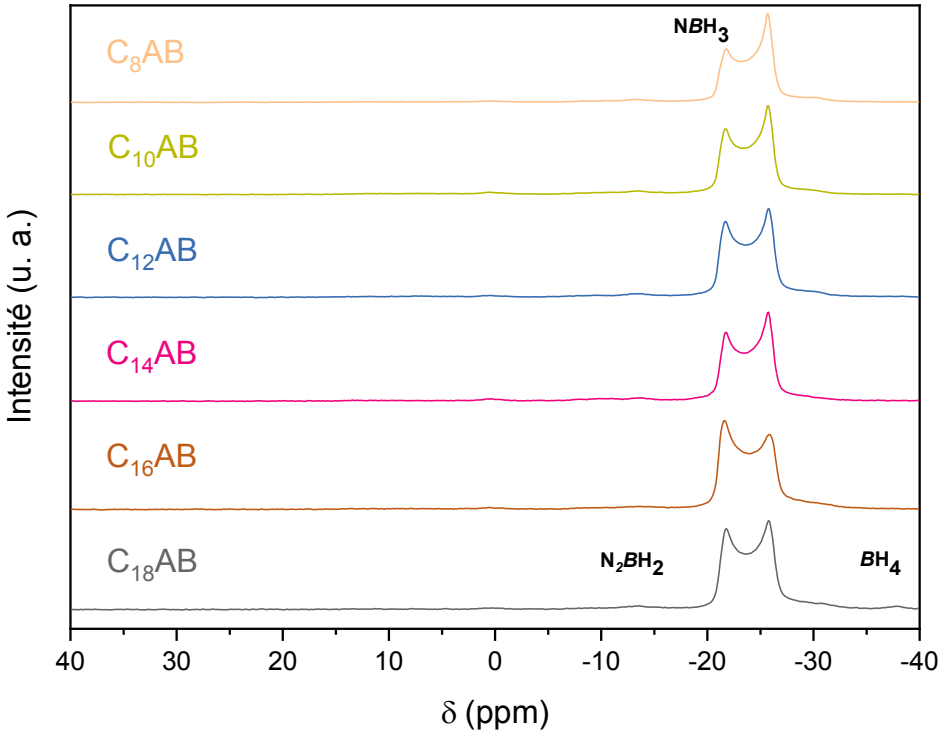


Figure 8 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des C_xAB

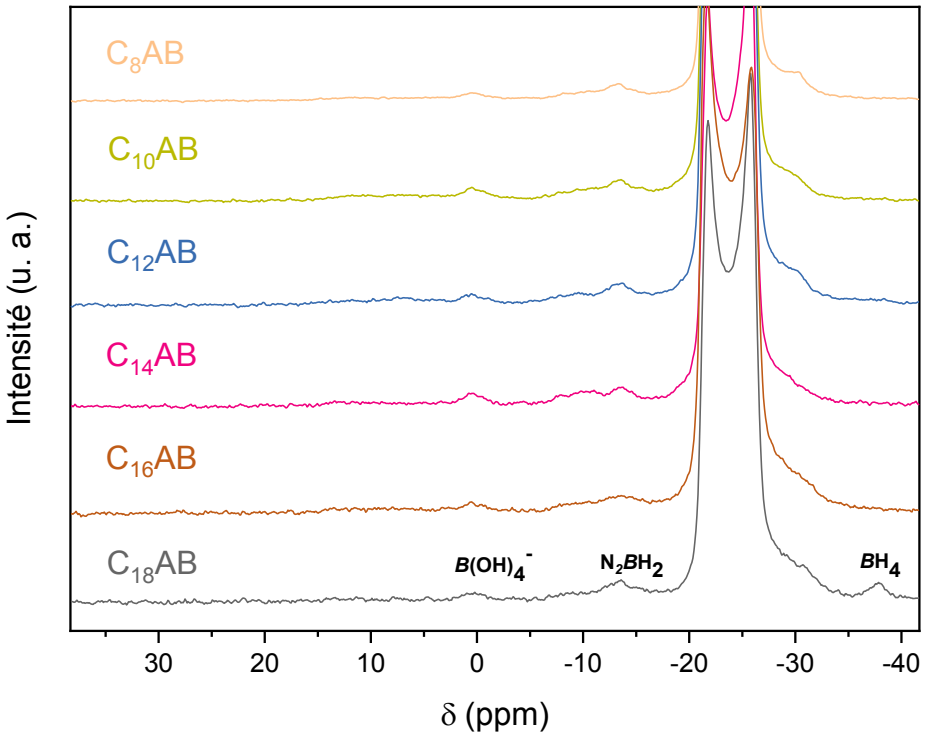


Figure 9 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des C_xAB

3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle de balayage

Par calorimétrie différentielle de balayage (ACD), la température de fusion de chaque C_xAB a été déterminée comme étant la température de début du signal endothermique. Tous les thermogrammes d'ACD sont compilés dans la **Figure 11**. Le C_4AB fond à -29,9 °C, le C_6AB fond à +8,5 °C et le C_8AB fond à +34,7 °C. Pour les C_xAB à chaines plus longues, la température de fusion est plus élevée, avec par exemple +75,3 °C pour le $C_{16}AB$. Les températures de fusion évoluent en fonction de x, précisément elles suivent une évolution logarithmique (**Figure 10**). Une tendance similaire est observée pour les C_xA (**Figure 10** et **Figure 11**), mais le plus intéressant est leur température de fusion plus basse par rapport aux C_xAB. Il existe une différence comprise entre 20 et 40 °C (en fonction de x). Ceci peut s'expliquer par l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 des C_xAB qui les stabilisent en température.

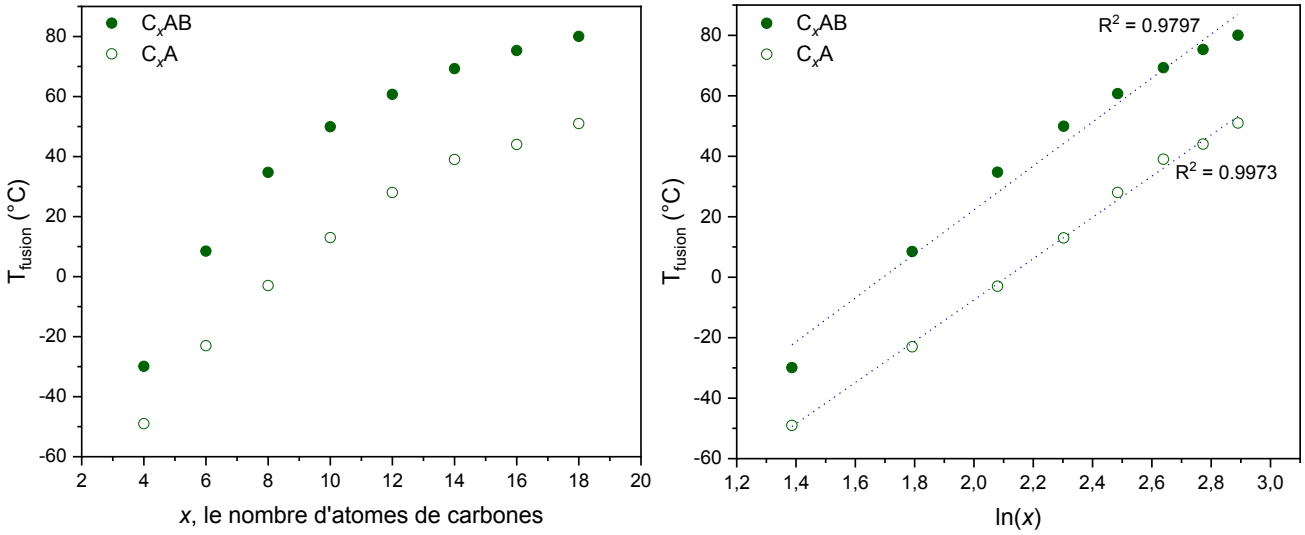


Figure 10 : Évolution des températures de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbones des C_xA et C_xAB (à gauche) et en fonction de ln(x) (à droite)

Les températures de fusion des C_xAB montrent une augmentation linéaire en fonction de x (**Figure 10**), du C_4AB au $C_{18}AB$. Une évolution comparable a été rapportée pour les acides alkylcarboxyliques (de 6 à 15 atomes de carbone).[50] Ce phénomène est en fait typique de ce

que l'on sait des alcanes linéaires : plus la chaîne alkyle est longue, plus les forces intermoléculaires de van der Waals (de London) sont fortes, plus la température de fusion et l'enthalpie de fusion sont élevées.[51,52] En utilisant la pente de l'équation décrivant l'augmentation linéaire des enthalpies de fusion, on peut affirmer que chaque groupe CH_2 supplémentaire contribue à augmenter l'enthalpie de fusion d'environ 4.2 $kJ.mol^{-1}$. Avec le C_4AB et le C_6AB (**Figure 11**), il y a un événement endothermique supplémentaire qui se produit à une température supérieure à la température de fusion. Des essais supplémentaires sont prévus afin de comprendre la raison de la présence de ces deux pics.

Le programme de températures des différents cycles d'ACD est inscrit dans le **Tableau 1**. Ce programme est adapté à chacun des C_xAB en fonction de la longueur de chaîne afin que la fusion et cristallisation soient visibles sans aller jusqu'à la dégradation des molécules. Pour les adduits $C_{14}AB$, $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$ (**Figure 11**), le refroidissement est caractérisé par un événement (pic) exothermique associé à la cristallisation du C_xAB. Pour les adduits de C_4AB au $C_{12}AB$ (**Figure 11**), le refroidissement correspondant à leur cristallisation est caractérisé par deux pics exothermiques. L'écart entre les deux pics diminue avec l'augmentation de x. Ceci est typique des n-alcanes.[53] Ces observations peuvent être discutées en termes de surfusion, un phénomène qui prévaut avec les chaînes plus courtes (par exemple C_8AB). Selon Sirota et Herhold,[54,55] les deux événements exothermiques observés peuvent être expliqués par la création d'une phase transitoire à haute température (nucléation) qui se transforme ensuite en une forme cristalline stable à basse température (croissance des cristaux). L'absence de surfusion dans les fusions de $C_{14}AB$, $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$ peut être expliquée par une cristallisation de surface.

Après le premier cycle d'ACD (un cycle comprend un chauffage et un refroidissement), un autre cycle de montée et descente en température a été appliqué sur chaque adduit C_xAB. Les thermogrammes d'ACD à 2 cycles de montée et descente en température sont présentés dans la **Figure A11**. Pour les adduits C_4AB, C_6AB et C_8AB, le thermogramme du second cycle est assez similaire à celui du premier cycle. La similitude se retrouve dans le nombre d'évènements, la valeur des températures de début du signal endothermique ou bien même la valeur des

enthalpies de fusion et de cristallisations. Pour les adduits de $C_{10}AB$ à $C_{18}AB$, nous notons deux différences principales entre les deux cycles. Premièrement, la température de début du signal endothermique de fusion est abaissée au second cycle. Par exemple pour le $C_{16}AB$, la température a diminué de +75,3 à +64,4 °C. Ceci est d'ailleurs concomitant avec une diminution de l'enthalpie de fusion de 58,5 à 44,4 $kJ.mol^{-1}$. Deuxièmement, le pic exothermique est déplacé soit vers une température plus élevée (avec $C_{10}AB$, $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$) soit vers une température plus basse (avec $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$). En outre, le nombre de pics change. Par exemple, avec $C_{10}AB$, il y a deux pics exothermiques pour le premier cycle contre un seul pour le second, et avec $C_{16}AB$, il y a un pic pour le premier cycle et deux pour le second.

L'absence ou la présence de différences notables entre les deux cycles d'ACD susmentionnés peut être expliquée sur la base des résultats des analyses thermogravimétriques couplées à des analyses par micro-chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (ATG/µGC-MS). Comme pour le C_4AB et le C_6AB, les C_xAB ne sont pas très stables en température : C_4AB et C_6AB commencent à libérer de l'hydrogène H_2 aux environ de 30 °C, C_8AB vers 42 °C, $C_{10}AB$ à $C_{16}AB$ à partir de 50 °C, et $C_{18}AB$ à partir de 64 °C. Par conséquent, il est raisonnable d'affirmer que les C_4AB, C_6AB et C_8AB n'ont pas été altérés lors du premier cycle d'ACD. Comme précisé dans la section expérimentale de ce chapitre, un deuxième cycle de montée et de descente en température a ensuite été appliqué sur le même échantillon à la suite du premier cycle (la masse n'ayant pas été modifié après le premier cycle). En ce qui concerne les $C_{10}AB$ à $C_{16}AB$, le deuxième cycle a en fait été appliqué à un produit légèrement déshydrogéné, ce qui a logiquement entraîné les différences présentées ci-dessus.

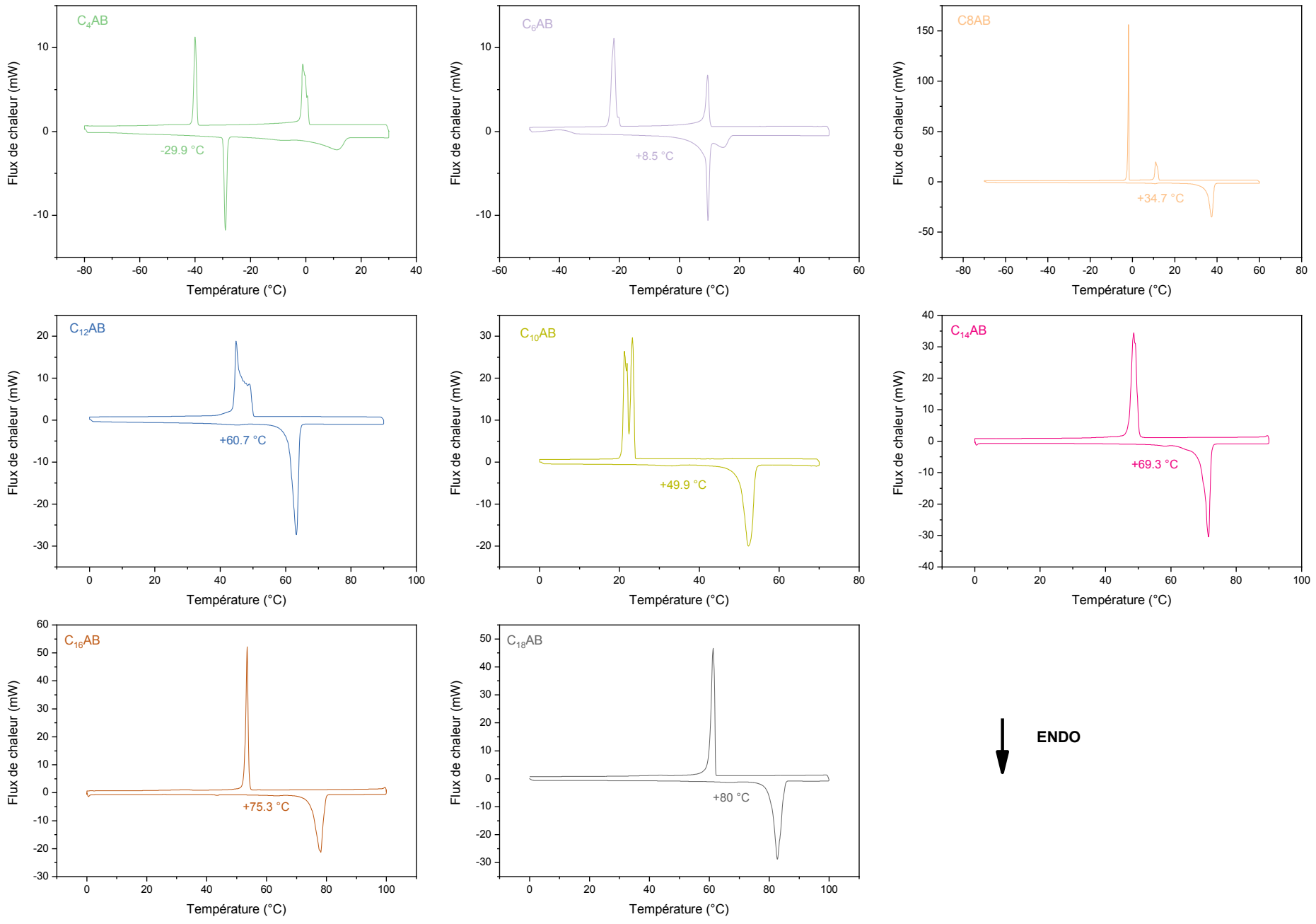


Figure 11 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des C_xAB (1 cycle)

3.5 Analyses thermogravimétriques

Tous les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) sont compilés dans la **Figure 12**. Une compilation des courbes ATG et du suivi de l'évolution de l'hydrogène H_2 est présenté dans les **Figures A12 à A28**. Dans un souci de continuité entre les différentes analyses discutées tout au long de ce chapitre, nous allons discuter la courbe ATG et le suivi de l'hydrogène H_2 sur le composé $C_{16}AB$ (**Figure 13**). Avec l'augmentation de la température, les C_xAB libèrent de l'hydrogène H_2 en trois étapes. Les deux premières étapes de déshydrogénation, qui correspondent à la libération de la majeure partie de l'hydrogène H_2, ont lieu en dessous de 250 °C. Un déhydrocouplage des groupes NH_2BH_3 a alors probablement lieu. La troisième étape de déshydrogénation correspond à la principale perte de masse et elle a lieu au-dessus de 250 °C pour le $C_{16}AB$ par exemple (**Figure 13**). Une telle déshydrogénation (les hydrogènes représentant peu dans la répartition massique du composé, soit 14,9 % en poids pour le $C_{16}AB$) n'explique pas, à elle seule, les pertes de masse, entre 250 et 600 °C, de respectivement plus de 75 % et de plus de 88 %. Les gaz libérés sur cet intervalle de température pour le $C_{16}AB$ ont été analysés par µGC-MS et GC-MS. Ces analyses en couplage nous ont montré que la décomposition thermique de ces adduits se faisait en deux parties. Premièrement, comme observé dans les **Figures A12 à A28** et à la **Figure** , de l'hydrogène H_2 est libéré lors des deux premières pertes de masse (pics vers 120 et 170 °C). Nous pouvons comparer ce comportement à celui de l'ammonia borane.[56] Deuxièmement, la décomposition thermique montre une forte perte de masse de 75 % et de plus de 88 % à partir de 200 °C pour les adduits à courtes chaînes (C_4AB à C_8AB) et à partir de 300 °C pour les adduits à chaines longues ($C_{10}AB$ à $C_{18}AB$). (**Figure 12**)

Ces décompositions thermiques, analysés par les couplages ATG/µGC-MS et ATG/GC-MS, correspondent à la fragmentation de la partie alkyle de ces adduits. En effet, à chaque carbone, l'adduit vient se fragmenter ce qui permet d'observer l'intégralité des alcanes et des alcènes possiblement libérés (pour suivre l'exemple des alcanes, du méthane au butane pour le C_4AB, du méthane à l'hexadécane pour le $C_{16}AB$). Ces résultats GC-MS rapportés sont logiques et

similaire aux alcanes,[57–59] un certain nombre de produits de craquage ont été détectés au-dessus de 250 °C. Par exemple des hydrocarbures saturés et insaturés en C5, C6, C7 et du butane, ont été détectés dans le cas du C_8AB (**Figures A12 à A28**) ; des hydrocarbures saturés et insaturés de C7 à C16, du butane et du méthane, ont été détectés dans le cas du $C_{16}AB$ (**Figure 14**). A noter que l'apparition de ces alcanes et ces alcènes en fonction de la température s'observe suivant une logique en lien avec la longueur des chaines, les alcanes et les alcènes les plus lourds apparaissent en premier et laissent progressivement apparaitre les alcanes et les alcènes plus légers.[57–59] Dans nos molécules C_xAB, l'effet inductif induit une polarité dirigée vers le groupement NH_2 de par l'électronégativité supérieure des atomes d'azote à celles des atomes de carbone des groupements CH_x des chaines alkyles. En effet, la déstabilisation induite par la chaleur « fragilise » les liaisons C-C, les énergies de liaisons sont plus faibles en bout de chaînes à cause de l'effet inductif de l'élément le plus électronégatif (principalement l'azote). Ces gaz de décomposition apparaissent jusqu'à la fin de la décomposition. Une illustration du comportement de l'apparition des gaz de décomposition issus de l'ATG du $C_{16}AB$ est donnée à la **Figure 14**. En **Figures A24 à A26**, une liste de tous les gaz de décomposition issus de l'analyse thermogravimétrique des $C_{10}AB$, $C_{16}AB$ et $C_{18}AB$ respectivement, a été dressée grâce au couplage GC-MS qui a séparé et identifié tous ces gaz. En effet, ces listes sont exhaustives ; à noter qu'il est très difficile de tracer le graphique du suivi de l'évolution de tous ces gaz en fonction de la température de l'échantillon. C'est pour cela que l'illustration de la **Figure** est donnée.

Comme nous avons pu le démontrer, ces analyses thermogravimétriques, nous apportent des informations importantes sur la stabilité des adduits et sur l'effet du groupement amine borane NH_2BH_3 d'un C_xAB dans cette stabilité. Les hydrogènes des fonctions NH_2BH_3 ont clairement été identifiés dès la première perte de masse pour chaque CxAB, se comportant comme l'ammonia borane NH_3BH_3.[56] Les analyses calorimétrique différentielle à balayage nous ont démontré que par rapport aux alkylamines primaires, des valeurs de +20 °C à +40 °C ont été apportées à la température de fusion des C_xAB, l'amélioration de leur stabilité étant due à la présence de liaison dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$. Les analyses thermogravimétriques nous confirment alors que les hydrogènes jouent un rôle important. Nos molécules se comportent

comme l'ammonia borane, les hydrogènes moléculaires H_2 apparaissent par déhydrocouplage provenant de la recombinaison des hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2. Ce comportement met en évidence la présence de liaisons dihydrogène $B-H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}-N$ entre les molécules C_xAB.[60]

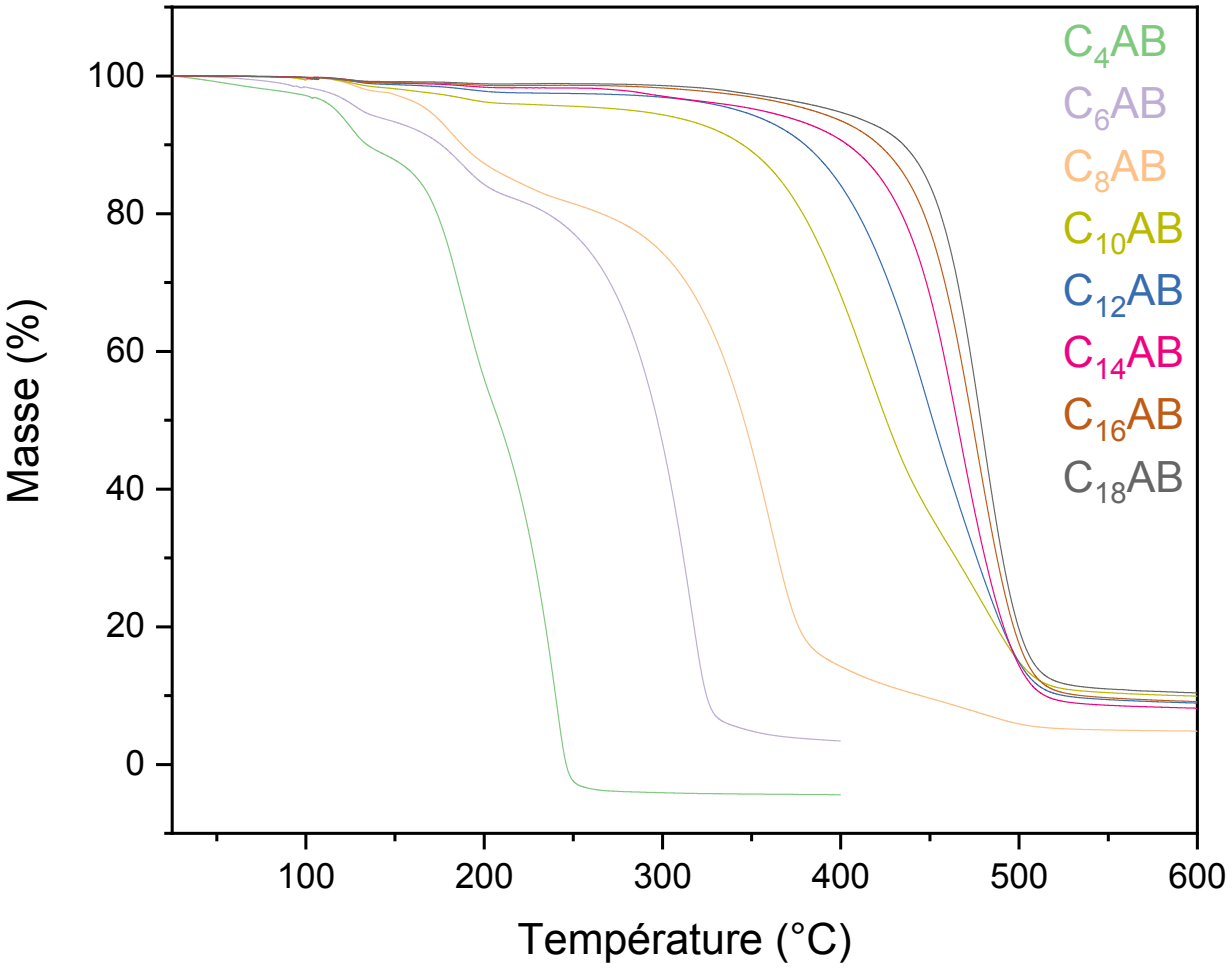


Figure 12 : Thermogrammes ATG de 25 à 400 °C (5 °C.min^{-1}), sous N_2, pour C_4AB (m=10,99 mg) et C_6AB (m=14,84 mg) ; de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}) pour C_8AB (m=13,45 mg), $C_{10}AB$ (m=11,96 mg), $C_{12}AB$ (m=12,48 mg), $C_{14}AB$ (m=14,52 mg), $C_{16}AB$ (m=12,06 mg) et $C_{18}AB$ (m=14,42 mg)

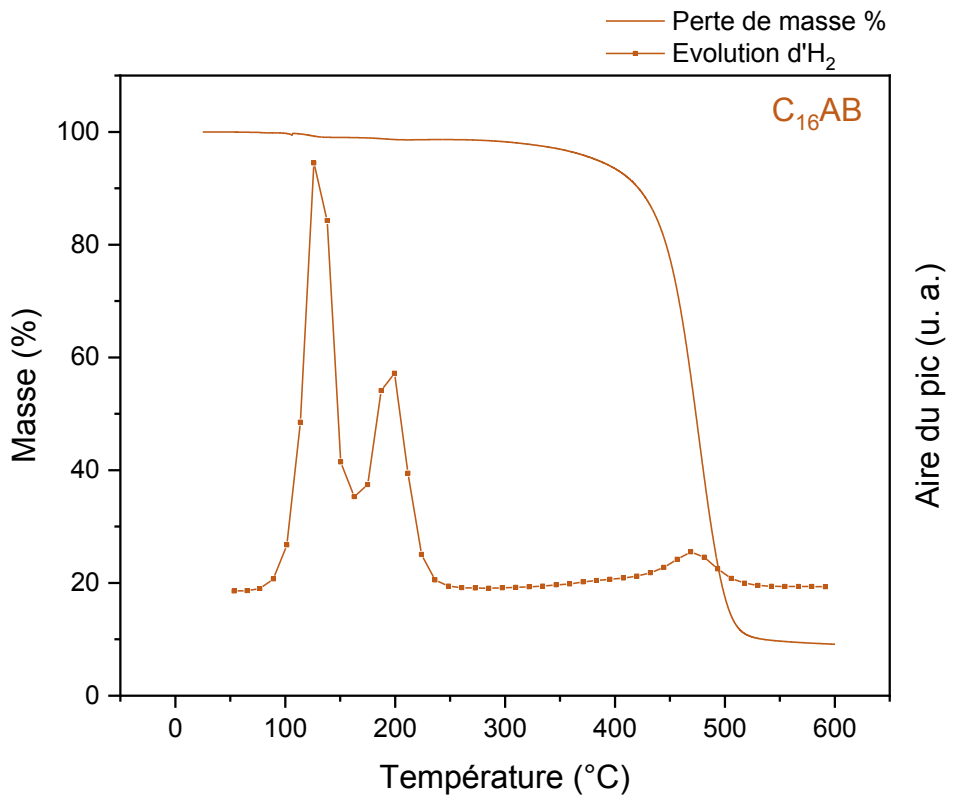


Figure 13 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{16}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C16AB}=12,06 mg

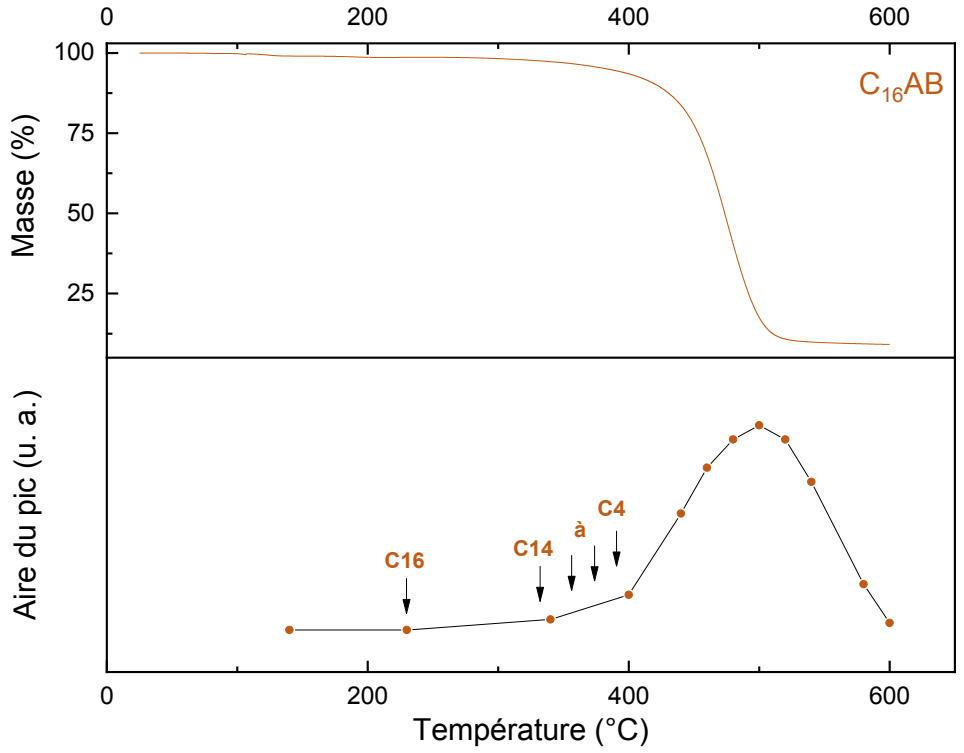


Figure 14 : Thermogramme ATG du $C_{16}AB$ (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température

3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X

Les échantillons C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$ sont cristallins (**Figure 15** et **Figures A28 à A31**). Ils cristallisent dans le système monoclinique, mais avec des groupes d'espace différents. Le groupe d'espace dépend de la longueur de la chaîne alkyle : C_8AB cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ (No. 4) tandis que $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$ cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/a$ (No. 14). Les paramètres de la maille sont résumés dans le **Tableau 4**. Le changement de symétrie ($P2_1 \rightarrow P2_1/a$) provoque une augmentation du paramètre de maille a (**Figure A27**) ; il est multiplié d'un facteur supérieur à deux en passant de a = 13,45 Å (C_8AB) à a = 31,1 Å ($C_{10}AB$), ce qui est lié à l'augmentation de la symétrie.

Le paramètre de maille b pour tous les solides est proche de 7,45 Å (**Figure A27**) ; b montre une diminution linéaire de y = 10 à 12 (y est défini comme le nombre d'atomes de carbone, d'azote et de bore dans les C_xAB, tel que y = x + 2) et ensuite une augmentation à partir de y = 14. Le paramètre de maille c (**Figure A27**) a une évolution linéaire en fonction de y. En fait, les variations des paramètres de maille b et c sont négligeables : les variations pour b sont inférieures à 1 % et celles pour c augmentent de ~ 2 %. De plus, l'angle β (**Figure A27**), diminue linéairement de 101,619 (15)° pour C_8AB à 91,854 (3)° pour $C_{12}AB$; puis, il diminue légèrement à 91,488 (7)° pour $C_{14}AB$. L'expansion de la maille élémentaire est donc principalement déterminée par le paramètre de réseau a. Par exemple, le volume de la maille élémentaire augmente linéairement de 1248,80 (7) $Å^3$ pour le $C_{10}AB$ (y = 12) à 1633,7 (2) pour le $C_{14}AB$ (y = 16). Tous ces éléments entraînent une diminution du volume atomique et donc une augmentation de la densité calculée de 0,8974 à 0,9239 (**Figure A32**).

Les modèles structuraux obtenus (**Figure 16** et **Figures A33** à **A35**) montrent que les molécules C_xAB sont alignées, formant des couches de chaînes parallèles. Les couches sont alignées ensemble et en diagonale dans un plan parallèle au plan (100). Dans ces couches, les molécules sont dans une configuration tête-bêche. Ceci est cohérent avec l'expansion de la maille induite par le paramètre *a* mentionné ci-dessus : plus la chaîne alkyle est longue (plus le x est élevé), plus le paramètre de réseau *a* est grand.

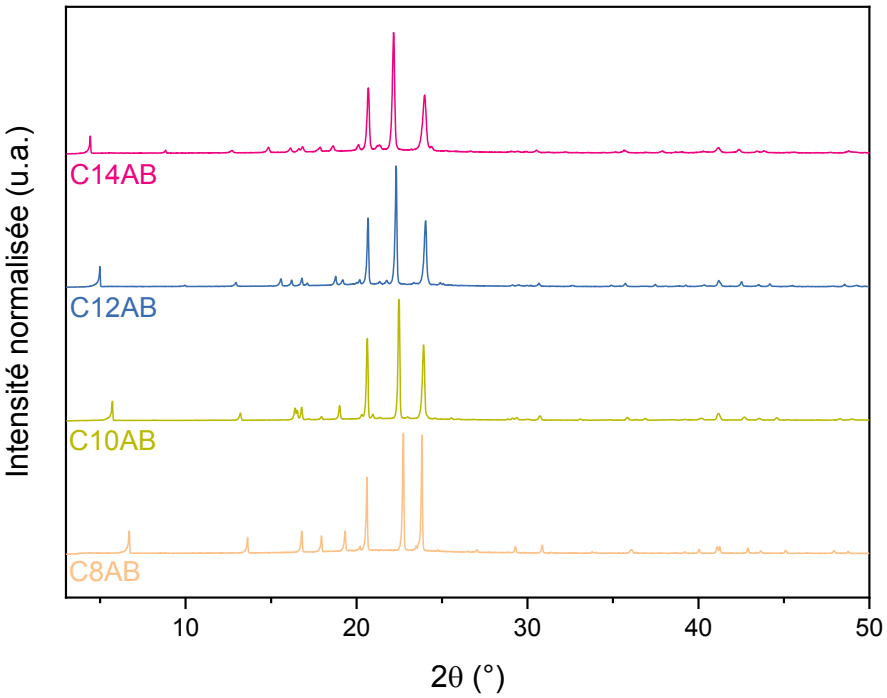


Figure 15 : Diffractogrammes DRX des C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$

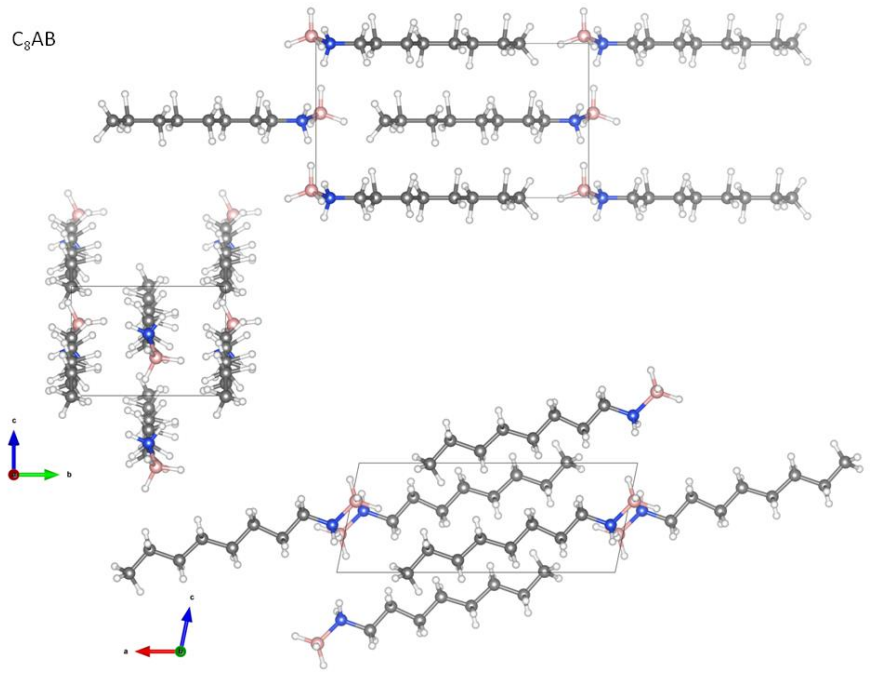


Figure 16 : Structure cristalline du C_8AB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

Les distances intermoléculaires pour les molécules C_xAB (**Figure A36**) sont les suivantes. La distance C···C la plus courte est comprise entre 4,00 et 4,30 Å ; la distance B···C varie entre 4,00 et 4,44 Å ; et, la distance N···C est comprise entre 4,44 et 5,00 Å. Les couches constituées de chaînes alignées sont perpendiculaires à l'axe cristallographique *b*. Le long de cet axe, les distances intermoléculaires, en fonction du nombre d'atomes de carbone x, sont les suivantes. La distance C···C la plus courte est comprise entre 4,14 et 4,40 Å. Ces distances intercouches, le long de l'axe *b*, sont comparables aux distances précédentes dans les couches. Ces résultats soulignent un arrangement régulier des molécules.[61] Le long de l'axe *b* (et du plan *bc*), les molécules sont dans une configuration dimérique NH_2BH_3 antiparallèle telle que le NH_2 d'un $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ fait face au BH_3 d'un autre $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$. Une autre distance intermoléculaire intéressante (le long de l'axe *b*) est la distance B-N. Elle est comprise entre 3,77 et 4,14 Å (en fonction de x) et est plus courte que les distances précédentes.[62,63] Ces observations sont en adéquation avec la formation de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$.

La longueur de la liaison B-N (**Figure A36**) pour les molécules C_xAB est de 1,58 Å, sauf pour C_8AB (~1,66 Å). Ces longueurs sont cohérentes avec celles rapportées pour les phases basse température (orthorhombique, g.e. *Pmn2₁*) et haute température (tétragonale, g.e. I4mm) de l'ammonia borane avec 1,58 ± 0,02 Å. [38,64,65]

Tableau 4 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour les C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$ après l'affinement des diffractogrammes DRX

	C_8AB	$C_{10}AB$	$C_{12}AB$	$C_{14}AB$
Formule	$B_1N_1C_8H_{22}$	$B_1N_1C_{10}H_{26}$	$B_1N_1C_{12}H_{30}$	$B_1N_1C_{14}H_{34}$
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
Z	2	4	4	4
***a* (Å)**	13.4532(3)	31.1026(13)	35.5066(13)	40.089(4)
***b* (Å)**	7.46378(12)	7.43409(19)	7.40047(18)	7.4217(3)
***c* (Å)**	5.38359(11)	5.43148(18)	5.46845(17)	5.4929(4)
β (°)	101.6195(15)	96.078(3)	91.854(3)	91.488(7)
Volume (Å³)	529.499(18)	1248.80(7)	1436.17(8)	1633.7(2)
Densité	0.8974	0.9102	0.9212	0.9239
$M_{molaire}$ (g.mol⁻¹)	143.1	171.1	199.2	227.2
GoF	1.35	2.39	1.95	1.85
Rp	5.33	6.92	6.10	7.08
wRp	7.04	9.46	8.17	9.43
Robs	6.96	9.96	8.27	9.38
wR(obs)	5.49	9.75	7.17	9.41
R(all)	10.64	11.20	9.61	9.42
wR(all)	5.89	9.91	7.48	9.42

4 Conclusion

Il est possible de synthétiser des adduits alkylamine boranes de C_4AB à $C_{18}AB$ par une réaction acide-base de Lewis entre un complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ et une alkylamine (C_4A à $C_{18}A$). Après leurs synthèses, nous avons cherché à caractériser au mieux ces nouveaux adduits d'un point de vue moléculaire, calorimétrique, thermique et cristallographique.

Les analyses infrarouges par transformée de Fourrier et les analyses par spectroscopie Raman nous ont permis de confirmer la synthèse de ces adduits sans formation de produits secondaires, notamment, grâce à la présence de modes de vibrations des liaisons typiques de nos C_xAB comme B-H, B-N, N-B. Ces analyses IRTF et spectroscopie Raman font également état d'une particularité pour chacun de nos C_xAB, une diminution de la force de liaison de la liaison N-H après la réaction avec le borane BH_3, et ceci est caractéristique de la présence de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$.[44]

Les analyses RMN liquide du ^1H et ^{11}B nous ont permis de confirmer la synthèse de nos adduits mais également de vérifier leur pureté. L'analyse RMN liquide du ^1H en solution nous a permis d'identifier chacune des fonctions (CH_3, CH_2, NH_2 et BH_3) mais également d'identifier toutes les impuretés éventuelles dans nos produits de réaction. Nous avons pu démontrer que chacune des molécules a été synthétisé avec une pureté supérieure à 95 %. Les analyses RMN liquide du ^{11}B en solution et les analyses RMN solide à l'angle magique du ^{11}B, ont prouvé l'environnement chimique du bore $N\boldsymbol{B}H_3$.[46–48]

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont quant à elles données des informations importantes sur la stabilité de nos molécules. En comparant la valeur des températures de fusion de nos C_xAB, avec celles des précurseurs amines, nous avons observé une augmentation de +20 °C à +40 °C. Ceci nous donne une information essentielle sur nos molécules C_xAB ; les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 induisent une meilleure stabilité thermique.

Les analyses thermogravimétriques couplées à la chromatographie en phase gaz et à la spectrométrie de masse, nous ont permis d'identifier un comportement de dégradation particulier lors de la thermolyse. Ainsi, nous avons observé que tous les C_xAB perdaient en premier lieu, par déhydrocouplage, de l'hydrogène moléculaire H_2 provenant de la recombinaison des hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2. Ce comportement est typique de l'ammonia borane NH_3BH_3. La présence de ces hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2, remet alors en évidence la présence d'interaction dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre chacune des molécules C_xAB.[31,56]

Enfin, par analyses cristallographiques DRX, nous avons confirmé la présence de liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$. De plus, un arrangement particulier des molécules a été démontré. Les C_xAB se rangent de façon compacte et en tête-bêche : les molécules sont dans une configuration dimérique NH_2BH_3 antiparallèle telle que le NH_2 d'un $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ fait face au BH_3 d'un autre $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$. En outre, ces adduits étant en partie constitué de chaines alkyles plus ou moins longues, ils font état de couches alignées et empilées parallèlement.

L'objectif est d'utiliser ces molécules pour la nanostructuration de l'ammonia borane. Les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et les arrangements de molécules empilés parallèlement suggèrent que les adduits alkylamine boranes pourraient être utilisés comme agents d'assemblage.

5 Références

(1) Scheideman, M.; Wang, G.; Vedejs, E. Amine-Directed Hydroboration: Scope and Limitations. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130* (27), 8669–8676. https://doi.org/10.1021/ja0774663

(2) Brown, H. C.; Kanth, J. V. B.; Dalvi, P. V.; Zaidlewicz, M. Molecular Addition Compounds. 15. Synthesis, Hydroboration, and Reduction Studies of New, Highly Reactive Tert-Butyldialkylamine−Borane Adducts. *J. Org. Chem.* 1999, *64* (17), 6263–6274. https://doi.org/10.1021/jo990379b

(3) Burnham, B. S. Synthesis and Pharmacological Activities of Amine-Boranes. *Curr. Med. Chem.* 2005, *12* (17), 1995–2010. https://doi.org/10.2174/0929867054546573

(4) Winner, L.; Ewing, W. C.; Geetharani, K.; Dellermann, T.; Jouppi, B.; Kupfer, T.; Schäfer, M.; Braunschweig, H. Spontaneous Metal-Free Transfer Hydrogenation of Iminoboranes with Ammonia Borane and Amine Boranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, *57* (38), 12275–12279. https://doi.org/10.1002/anie.201807435

(5) Xia, H.-M.; Zhang, F.-L.; Ye, T.; Wang, Y.-F. Selective α-Monomethylation by an Amine-Borane/N,N-Dimethylformamide System as the Methyl Source. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, *57* (36), 11770–11775. https://doi.org/10.1002/anie.201804794

(6) Zheng, N.; Stucky, G. D. A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (44), 14278–14280. https://doi.org/10.1021/ja0659929

(7) Hutchins, R. O.; Learn, K.; Nazer, B.; Pytlewski, D.; Pelter, A. AMINE BORANES AS SELECTIVE REDUCING AND HYDROBORATING AGENTS. A REVIEW. *Org. Prep. Proced. Int.* 1984, *16* (5), 335–372. https://doi.org/10.1080/00304948409457891

(8) De Albuquerque Pinheiro, C. A.; Roiland, C.; Jehan, P.; Alcaraz, G. Solventless and Metal-Free Synthesis of High-Molecular-Mass Polyaminoboranes from Diisopropylaminoborane and Primary Amines. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2018, *57* (6), 1519–1522. https://doi.org/10.1002/anie.201710293

(9) Anke, F.; Han, D.; Klahn, M.; Spannenberg, A.; Beweries, T. Formation of High-Molecular Weight Polyaminoborane by Fe Hydride Catalysed Dehydrocoupling of Methylamine Borane. *Dalton Trans* 2017, *46* (21), 6843–6847. https://doi.org/10.1039/C7DT01487B

(10) Helten, H.; Robertson, A. P. M.; Staubitz, A.; Vance, J. R.; Haddow, M. F.; Manners, I. "Spontaneous" Ambient Temperature Dehydrocoupling of Aromatic Amine–Boranes. *Chem. – Eur. J.* 2012, *18* (15), 4665–4680. https://doi.org/10.1002/chem.201103241

(11) Riensch, N. A.; Deniz, A.; Kühl, S.; Müller, L.; Adams, A.; Pich, A.; Helten, H. Borazine-Based Inorganic–Organic Hybrid Cyclomatrix Microspheres by Silicon/Boron Exchange Precipitation Polycondensation. *Polym Chem* 2017, *8* (35), 5264–5268. https://doi.org/10.1039/C7PY01006K

(12) Jackson, K. T.; Reich, T. E.; El-Kaderi, H. M. Targeted Synthesis of a Porous Borazine-Linked Covalent Organic Framework. *Chem Commun* 2012, *48* (70), 8823–8825. https://doi.org/10.1039/C2CC33583B

(13) Reich, T. E.; Jackson, K. T.; Li, S.; Jena, P.; El-Kaderi, H. M. Synthesis and Characterization of Highly Porous Borazine-Linked Polymers and Their Performance in Hydrogen Storage Application. *J Mater Chem* 2011, *21* (29), 10629–10632. https://doi.org/10.1039/C1JM11455G

(14) Leardini, F.; Flores, E.; E, A. R. G.; Ferrer, I. J.; Ares, J. R.; Sánchez, C.; Molina, P.; Meulen, H. P. van der; Navarro, C. G.; Polin, G. L.; Urbanos, F. J.; Granados, D.; García-García, F. J.; Demirci, U. B.; Yot, P. G.; Mastrangelo, F.; Betti, M. G.; Mariani, C. Chemical Vapor Deposition Growth of Boron–Carbon–Nitrogen Layers from Methylamine Borane Thermolysis Products. *Nanotechnology* 2017, *29* (2), 025603. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9c07

(15) Tay, R. Y.; Li, H.; Tsang, S. H.; Zhu, M.; Loeblein, M.; Jing, L.; Leong, F. N.; Teo, E. H. T. Trimethylamine Borane: A New Single-Source Precursor for Monolayer h-BN Single Crystals and h-BCN Thin Films. *Chem. Mater.* 2016, *28* (7), 2180–2190. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00114

(16) Whittemore, S. M.; Bowden, M.; Karkamkar, A.; Parab, K.; Neiner, D.; Autrey, T.; Ishibashi, J. S. A.; Chen, G.; Liu, S.-Y.; Dixon, D. A. Blending Materials Composed of Boron, Nitrogen and Carbon to Transform Approaches to Liquid Hydrogen Stores. *Dalton Trans* 2016, *45* (14), 6196–6203. https://doi.org/10.1039/C5DT04276C

(17) Ledoux, A.; Larini, P.; Boisson, C.; Monteil, V.; Raynaud, J.; Lacôte, E. Polyboramines for Hydrogen Release: Polymers Containing Lewis Pairs in Their Backbone. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54* (52), 15744–15749. https://doi.org/10.1002/anie.201508395

(18) Rekken, B. D.; Carre-Burritt, A. E.; Scott, B. L.; Davis, B. L. N-Substituted Amine-Borane Ionic Liquids as Fluid Phase, Hydrogen Storage Materials. *J Mater Chem A* 2014, *2* (39), 16507–16515. https://doi.org/10.1039/C4TA03853C

(19) Zhang, L.; Li, S.; Tan, Y.; Tang, Z.; Guo, Z.; Yu, X. Synthesis and Hydrogen Release Properties of Alkyl-Substituted Amine-Boranes. *J Mater Chem A* 2014, *2* (27), 10682–10687. https://doi.org/10.1039/C4TA01631A

(20) Li, L.; Gu, Q.; Tang, Z.; Chen, X.; Tan, Y.; Li, Q.; Yu, X. Two Novel Derivatives of Ammonia Borane for Hydrogen Storage: Synthesis, Structure, and Hydrogen Desorption Investigation. *J Mater Chem A* 2013, *1* (39), 12263–12269. https://doi.org/10.1039/C3TA11988B

(21) Luo, W.; Neiner, D.; Karkamkar, A.; Parab, K.; Garner, E. B.; Dixon, D. A.; Matson, D.; Autrey, T.; Liu, S.-Y. 3-Methyl-1,2-BN-Cyclopentane: A Promising H_2 Storage Material? *Dalton Trans. Camb. Engl. 2003* 2013, *42* (3), 611—614. https://doi.org/10.1039/c2dt31617j

(22) Custelcean, R.; Jackson, J. E. Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics. *Chem. Rev.* 2001, *101* (7), 1963–1980. https://doi.org/10.1021/cr000021b

(23) Crabtree, R. H.; Siegbahn, P. E.; Eisenstein, O.; Rheingold, A. L.; Koetzle, T. F. A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptor. *Acc. Chem. Res.* 1996, *29* (7), 348–354. https://doi.org/10.1021/ar950150s

(24) Roy, B.; Pal, U.; Bishnoi, A.; O'Dell, L. A.; Sharma, P. Exploring the Homopolar Dehydrocoupling of Ammonia Borane by Solid-State Multinuclear NMR Spectroscopy. *Chem Commun* 2021, *57* (15), 1887–1890. https://doi.org/10.1039/D0CC06184K

(25) Chen, X.; Yuan, F.; Gu, Q.; Tan, Y.; Liu, H.; Dou, S.; Yu, X. Improved Dehydrogenation Properties of the Combined $Mg(BH_4)_2{\cdot}6NH_3$–NNH_3BH_3 System. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (36), 16199–16207. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.123

(26) Jepsen, L. H.; Ley, M. B.; Filinchuk, Y.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. Tailoring the Properties of Ammine Metal Borohydrides for Solid-State Hydrogen Storage. *ChemSusChem* 2015, *8* (8), 1452–1463. https://doi.org/10.1002/cssc.201500029

(27) Wegner, W.; Fijalkowski, K. J.; Grochala, W. A Low Temperature Pyrolytic Route to Amorphous Quasi-Hexagonal Boron Nitride from Hydrogen Rich (NH4)3Mg(BH4)5. *Dalton Trans* 2020, *49* (2), 336–342. https://doi.org/10.1039/C9DT03766G

(28) Yan, Y.; Dononelli, W.; Jørgensen, M.; Grinderslev, J. B.; Lee, Y.-S.; Cho, Y. W.; Černý, R.; Hammer, B.; Jensen, T. R. The Mechanism of Mg^{2+} Conduction in Ammine Magnesium Borohydride Promoted by a Neutral Molecule. *Phys Chem Chem Phys* 2020, *22* (17), 9204–9209. https://doi.org/10.1039/D0CP00158A

(29) Turani-I-Belloto, K.; Valero-Pedraza, M.-J.; Chiriac, R.; Toche, F.; Granier, D.; Cot, D.; Petit, E.; Yot, P. G.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. A Series of Primary Alkylamine Borane Adducts $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$: Synthesis and Properties. *ChemistrySelect* 2021, *6* (37), 9853–9860. https://doi.org/10.1002/slct.202103126

(30) Ishihara, K.; Nagasawa, A.; Umemoto, K.; Ito, H.; Saito, K. Kinetic Study of Boric Acid-Borate Interchange in Aqueous Solution by ^{11}B NMR Spectroscopy. *Inorg. Chem.* 1994, *33* (17), 3811–3816. https://doi.org/10.1021/ic00095a026

(31) Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47* (39), 7493–7496. https://doi.org/10.1002/anie.200802100

(32) Todd, L. J.; Siedle, A. R. NMR Studies of Boranes, Carboranes and Hetero-Atom Boranes. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1979, *13* (2), 87–176. https://doi.org/10.1016/0079-6565(79)80001-1

(33) Framery, E.; Vaultier, M. Efficient Synthesis and NMR Data of N- or B-Substituted Borazines. *Heteroat. Chem.* 2000, *11* (3), 218–225. https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(2000)11:3<218::AID-HC10>3.0.CO;2-K

(34) Carre-Burritt, A. E.; Davis, B. L.; Rekken, B. D.; Mack, N.; Semelsberger, T. A. Enabling

Ammonia-Borane: Co-Oligomerizaiton of Ammonia-Borane and Amine-Boranes Yield Liquid Products. *Energy Env. Sci* 2014, *7* (5), 1653–1656. https://doi.org/10.1039/C4EE00442F

(35) Giacovazzo, C. Phasing in Crystallography: A Modern Perspective. *Rendiconti Lincei* 2013, *24* (1), 71–76. https://doi.org/10.1007/s12210-012-0209-x

(36) Favre-Nicolin, V.; Černý, R. It FOX, `free Objects for Crystallography': A Modular Approach to It Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* 2002, *35* (6), 734–743. https://doi.org/10.1107/S0021889802015236

(37) Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 2014, *229* (5), 345–352. https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2014-1737

(38) Demirci, U. B. Ammonia Borane: An Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier. *Energies* 2020, *13* (12). https://doi.org/10.3390/en13123071.

(39) The Electrostatic-Covalent (ECW) Model for Acid-Base Reactions. 2020.

(40) Durig, J. R.; Lindsay, N. E.; Hizer, T. J.; Odom, J. D. Infrared and Raman Spectra, Conformational Stability and Normal Coordinate Analysis of Ethyldimethylamine-Borane. *J. Mol. Struct.* 1988, *189* (3), 257–277. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)80126-9

(41) Krueger, P. J.; Jan, J. Infrared Spectra and the Molecular Conformations of Some Aliphatic Amines. *Can. J. Chem.* 1970, *48* (20), 3229–3235. https://doi.org/10.1139/v70-543

(42) Smith, J.; Seshadri, K. S.; White, D. Infrared Spectra of Matrix Isolated BH_3-NH_3, BD_3-ND_3, and BH_3-ND_3. *J. Mol. Spectrosc.* 1973, *45* (3), 327–337. https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90205-1

(43) Krueger, P. J.; Smith, D. W. Amino Group Stretching Vibrations in Primary Aliphatic Amines. *Can. J. Chem.* 1967, *45* (14), 1605–1610. https://doi.org/10.1139/v67-262.

(44) Wolff, H.; Gamer, G. Hydrogen Bonding and Complex Formation of Dimethylamine. Infrared Investigations on the NH Stretching Vibration Bands. *J. Phys. Chem.* 1972, *76* (6), 871–876. https://doi.org/10.1021/j100650a014

(45) J, L. S. B. H. M. F. B. ON THE CONFORMATION OF THE FIVE-MEMBERED RING OF DIPROPYL (GAMMA -AMINO PROPYL) BORANE. *J. Mol. Struct. ISSN 0022-2860 NLD 1982 VOL 95 PP 271-272 BIBL 5 REF* 1982.

(46) Roy, B.; Hajari, A.; Manna, J.; Sharma, P. Supported Ammonia Borane Decomposition through Enhanced Homopolar B–B Coupling. *Dalton Trans* 2018, *47* (18), 6570–6579. https://doi.org/10.1039/C8DT00789F

(47) Kobayashi, T.; Gupta, S.; Caporini, M. A.; Pecharsky, V. K.; Pruski, M. Mechanism of Solid-State Thermolysis of Ammonia Borane: A ^{15}N NMR Study Using Fast Magic-Angle Spinning and Dynamic Nuclear Polarization. *J. Phys. Chem. C* 2014, *118* (34), 19548–19555. https://doi.org/10.1021/jp504328x

(48) Less, R. J.; Simmonds, H. R.; Dane, S. B. J.; Wright, D. S. Stoichiometric and Catalytic Reactions of $LiAlH_4$ with Me_2NHBH_3. *Dalton Trans* 2013, *42* (18), 6337–6343.

https://doi.org/10.1039/C2DT32569A
(49) Moussa, G.; Bernard, S.; Demirci, U. B.; Chiriac, R.; Miele, P. Room-Temperature Hydrogen Release from Activated Carbon-Confined Ammonia Borane. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (18), 13437–13445. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.086
(50) Bond, A. D. On the Crystal Structures and Melting Point Alternation of the N-Alkyl Carboxylic Acids. *New J Chem* 2004, *28* (1), 104–114. https://doi.org/10.1039/B307208H
(51) Dirand, M.; Bouroukba, M.; Briard, A.-J.; Chevallier, V.; Petitjean, D.; Corriou, J.-P. Temperatures and Enthalpies of (Solid + Solid) and (Solid + Liquid) Transitions of n-Alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* 2002, *34* (8), 1255–1277. https://doi.org/10.1006/jcht.2002.0978
(52) Boese, R.; Weiss, H.-C.; Bläser, D. The Melting Point Alternation in the Short-Chain n-Alkanes: Single-Crystal X-Ray Analyses of Propane at 30 K and of n-Butane to n-Nonane at 90 K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, *38* (7), 988–992. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<988::AID-ANIE988>3.0.CO;2-0
(53) Oliver, M. J.; Calvert, P. D. Homogeneous Nucleation of N-Alkanes Measured by Differential Scanning Calorimetry. *J. Cryst. Growth* 1975, *30* (3), 343–351. https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90010-X
(54) Sirota, E. B. Supercooling, Nucleation, Rotator Phases, and Surface Crystallization of n-Alkane Melts. *Langmuir* 1998, *14* (11), 3133–3136. https://doi.org/10.1021/la970594s
(55) Sirota, E. B.; Herhold, A. B. Transient Phase-Induced Nucleation. *Science* 1999, *283* (5401), 529–532. https://doi.org/10.1126/science.283.5401.529
(56) Demirci, U. B.; Bernard, S.; Chiriac, R.; Toche, F.; Miele, P. Hydrogen Release by Thermolysis of Ammonia Borane NH_3BH_3 and Then Hydrolysis of Its By-Product [BNHx]. *J. Power Sources* 2011, *196* (1), 279–286. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.031
(57) Zhou, P.; Crynes, B. L. Thermolytic Reactions of O-Ethylphenol. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986, *25* (4), 898–907. https://doi.org/10.1021/i200035a011
(58) Wu, G.; Katsumura, Y.; Matsuura, C.; Ishigure, K.; Kubo, J. Comparison of Liquid-Phase and Gas-Phase Pure Thermal Cracking of n-Hexadecane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, *35* (12), 4747–4754. https://doi.org/10.1021/ie960280k
(59) Xiao, L.; Johnson, K. E.; Treble, R. G. Alkane Cracking, Alkene Polymerization, and Friedel–Crafts Alkylation in Liquids Containing the Acidic Anions HX_2-, XH(AlX4)−, XH(Al2X7)−, and Al_2X_7- (X = Chlorine, Bromine). *J. Mol. Catal. Chem.* 2004, *214* (1), 121–127. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.030
(60) García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M. A.; Travieso-Puente, R. Thermally Induced Dehydrogenation of Amine–Borane Adducts and Ammonia–Borane by Group 6 Cyclopentadienyl Complexes Having Single and Triple -Metal–Metal Bonds. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, *2013* (28), 4998–5008. https://doi.org/10.1002/ejic.201300629
(61) Moreno, E.; Cordobilla, R.; Calvet, T.; Cuevas-Diarte, M. A.; Gbabode, G.; Negrier, P.;

Mondieig, D.; Oonk, H. A. J. Polymorphism of Even Saturated Carboxylic Acids from N-Decanoic to n-Eicosanoic Acid. *New J Chem* 2007, *31* (6), 947–957. https://doi.org/10.1039/B700551B

(62) Owarzany, R.; Leszczyński, P. J.; Fijalkowski, K. J.; Grochala, W. Mono- and Bimetalic Amidoboranes. *Crystals* 2016, *6* (8). https://doi.org/10.3390/cryst6080088

(63) Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Parsons, S. Competition between Hydrogen Bonding and Dispersion Interactions in the Crystal Structures of the Primary Amines. *CrystEngComm* 2014, *16* (19), 3867–3882. https://doi.org/10.1039/C3CE42639D

(64) Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. Study of the N−H···H−B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH_3NH_3 by Neutron Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121* (27), 6337–6343. https://doi.org/10.1021/ja9825332

(65) Lippert, E. L., & Lipscomb, W. N. (1956). The Structure of H_3NBH_3. Journal of the American Chemical Society, 78(2), 503-504.

(66) Chen, X.; Zhao, J.-C.; Shore, S. G. The Roles of Dihydrogen Bonds in Amine Borane Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2013, *46* (11), 2666–2675. https://doi.org/10.1021/ar400099g

(67) Kralisch, D.; Ott, D.; Gericke, D. Rules and Benefits of Life Cycle Assessment in Green Chemical Process and Synthesis Design: A Tutorial Review. *Green Chem* 2015, *17* (1), 123–145. https://doi.org/10.1039/C4GC01153H

Chapitre 3

NOUVEAUX ADDUITS AMINE BORANES

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

Table des figures

Figure 1 : Liste des enthalpies de réaction (kJ.mol^{-1}) pour les différents NAB (à gauche) et graphe obtenu suite à l'analyse de la synthèse du C_{16}AB par calorimètre Calvet C80 (à droite) 122

Figure 2 : Spectre IRTF du BIPHA (en haut) et du BIPHAB (en bas) 124

Figure 3: Spectre IRTF du (C12)2A (en haut) et du (C12)2AB (en bas) 124

Figure 4 : Spectre IRTF du CHEA (en haut) et du CHEAB (en bas) 125

Figure 5 : Spectre IRTF du C2C6A (en haut) et du C2C6AB (en bas) 125

Figure 6 : Spectre IRTF du Cyclo3A (en haut) et du Cyclo3AB (en bas) 126

Figure 7 : Spectre Raman du BIPHA (en haut) et du BIPHAB (en bas) 127

Figure 8 : Spectre Raman du ((C12)2A (en haut) et du (C12)2AB (en bas) 128

Figure 9 : Spectre Raman du CHEA (en haut) et du CHEAB (en bas)..... 128

Figure 10 : Spectre Raman du C2C6A (en haut) et du C2C6AB (en bas) 129

Figure 11 : Spectre Raman du Cyclo3A (en haut) et du Cyclo3AB (en bas)..... 129

Figure 12 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du BIPHAB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré) 132

Figure 13 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du (C12)2AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant du solvant deutéré)..... 132

Figure 14 : Spectre RMN liquide du 1H du CHEAB solubilisé dans CD3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant du solvant deutéré)..... 133

Figure 15 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du C2C6AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré) .....133D:\Manuscrit\CHAP 3\CHAP3-NOUVEAUXADDUITS_V4.docx - _Toc84261279

Figure 16 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du Cyclo3AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré) 134

Figure 17 : Spectres RMN liquide du ^{1}H zoomé sur les impuretés présentes dans les NAB

solubilisés dans CD_3CN, DE étant le solvant l'éther diéthylique et le DMS étant le diméthyle sulfure 135
Figure 18 : Spectres RMN liquide du ^{11}B des NAB 136
Figure 19 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des NAB 138
Figure 20 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des NAB 138
Figure 21 : Comparaison des températures de fusion des NAB par rapport à leur précurseur amine 139
Figure 22 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des NAB (1 cycle) 142
Figure 23 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des NAB (2 cycles) 143
Figure 24 : Analyse ATG/µGC-MS du BIPHAB de 25 à 1000 °C (5 °C.min^{-1}), m_{BIPHAB}=20,01 mg 147
Figure 25 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du BIPHAB en fonction de la température, obtenu par µGC 147
Figure 26 : Analyse ATG/µGC-MS du (C12)2AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), $m_{(C12)2AB}$=16,86 mg 148
Figure 27 : Thermogramme ATG du (C12)2AB (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température 148
Figure 28 : Analyse ATG/µGC-MS du CHEAB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{CHEAB}=12,36 mg 149
Figure 29 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du CHEAB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS 149
Figure 30 : Analyse ATG/µGC-MS du C2C6AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C2C6AB}=25,31 mg 150
Figure 31 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du C2C6AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS 150
Figure 32 : Analyse ATG/µGC-MS du Cyclo3AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), $m_{Cyclo3AB}$=16,42 mg 151
Figure 33 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du Cyclo3AB en fonction de la

température, obtenu par µGC 151
Figure 34 : Liste des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) issus du (C12)2AB identifiés par GC-MS 152
Figure 35 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement LeBail du (C12)2AB. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ 153
Figure 36 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld du BIPHAB. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ 154
Figure 37 : Structure cristalline du BIPHAB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement 156
Figure 38 : Structure cristalline du CHEAB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement 157
Figure 39 : Modèle structural issus de l'affinement à 173 K ORTEP de CHEAB 157

Table des tableaux

Tableau 1 : Représentation des nouveaux adduits amine boranes. Les sphères rouges représentent les atomes de bore, les sphères bleues représentent les atomes d'azote et les sphères grises représentent les atomes de carbone. 117

Tableau 2 : Résumé des températures initiales et finales des cycles d'ACD 118

Tableau 3 : Données RMN liquide du ^{1}H des fonctions hydrogénées des NAB 131

Tableau 4 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour le BIPHAB après l'affinement des diffractogrammes DRX, à gauche obtenu par affinement Rietveld (Pour le BIPHAB) et à droite par affinement LeBail (Pour le (C12)2AB 155

Tableau 5 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour le CHEAB après l'affinement de la structure 157

Table des matières

1 Introduction aux nouveaux adduits amine boranes 113

2 Section expérimentale 115

2.1 Réactifs 115

2.2 Procédés de synthèses 115

2.3 Détails des appareillages techniques 117

2.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage 118

2.3.2 Analyse thermogravimétrique 119

2.3.3 Analyse par diffractions des rayons X 120

3 Résultats et discussions 121

3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier 122

3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie Raman 126

3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B 130

3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage 139

3.5 Analyses thermogravimétriques 144

3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X 153

4 Conclusion 158

5 Références 160

1 Introduction aux nouveaux adduits amine boranes

Les adduits amine boranes, issues de la liaison d'une amine NH_2 et d'une fonction BH_3, ont reçu peu d'attention, hors l'ammonia borane, mais un certain nombre d'entre eux a déjà été développé pour différentes utilisations en chimie. Dans le chapitre précédent nous avons fait état des différentes utilisations des molécules en pharmacologie,[1] en synthèse de polymère[2–4] ou bien en tant qu'agent réducteur.[5,6] Les propriétés remarquables des adduits amine boranes ont permis d'envisager une autre application qui a été proposée dans les années 2000, celle d'une utilisation comme combustible hypergolique.[7]

Les propulseurs des fusées et des missiles utilisent des propergols qui réagissent dans une chambre de combustion pour former un gaz très chaud à haute pression, qui, à son tour, crée la poussée. Depuis près de soixante-dix ans, ces propulseurs fonctionnent avec des composés azotés tel que l'hydrazine, la monométhylhydrazine et le dimethylhydrazine asymétrique comme combustibles liquides hypergoliques qui s'enflamment spontanément au contact d'oxydants, tels que l'acide nitrique fumant blanc.[8] Ces propergols hypergoliques présentent le double problème des risques d'incendie et à l'exposition potentielle de liquides toxiques à haute pression de vapeur saturante des personnels. Ainsi des substituts viables à l'hydrazine et à ses dérivés ont été activement recherchés. L'incorporation de boranes dans la structure des liquides ioniques aminés[9] a ouvert de nouvelles perspectives. Shreeve et Gao ont récemment rapporté l'existence de boranes solubilisés dans les liquides ioniques sous forme de fluides hypervolumeux.[10] Leur étude a identifié la triéthylamine-borane comme l'additif le plus efficace pour diminuer le délai d'allumage de ces liquides ioniques.

Depuis lors, plusieurs synthèses efficaces d'amine boranes ont été décrites.[11–13] L'histoire des « clusters » d'hydrure de bore comme carburants de jet,[14] les avantages susmentionnés du bore sur les propulseurs,[8] et l'hypergolicité supérieure connue des amines[15] ont encouragé l'examen de ces amine boranes comme hypergoliques par eux-mêmes. Dans ce domaine les travaux de Ramachandran présentent la synthèse d'une liste de nouveaux adduits amine borane comportant des fonctions alicyclique et alcane.[16] Ainsi il a été démontré que la présence

des fonctions amine borane dans un cycle non-aromatique permettait de diminuer le délai d'allumage d'un liquide ionique.[17] Ceci pourrait être expliqué par l'arrangement spatial des molécules de par l'affinité entre les têtes NH_2BH_3 due aux liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$.

C'est aussi dans ce contexte que nous nous plaçons. Non pas dans celui de la synthèse de nouveaux adduits pour la création de nouveaux combustibles hypergoliques mais dans celui de l'étude des adduits amine boranes pour comprendre quel rôle jouent les fonctions azotés, borés et carbonés dans les propriétés qu'ils possèdent. Les applications des adduits amine borane peuvent paraître déjà anciennes mais à travers la synthèse de nouveaux adduits et leur compréhension nous cherchons à obtenir des molécules utiles pour l'élaboration de nouveaux matériaux avancés par l'auto-assemblage de l'ammonia borane et pour le stockage de l'hydrogène.

Nous avons exploré une série de nouveaux adduits amine boranes, précisément des adduits amine boranes de formules $R\text{-}NH_2BH_3$ (avec R = $C_6H_5C_6H_4$; $[CH_3(CH_2)_{11}]_2$; $C_6H_{11}CH(CH_3)$; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ et C_3H_5). Ces nouveaux adduits amine boranes ont été synthétisés par réaction acide-base de Lewis et ont été caractérisés par technique moléculaire, calorimétrique, thermique et cristallographique. Ce faisant, nous avons poursuivi les mêmes trois objectifs que dans le chapitre précédent. Premièrement, il s'agit de mieux comprendre les propriétés de nouveaux amine boranes mettant en jeux des cycles aromatiques, de nouvelles chaines alcanes ou bien même des fonctions cycloalcane. Deuxièmement, il s'agit de mettre en évidence l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et finalement, de poser les bases de leur future utilisation dans l'auto-assemblage moléculaire pour la synthèse de matériaux avancés pour le stockage de l'hydrogène. Ces objectifs ont été atteints et les résultats sont rapportés et discutés en détail dans ce chapitre.

2 Section expérimentale

2.1 Réactifs

Les réactifs aminés sont les suivants : 4-aminobiphenyl $C_6H_5C_6H_4NH_2$ (≥ 98 %), didodécylamine $[CH_3(CH_2)_{11}]_2NH$ (≥ 97 %), (R)-(−)-1-cyclohexylethylamine $C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2$ (98 %), 2-ethyl-1-hexylamine $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2NH_2$ (98 %) et le cyclopropylamine $C_3H_5NH_2$ (98 %). Le réactif borane et le solvant sont les suivants : complexe sulfure de diméthyle de borane $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ dans l'éther diéthylique (5 M) et l'éther diéthylique (DE) anhydre $(CH_3CH_2)_2O$ (≥ 99,7 %). Ils proviennent tous de Sigma-Aldrich.

2.2 Procédés de synthèses

Tous les nouveaux adduits amine boranes R-NH_2BH_3 (avec R = $C_6H_5C_6H_4$; $[CH_3(CH_2)_{11}]_2$; $C_6H_{11}CH(CH_3)$; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ et C_3H_5) ont été synthétisées suivant un protocole issu du chapitre précédent. Les amines utilisées comme précurseurs seront désignées : $C_6H_5C_6H_4NH_2$ par BIPHA ; $[CH_3(CH_2)_{11}]_2NH$ par (C12)2A ; $C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2$ par CHEA ; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2NH_2$ par C2C6A et $C_3H_5NH_2$ par Cyclo3A. Les nouveaux adduits amine boranes R-NH_2BH_3 correspondant seront donc désignés par : BIPHAB ; (C12)2AB ; CHEAB ; C2C6AB et Cyclo3AB. L'ensemble des nouveaux adduits amine boranes seront désignés par NAB. L'illustration et le nom de chacune de ces molécules sont présentés dans le **Tableau 1**. L'éther diéthylique a été choisi dû à son faible point d'ébullition (34,6 °C). Dans une boîte à gants (MBraun M200B ; O_2 < 0,1 ppm, H_2O < 0,1 ppm) et à température ambiante, l'amine (par exemple BIPHA : 500 mg) a été dissoute dans l'éther diéthylique (8 mL) pendant 1 h. Le volume de solvant a été doublé par rapport à celui utilisé pour la réaction des adduits alkylamine boranes car une plus grande exothermicité a été remarquée. La valeur exacte de la solubilité maximale (ou saturation) de chaque molécule R-NH_2BH_3 dans l'éther diéthylique n'a pas été déterminée avec précision, mais des analyses RMN liquide du ^{11}B ont été effectuées afin de vérifier que le solvant n'impacte pas la stabilité de la molécule. La solution du complexe borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ en léger excès (1,1 moles de borane pour 1 mole d'amine) a

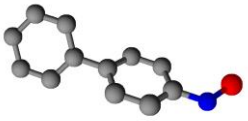
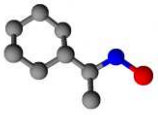
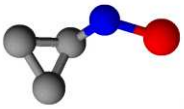
ensuite été ajoutée, goutte à goutte et lentement, dans la solution d'amine (0,65 mL pour BIPHA). Un dégagement gazeux a été observé lors de l'ajout de la fonction BH_3 dans l'amine solubilisée dans l'éther diéthylique. Ce dégagement gazeux étant plus prononcé que pour les alkylamine boranes, nous avons décidé d'utiliser 8 mL de solvant. Suite à l'ajout du réactif borane, le mélange a été agité à 500 tours par minute pendant 24 h. La solution ainsi préparée a été transférée hors de la boîte à gants, puis le solvant (éther diéthylique) et le produit de réaction (sulfure de diméthyle) ont été extraits par cryodistillation (voir section 2.2 du Chapitre 2) sous hotte en 2 h. Les nouveaux adduits amine boranes BIPHAB, (C12)2AB et CHEAB sont des solides à 20°C. Notons que le C2C6AB est liquide à 20°C et que le Cyclo3AB est un solide pâteux à 20 °C. Les flacons contenant les solutions correspondantes (C2C6AB et Cyclo3AB) ont été maintenus à 0 °C pendant la cryodistillation afin d'optimiser la séparation solvant/adduit. Une fois purifiés, les NAB ont été récupérés et stockés dans un flacon hermétique sous atmosphère d'argon à -48 °C.

Ainsi, chaque réaction est réalisée dans un excès de solvant (ajout d'éther diéthylique anhydre ; afin de favoriser la dispersion de la chaleur auto-générée par la réaction), à température ambiante et dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon. Cette voie de synthèse permet d'éviter la production de sous-produits solides due à une trop forte chaleur dans le réacteur. Le seul sous-produit est le sulfure de diméthyle. Son faible point d'ébullition (37,3 °C), permet son extraction simultanée avec le solvant.

Grâce aux efforts menés pour l'amélioration du procédé de synthèse des adduits alkylamine boranes (voir section 2.2 du Chapitre 2), le retour sur expérience a permis d'être plus efficace et d'éviter de répéter les différents essais menés au chapitre précédent (le choix du solvant, le volume du solvant, la température de réaction, etc.). La réalisation de ce procédé de synthèse a été menée de façon plus efficace.

La stabilité des NAB en présence d'eau et d'oxygène par un suivi d'analyse RMN liquide du ^{11}B n'a pas encore pu être réalisée comme pour les C_xAB (voir section 2.2 du Chapitre 2).

Tableau 1 : Représentation des nouveaux adduits amine boranes. Les sphères rouges représentent les atomes de bore, les sphères bleues représentent les atomes d'azote et les sphères grises représentent les atomes de carbone.

Biphénylamine borane (BIPHAB)	
Didodecylamine borane ((C12)2AB)	
R-(-)-cyclohexylethylamine borane (CHEAB)	
2-ethyl-hexylamine borane (C2C6AB)	
Cyclopropylamine borane (Cyclo3AB)	

2.3 Détails des appareillages techniques

Tous les NAB ont été caractérisés par analyse moléculaire, calorimétrique, thermique et cristallographique. Ces techniques d'analyses ne seront pas toutes détaillées ici car elles sont identiques à celles présentées au chapitre précédent, à savoir : les analyses par calorimétrie Calvet, par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourrier, par spectroscopie Raman et par RMN du ^{1}H et ^{11}B (Chapitre 2 des sections 2.3.1 à 2.3.4).

2.3.1 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

Le C2C6AB est un liquide incolore et le Cyclo3AB un solide pâteux à température ambiante.[18,19] Les autres adduits BIPHAB, (C12)2AB et CHEAB sont tous des solides à température ambiante. Leur température de fusion a été déterminée par une analyse de calorimétrie différentielle à balayage (ACD). Typiquement, sous atmosphère d'argon (dans la boîte à gants), des masses d'échantillons de 3,3 à 7,9 mg ont été chargés dans un creuset en aluminium (40 µL) et le creuset a été scellé dans la boîte à gants. Le creuset scellé a été transféré dans le four (DSC 1 Mettler-Toledo) calibré au préalable en température avec de l'indium et du mercure comme étalons, et en enthalpie en utilisant le zinc, l'indium et le mercure, ce qui a donné une erreur inférieure à 1 % pour la température et l'enthalpie. La vitesse de chauffage était de 5 °C.min^{-1} et le débit d'azote N_2 était de 30 mL.min^{-1}. La température de début de chauffage a d'abord été fixée à une température inférieure à la température de fusion (c'est-à-dire 25 °C pour BIPHAB, -50 °C pour (C12)2AB, -50 °C pour CHEAB, -80 °C pour C2C6AB et -80 °C pour Cyclo3AB) et celle de fin de chauffage à une température supérieure à la température de fusion (à savoir 200 °C pour BIPHAB, 100 °C pour (C12)2AB, 100 °C pour CHEAB, 50 °C pour C2C6AB et 50 °C pour Cyclo3AB). Toutes ces données sont compilées dans le **Tableau 2**. Il s'agit de la première montée en température pour chacun des NAB analysés, qui a été suivie par un refroidissement jusqu'à la température initiale. Un deuxième cycle de chauffage et de descente en température a ensuite été appliqué sur le même échantillon à la suite du premier cycle (la masse n'ayant pas été modifiée après le premier cycle) pour vérifier la répétabilité des valeurs trouvées. Les analyses en deux cycles ont été doublées pour chaque NAB, en utilisant des masses similaires, afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure.

Tableau 2 : Résumé des températures initiales et finales des cycles d'ACD

	$T_{initiale}$ (°C)	T_{finale} (°C)
BIPHAB	25	200
(C12)2AB	-50	100
CHEAB	-50	100
C2C6AB	-80	50
Cyclo3AB	-80	50

Toutes les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique (PLAT) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'Université Lyon 1. Ces analyses ont été opérées par mes soins sous la supervision de François Toche et Dr. Rodica Chiriac.

2.3.2 Analyse thermogravimétrique

La décomposition des NAB a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG/DSC 2 de Mettler Toledo) seule et couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (7890B GC-5977A MSD de Agilent Technologies). Afin d'analyser les produits issus de la décomposition, deux types de couplages ont été utilisés en fonction du groupe carboné de chaque NAB : l'ATG/µGC-MS (SRA Instrument), pour la séparation de plus petites molécules (par exemple : H_2, alcanes <C8). Le (C12)2AB a été analysé par ATG/µGC-MS pour le suivi de l'hydrogène H_2 seulement. L'ATG/Interface de stockage/GC-MS a été le deuxième couplage utilisé pour la séparation et l'identification des molécules de masses molaires plus élevées que celles du précédent couplage. En effet, l'absence de programmation en température (comme cela se fait dans un four ATG ou dans un GC-MS) et la longueur des colonnes de séparation (comprise entre 6 et 15 m) utilisées dans le µGC sont limitantes dans la détection des molécules allant au-delà de C8. Avec ce deuxième couplage, seulement l'adduit de chaîne plus longue a été analysé, le (C12)2AB.

Pour chacune des analyses thermogravimétriques (ATG), les mesures ont été réalisées de 25 °C à 600 °C, dans le cas de (C12)2AB, CHEAB, C2C6AB et Cyclo3AB, et jusqu'à 1000 °C pour le BIPHAB. Avant l'augmentation de la température, un isotherme de 25 °C pendant 5 minutes a été effectué afin de stabiliser la température de départ. Ensuite, l'incrément de température du programme était de 5 °C.min^{-1} et le débit de N_2 était de 50 mL.min^{-1}. Les échantillons (C12)2AB, CHEAB, C2C6AB et Cyclo3AB dont la masse était comprise entre 12,3 et 25,3 mg ont été chargés dans un creuset en aluminium (100 µL) scellé avec un couvercle percé, sous atmosphère d'argon, dans une boîte à gants. Concernant l'échantillon BIPHAB, dont la masse était comprise entre 15,3 et 20 mg, il a été chargé dans un creuset en platine (100 µL)

accompagné d'un couvercle percé et non-scellé en platine, sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants.

En ce qui concerne les données récoltées par les couplages ATG/µGC-MS et ATG/Interface de stockage/GC-MS, tous les détails des prélèvements sont similaires à ceux appliqués pour les C_xAB ; ils sont décrits dans la partie expérimentale section 2.3.6 du Chapitre 2.

Toutes les analyses ATG/µGC-MS et ATG/Interface de stockage/GC-MS ont été effectuées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique (PLAT) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'Université Lyon 1. Ces analyses ont été opérées par mes soins sous la supervision de François Toche et Dr. Rodica Chiriac.

2.3.3 Analyse par diffractions des rayons X

Concernant ces nouveaux solides nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur poudres et monocristal afin d'établir leur modèle structural. Les solides BIPHAB et (C12)2AB ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre dans les mêmes conditions que les adduits alkylamine boranes. Ces conditions expérimentales sont celles décrites précédemment dans la section 2.3.7 du Chapitre 2. Les données cristallines et la structure cristalline du BIPHAB sont rapportées dans la section 3.6 de ce chapitre.

Dans le cas du solide CHEAB un monocristal a pu être obtenu. Nous avons donc réalisé la diffraction des rayons X sur ce monocristal à température ambiante et à basse température. Les données structurales obtenues ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker D8 VENTURE équipé d'un détecteur CPAD PHOTON II et d'une micro source IµS 3.0 Cu-K_α (λ = 1,54178 Å) fonctionnant à 50 kV et 1 mA. Une partie du cristal a pu être prélevée et montée sur une micro-boucle de diamètre 150 µm. La collecte des données effectuée à -100 °C a été utilisée pour déterminer le modèle structural. Un total de 967 images a été enregistré correspondant à un temps d'exposition total d'environ 5h40. Les images ont été intégrées à l'aide le logiciel Bruker SAINT Software. L'intégration des données a été réalisée en utilisant

une maille orthorhombique et a donné un total de 8499 réflexions à un angle maximum θ de 70,12° (avec une résolution de 0,82 Å). Les paramètres structuraux, rapportés dans ce chapitre, sont basés sur l'affinement des coordonnées issues de 6005 réflexions au-dessus de 20 σ(I) avec 9,77 ° < 2 θ < 140,2 °. Les données ont été corrigées des effets d'absorption en utilisant la méthode Multi-Scan (SADABS). Le rapport entre la transmission apparente minimale et maximale était de 0,619. Le groupe spatial a été déterminé en utilisant XPREP implémenté dans APEX3. La structure a été résolue en utilisant SHELXS-97 (méthodes directes) et affinée en utilisant SHELXL-2014 (full-matrix least squares on F^2) contenu dans WinGX.[20]

Ce travail a été réalisé en collaboration avec la responsable Mme Dominique Granier de la plateforme DRX de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) qui a réalisé l'acquisition des données et le Dr. Pascal Yot (ICGM) qui a effectué la détermination structurale et l'affinement des structures.

3 Résultats et discussions

Les NAB sont synthétisés par une réaction acide-base de Lewis entre le complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ (dissous dans l'éther diéthylique) et les précurseurs amines correspondants :

$$(CH_3)_2S\cdot BH_3 + C_6H_5C_6H_4NH_2 \rightarrow C_6H_5C_6H_4NH_2BH_3 + (CH_3)_2S \quad (1)$$

$$(CH_3)_2S\cdot BH_3 + [CH_3(CH_2)_{11}]_2NH \rightarrow [CH_3(CH_2)_{11}]_2NHBH_3 + (CH_3)_2S \quad (2)$$

$$(CH_3)_2S\cdot BH_3 + C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2 \rightarrow C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2BH_3 + (CH_3)_2S \quad (3)$$

$$(CH_3)_2S\cdot BH_3 + CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2NH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2NH_2BH_3 + (CH_3)_2S \quad (4)$$

$$(CH_3)_2S\cdot BH_3 + C_3H_5NH_2 \rightarrow C_3H_5NH_2BH_3 + (CH_3)_2S \quad (5)$$

Les réactions d'acide-base de Lewis présentées dans les équations 1 à 5 sont exothermiques. Les valeurs de l'enthalpie de réaction Δ_rH de chaque réaction sont rapportées dans la **Figure 1**. Les enthalpies de réaction Δ_rH sont comprises entre -39 et 57,7 $kJ.mol^{-1}$. Ces valeurs semblent

cohérentes et représentatives d'une réaction acide-base de Lewis, comme démontré dans la section 3 du Chapitre 2 avec les réactions de synthèse de l'ammonia borane et du complexe de cuivre(II).[21,22]

	Enthalpie de réaction ($kJ.mol^{-1}$)
BIPHAB	-55,7
(C12)2AB	-39
CHEAB	-57,7
C2C6AB	-56,3
Cyclo3AB	-40,8

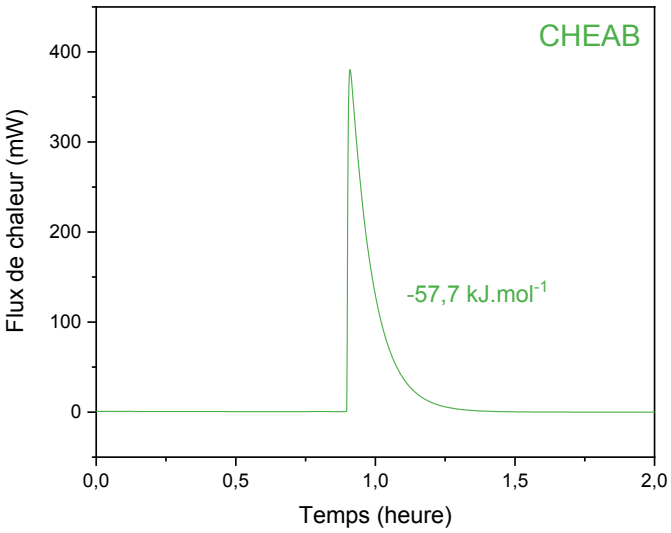


Figure 1 : Liste des enthalpies de réaction ($kJ.mol^{-1}$) pour les différents NAB (à gauche) et graphe obtenu suite à l'analyse de la synthèse du $C_{16}AB$ par calorimètre Calvet C80 (à droite)

Le graphe de la **Figure 1** permet d'observer le pic exothermique obtenu lors de la réaction acide-base de Lewis pour le suivi de la synthèse du CHEAB. Il est important de préciser que les valeurs présentées dans la **Figure 1** ne peuvent pas être discutées en détail. Les analyses n'ont pas encore pu être répétées. Une étude de répétabilité est prévue afin de valoriser ces résultats.

3.1 Structure moléculaire : Analyse infrarouge par transformée de Fourrier

Les NAB ont été analysés par spectroscopie IRTF (**Figure 2** à **Figure 6**). Les spectres montrent des bandes d'élongation N-H (3400-3100 cm^{-1}) et C-H (3000-2750 cm^{-1}) dues à aux fonctions NH_2 et aux groupements R des NAB (avec R = $C_6H_5C_6H_4$; $[CH_3(CH_2)_{11}]_2$; $C_6H_{11}CH(CH_3)$; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ et C_3H_5).[23,24] Ils montrent également des bandes d'élongation B-H (2500-2100 cm^{-1}) dues aux groupes BH_3.[25] Les spectres ont été comparés à ceux des

précurseurs amines. Les bandes d'élongation C-H sont similaires pour les précurseurs amines et les NAB. Cela suggère que l'ajout du groupe BH_3 n'a pas d'impact ou un impact négligeable sur les fonctions carbonées. Il est intéressant de mentionner que la fonction NH_2 des précurseurs amines joue un rôle négligeable dans la modification de l'effet inductif des fonctions R, car l'hybridation de l'atome N reste sp^3.[26] Il existe cependant des différences avec les bandes d'élongations N-H. Considérons chaque spectre (**Figure 2** à **Figure 6**), ils montrent tous de une à trois bandes d'élongations N-H (3330, 3257 et 3162 cm^{-1}) : sur le spectre IRTF du BIPHAB, les deux bandes de son amine précurseur perdent en intensité et se décalent vers le rouge ; sur le spectre IRTF du (C12)2AB une bande gagne en intensité et se décale vers le rouge ; sur le spectre du CHEAB, trois bandes gagnent en intensité et se décalent également vers le rouge ; il en est de même pour les spectres du C2C6AB et du Cyclo3AB. Ces observations indiquent un changement dans la force de la liaison N-H,[27] une modification de l'environnement chimique, et permettent de démontrer la fonctionnalisation de l'amine par le borane.

La comparaison des spectres IRTF entre les précurseurs amines et les NAB sont complexes dans le domaine de 1200 à 700 cm^{-1} en raison des nombreuses bandes présentes (dues aux modes d'élongation et/ou de déformation C-H, C-C, B-H, C-N et B-N). Néanmoins, sauf pour le spectre du BIPHAB, les vibrations d'élongation de la liaison C-N sont observées pour chaque NAB entre 1100 et 1000 cm^{-1}.[23,24] Les spectres des NAB (sauf pour le cas du BIPHAB) montrent une bande supplémentaire à un nombre d'onde inférieur à 700 cm^{-1}, qui est due à la déformation de la liaison B-N. Toutes ces observations sont cohérentes avec la formation des NAB. La difficulté d'observation des modes de vibrations provient de la présence de liaisons C-C, C-H des deux phényles sur les molécules BIPHA et BIPHAB. Le **Tableau 2** de la section 3.1 du Chapitre 2 résume la gamme spectrale d'observation des signaux IRTF de chacun des modes de vibrations d'une molécules NAB.

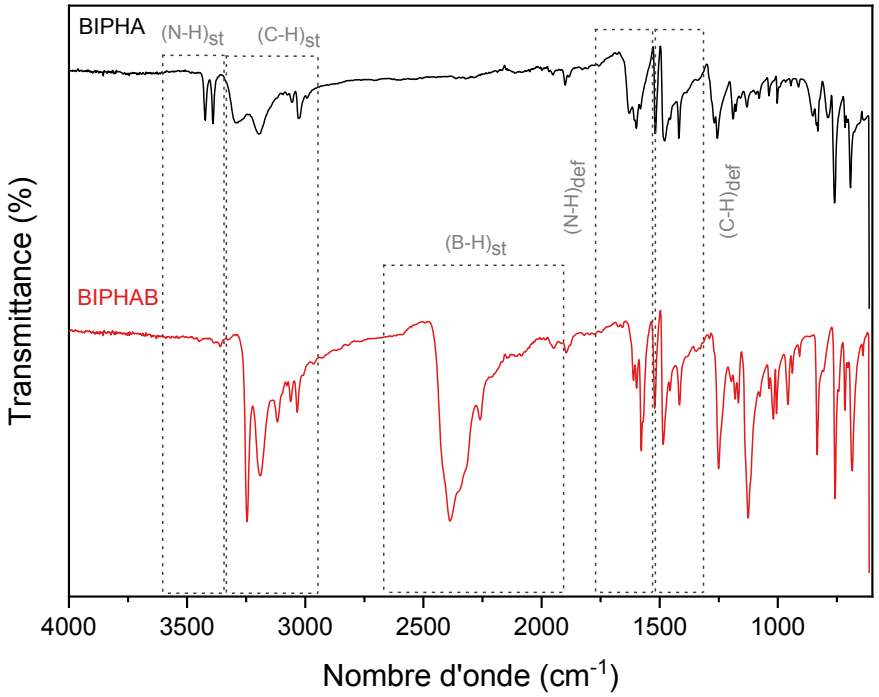


Figure 2 : Spectre IRTF du BIPHA (en haut) et du BIPHAB (en bas)

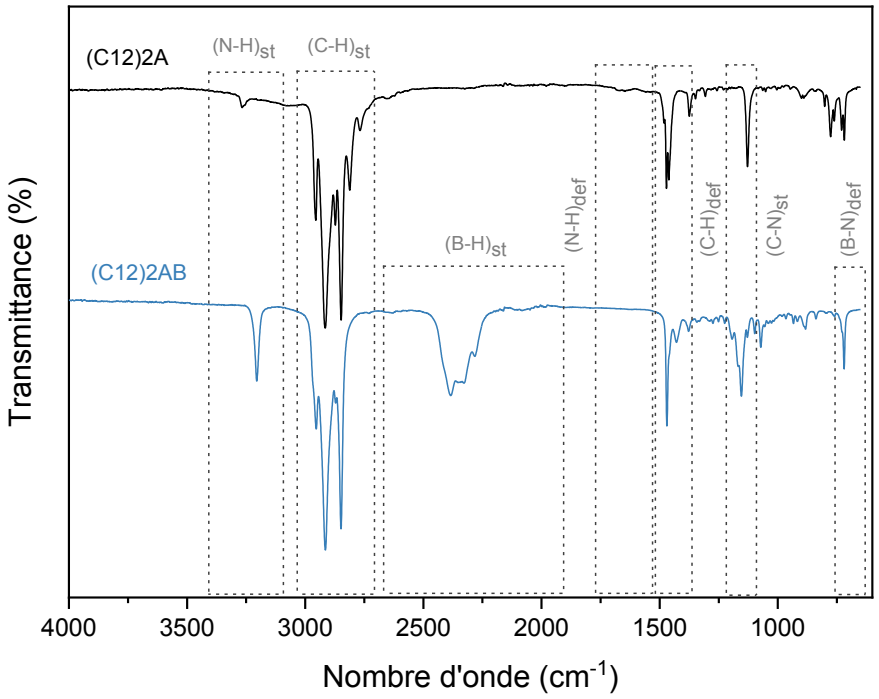


Figure 3: Spectre IRTF du (C12)2A (en haut) et du (C12)2AB (en bas)

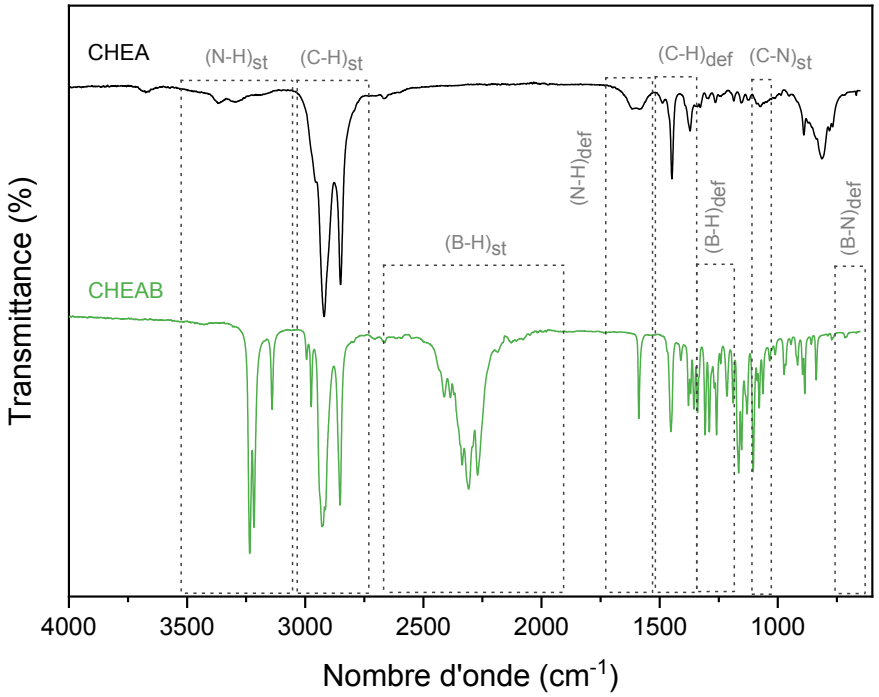


Figure 4 : Spectre IRTF du CHEA (en haut) et du CHEAB (en bas)

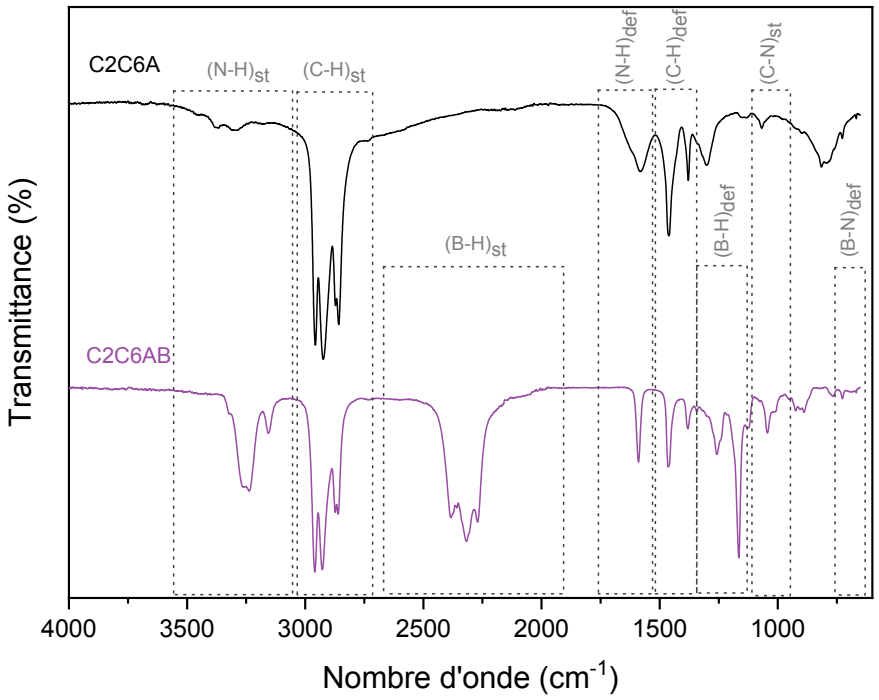


Figure 5 : Spectre IRTF du C2C6A (en haut) et du C2C6AB (en bas)

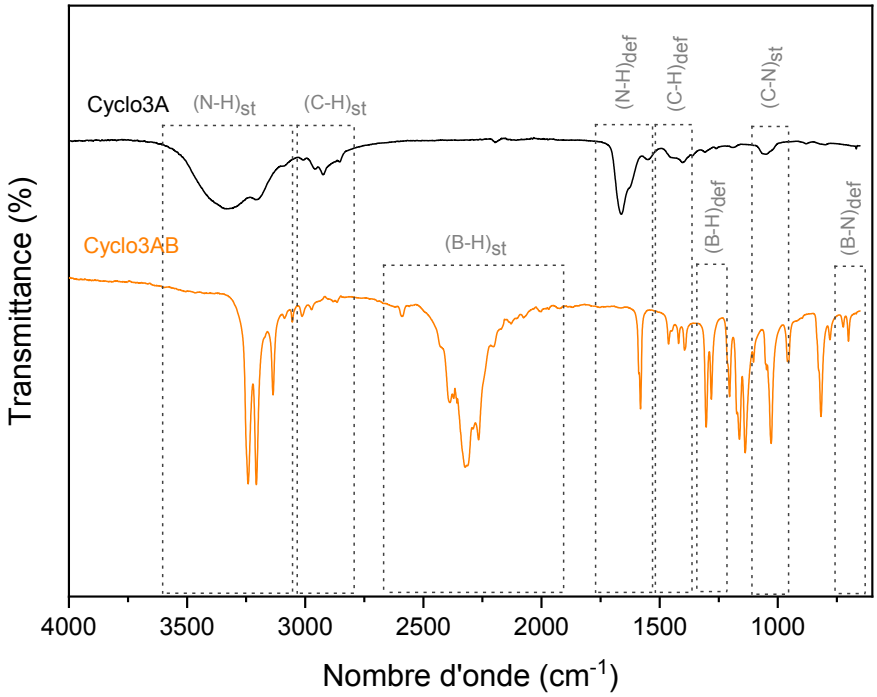


Figure 6 : Spectre IRTF du Cyclo3A (en haut) et du Cyclo3AB (en bas)

3.2 Structure moléculaire : Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman en **Figures 7** à **11** montrent des bandes vibrationnelles dues aux liaisons C-H, C-C, C-N, N-H, B-N et B-H.[23,28] L'attribution des bandes d'élongation et de déformation sont similaires à celles obtenues en spectroscopie IRTF. Le changement de force de la liaison N-H est également observé par le décalage vers le rouge d'environ 60 cm^{-1} des pics des vibrations de la liaison N-H. La sensibilité de l'analyse par spectroscopie Raman nous permet d'identifier les vibrations d'élongation B-N (un pic fin entre 700 et 750 cm^{-1}) et les vibrations de déformation de la liaison C-H (multiples pics entre 1300 et 1500 cm^{-1}). Enfin, nous observons les modes de vibrations de l'élongation de la liaison B-H (multiples pics entre 2100 et 2500 cm^{-1}). Ces analyses sont en adéquation avec la structure moléculaire de chacun des NAB déjà vérifiés par spectroscopie IRTF. Les spectres Raman de chacun des précurseurs amines sont similaires à ceux des adduits NAB, à l'exception des vibrations des liaisons B-H et B-N ce qui est dû à la

formation des adduits amine boranes.[29] Le **Tableau 2** de la section 3.1 du Chapitre 2 résume la gamme spectrale d'observation des pics Raman de chacun des modes de vibrations d'une molécules NAB.

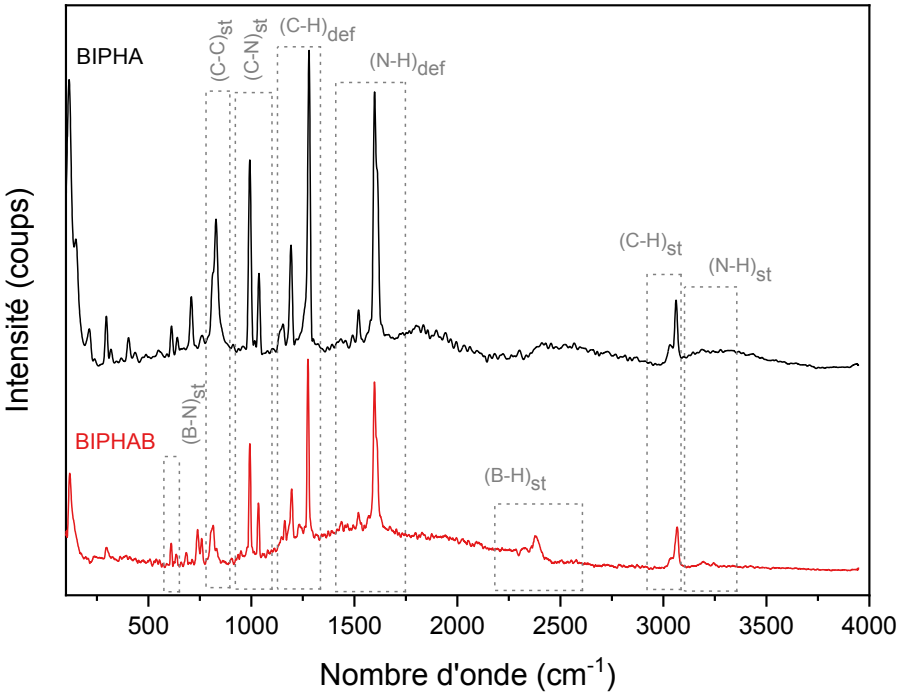


Figure 7 : Spectre Raman du BIPHA (en haut) et du BIPHAB (en bas)

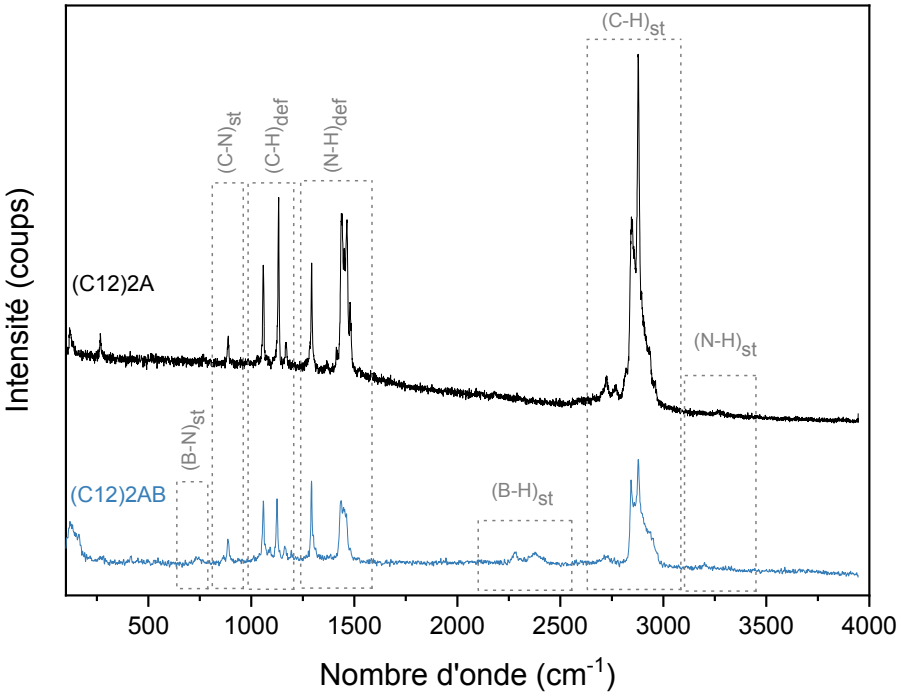


Figure 8 : Spectre Raman du ((C12)2A (en haut) et du (C12)2AB (en bas)

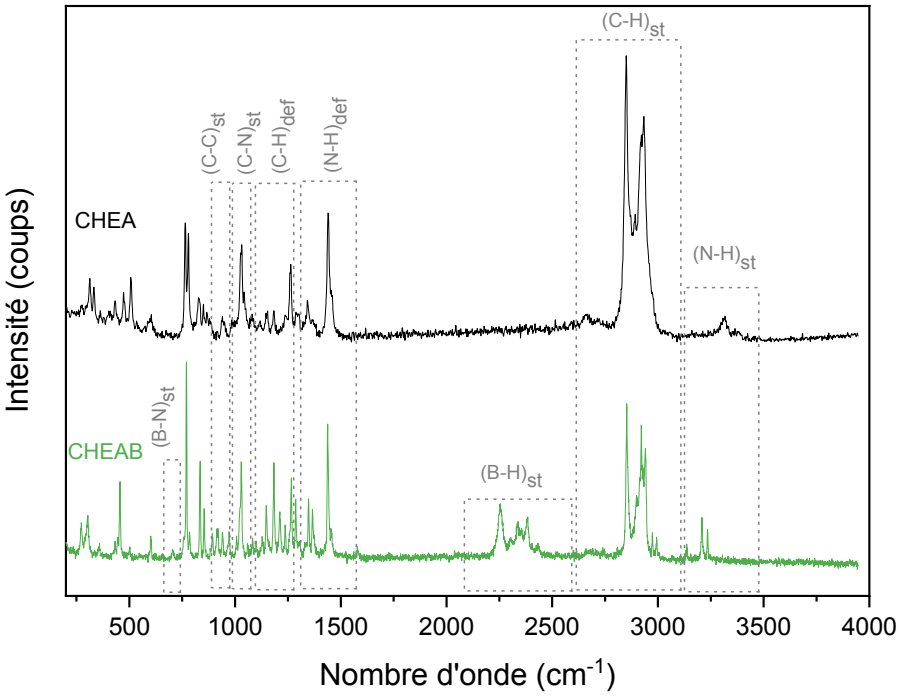


Figure 9 : Spectre Raman du CHEA (en haut) et du CHEAB (en bas)

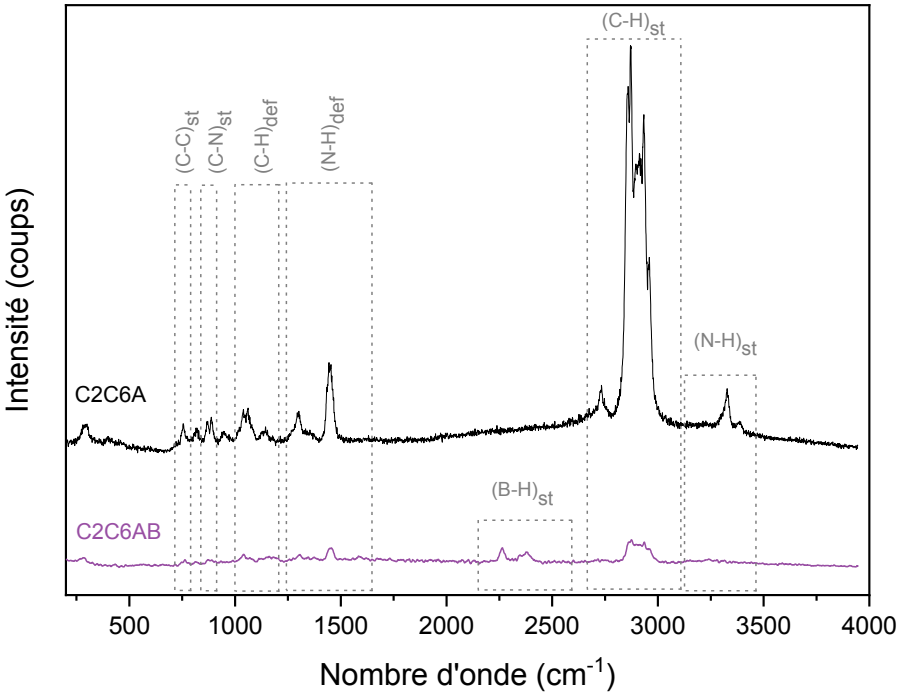


Figure 10 : Spectre Raman du C2C6A (en haut) et du C2C6AB (en bas)

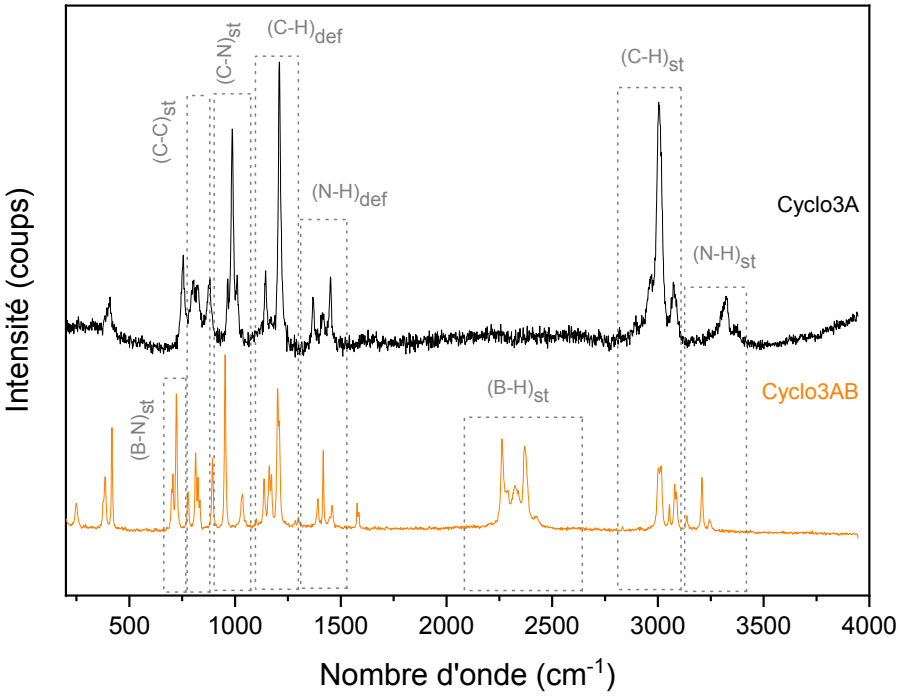


Figure 11 : Spectre Raman du Cyclo3A (en haut) et du Cyclo3AB (en bas)

3.3 Structure moléculaire : Analyse RMN du ^{1}H et ^{11}B

Les NAB ont été analysés en solution par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) liquide du ^{1}H, présenté dans le **Tableau 3**. Les signaux observés confirment la structure moléculaire des NAB déjà évoqués ci-dessus. Tous les spectres RMN liquide du ^{1}H sont présentés dans les **Figures 12** à **16**. Les signaux correspondant aux 3 H du solvant CH_3CD_3CN d-3 et aux H de l'H_2O du CD_3CN d-3 sont identiques à ceux présentés pour les spectres des C_xAB : un quintuplet à 1,97 ppm et un singulet à 2,15 ppm respectivement. Des signaux supplémentaires de très faibles intensités ont été observés et sont rapportés dans une compilation de spectre en **Figure 17**. Ils sont dus à des impuretés provenant des NAB commerciaux (pureté de ≥ 97 %), ainsi que des traces de $(CH_3)_2S$ (Eq. 1 à 5) et d'éther diéthylique (DE). La pureté des NAB a été déterminée en faisant le rapport de la somme de l'intégration des signaux appartenant aux impuretés sur la somme totale de l'intégration des signaux appartenant à la molécule NAB et aux impuretés présentes. Ainsi, nous avons obtenu comme suit : ≥ 91,9 % pour le BIPHAB ; ≥ 98,2 % pour le (C12)2AB ; ≥ 99,8 % pour le CHEAB ; ≥ 99,1 % pour le C2C6AB et ≥ 98,5 % pour le Cyclo3AB. L'exploitation des signaux RMN liquide du ^{1}H a notamment été optimisée grâce à la prédiction faite via le site www.nmrdb.org (voir section 3.2 du Chapitre 2).

Tableau 3 : Données RMN liquide du ^{1}H des fonctions hydrogénées des NAB

TABLE D'EXPLOITATION RMN LIQUIDE DU ^{1}H									
							C_8H_7	C_2H_2N	NH_2	BH_3
						BIPHAB	2,15	6,76	4,33	0,5-2
							multiplet	doublet, 7,36 Hz, 2 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
				CH_3	$(CH_2)_{10}$	$(CH_2$	$CH_2)N$	NH_2	BH_3
				1,56	1,97	2,15	2,61	3,89	0,5-2
			(C12)2AB	triplet, 6,82 Hz, 3 H	singulet, 2 H	quintuplet, 4,99 Hz, 2 H	quintuplet, 7,11Hz, 2 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H
					C_6H_{12}	CH_3	CHN	NH_2	BH_3
					1 – 1,85	1,13	2,59	3,83	0,5-2
				CHEAB	multiplet	doublet, 6,80 HZ, 3 H	multiplet, 4,08 Hz, 1 H	Doublet, 51,10 Hz, 2 H	multiplet, 3 H
	CH_3	$(CH_2)_3$	CH	$(CH_2$	$CH_3)$	CH_2N	NH_2	BH_3	
	0,92	1,28	1,53	1,35	0,87	2,57	3,83	0,5-2	
C2C6AB	triplet, 7,12 Hz, 3 H	multiplet 2 H	quintuplet, 6,01 Hz, 1 H	quadruplet, 7,52 Hz, 2 H	triplet, 7,45 Hz, 3 H	multiplet, 3,72 Hz, 2 H	singulet, 2 H	multiplet, 3 H	
							C_2H_4	CHN	NH_2	BH_3
							0,60	2,25	4,04	1,36
						Cyclo3AB	multiplet, 4 H	septuplet, 5,96 Hz, 1 H	multiplet 2 H	quadruplet, 95,59 Hz, 3 H

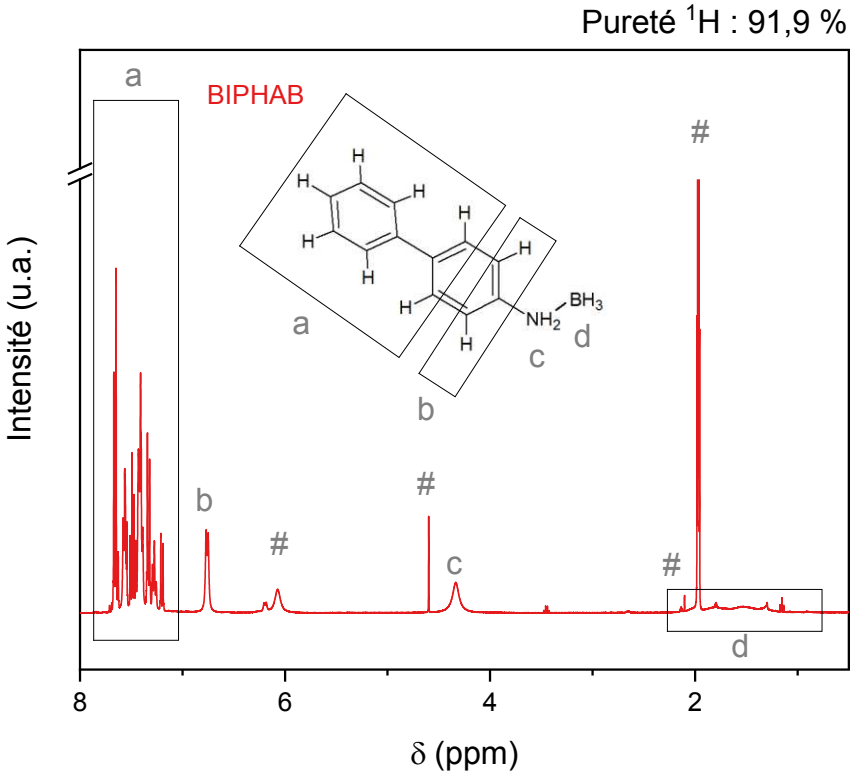


Figure 12 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du BIPHAB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré)

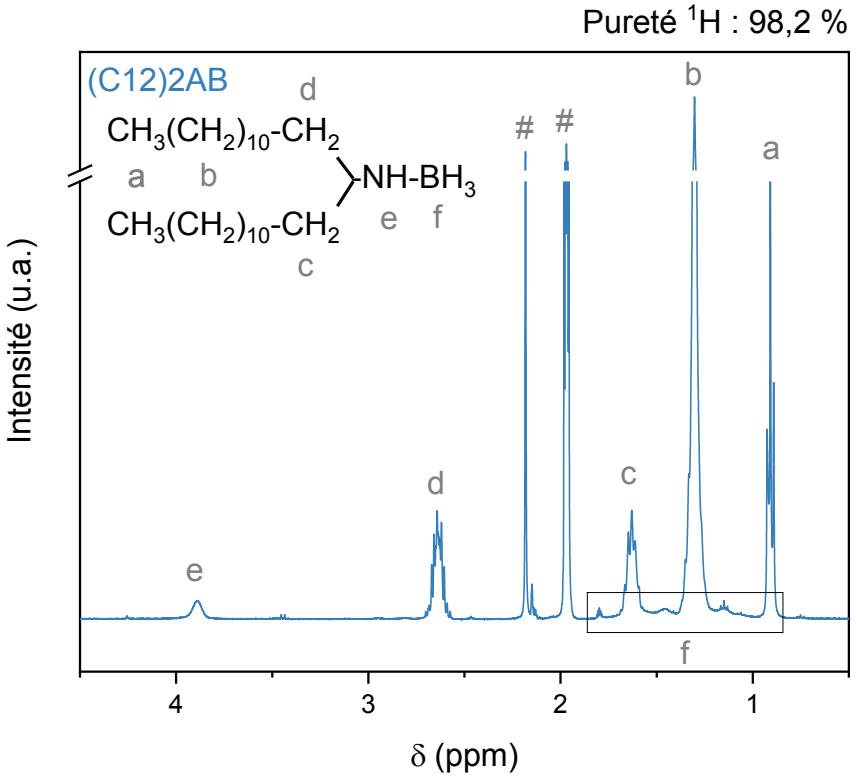


Figure 13 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du (C12)2AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant du solvant deutéré)

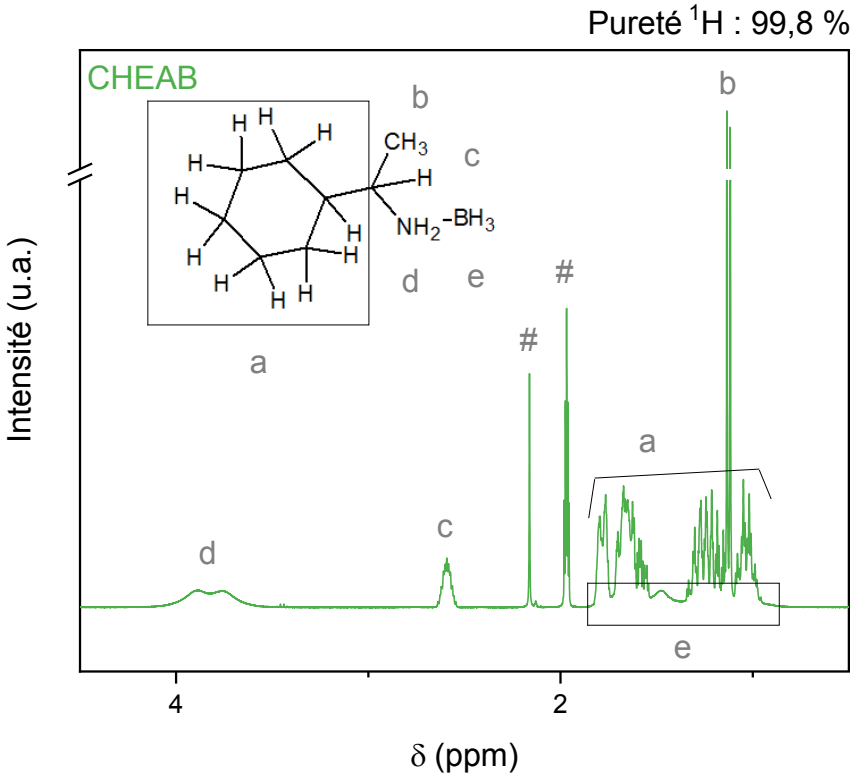


Figure 14 : Spectre RMN liquide du ^1H du CHEAB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant du solvant deutéré)

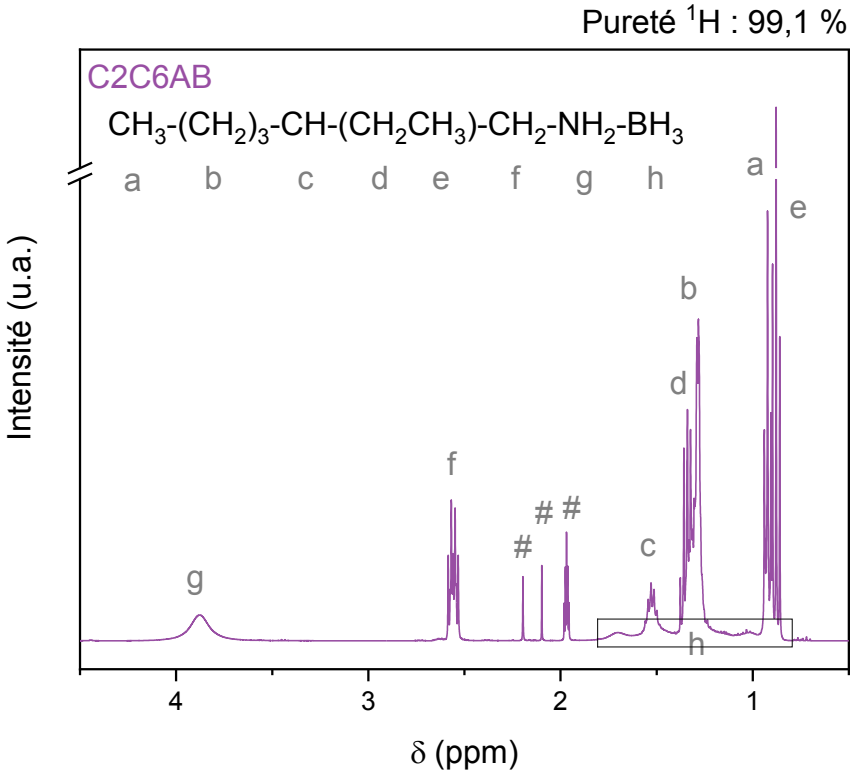


Figure 15 : Spectre RMN liquide du ^1H du C2C6AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré)

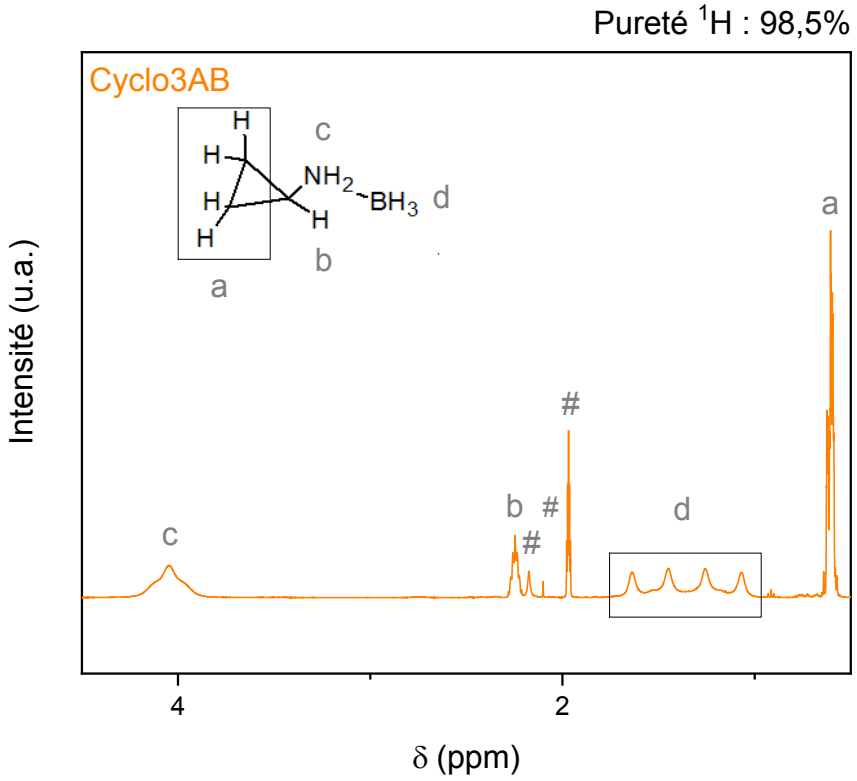


Figure 16 : Spectre RMN liquide du ^1H du Cyclo3AB solubilisé dans CD_3CN (# = signaux confirmant la présence d'impuretés provenant de l'amine commerciale et du solvant deutéré)

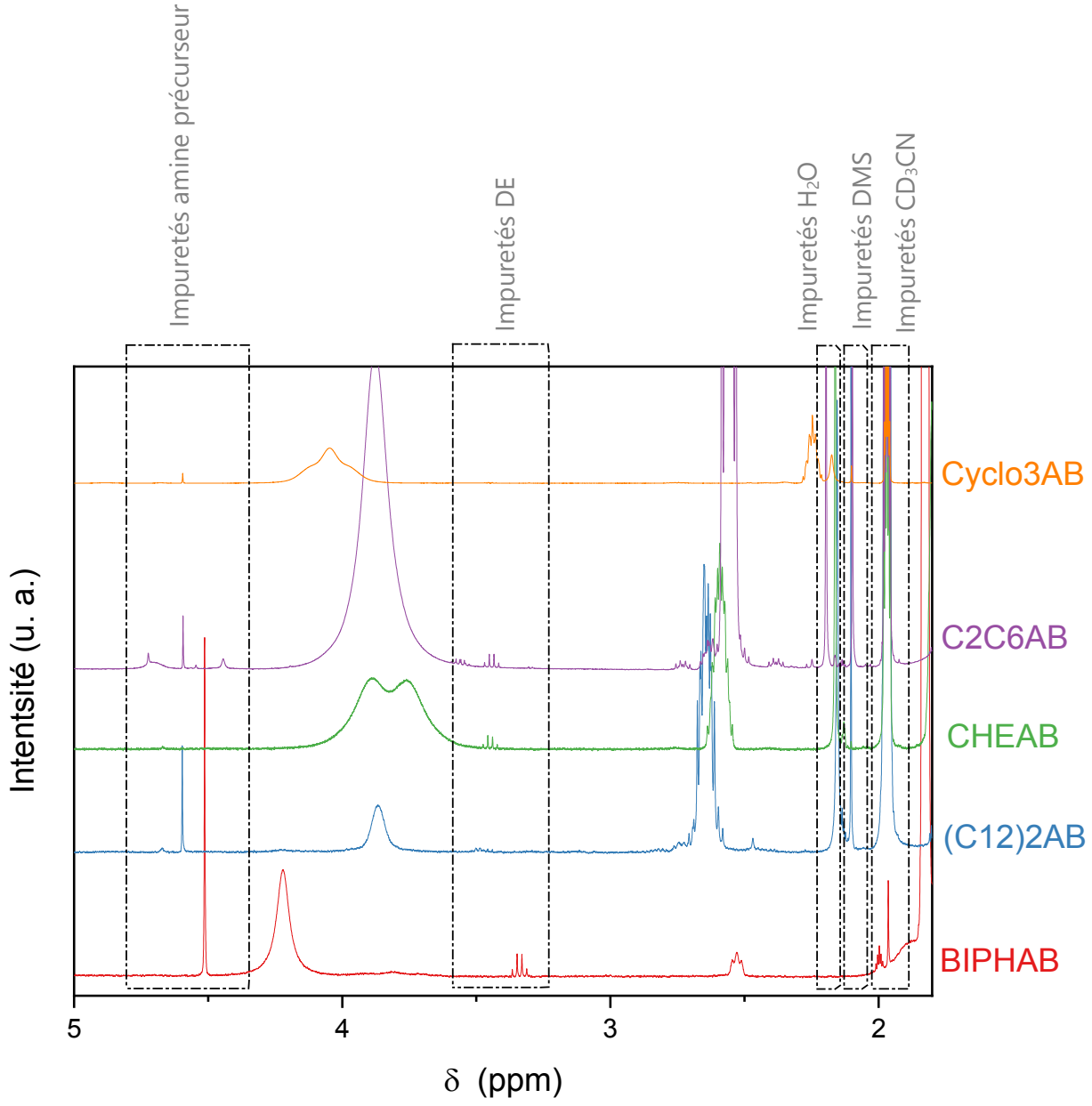


Figure 17 : Spectres RMN liquide du ^{1}H zoomé sur les impuretés présentes dans les NAB solubilisés dans CD_3CN, DE étant le solvant l'éther diéthylique et le DMS étant le diméthyle sulfure

Les NAB ont été analysés en solution par spectroscopie RMN liquide du ^{11}B. Les spectres sont dans la **Figure 18** et montrent des quadruplets d'intensité normalisée différentes : pour BIPHAB 1:1,93:1,93:1, pour CHEAB 1:2,52:2,52:1 ; pour C2C6AB 1:2,60:2,60:1 et pour Cyclo3AB 1:2,50:2,50:1. Ces quadruplets et ses rapports d'intensités sont dus au couplage du noyau ^{11}B avec trois noyaux ^{1}H. Cependant concernant le cas du (C12)2AB, nous remarquons que le quadruplet attendu n'est pas d'une très bonne résolution. Ceci serait probablement dû à la faible solubilité de l'adduit dans le solvant deutéré CD_3CN. En effet, le spectromètre RMN Bruker Avance-400 possède une limite de détection fixée à 1 mmol, nous pensons que nos solutions de (C12)2AB ont une valeur proche de cette limite de détection. Après la réalisation de plusieurs tests de solubilité avec différents solvants deutérés, aucun solvant n'a permis d'avoir une meilleure résolution de ce pic. Nous attribuons tout de même ce signal à celui du quadruplet observé pour chacun des autres adduits (adduits C_xAB compris) correspondant au couplage du noyau ^{11}B avec trois noyaux ^{1}H. Le déplacement chimique du quadruplet est de -16,3 ppm pour BIPHAB, -15,9 ppm pour (C12)2AB ; -20,5 ppm pour CHEAB ; -19,3 ppm pour C2C6AB et -20,4 ppm pour Cyclo3AB. La constante de couplage $^{1}J_{B-H}$ est égale à 94,1 ± 2,4 Hz pour chacun des NAB. Ces caractéristiques sont typiques d'un environnement N***B***H_3.[30]

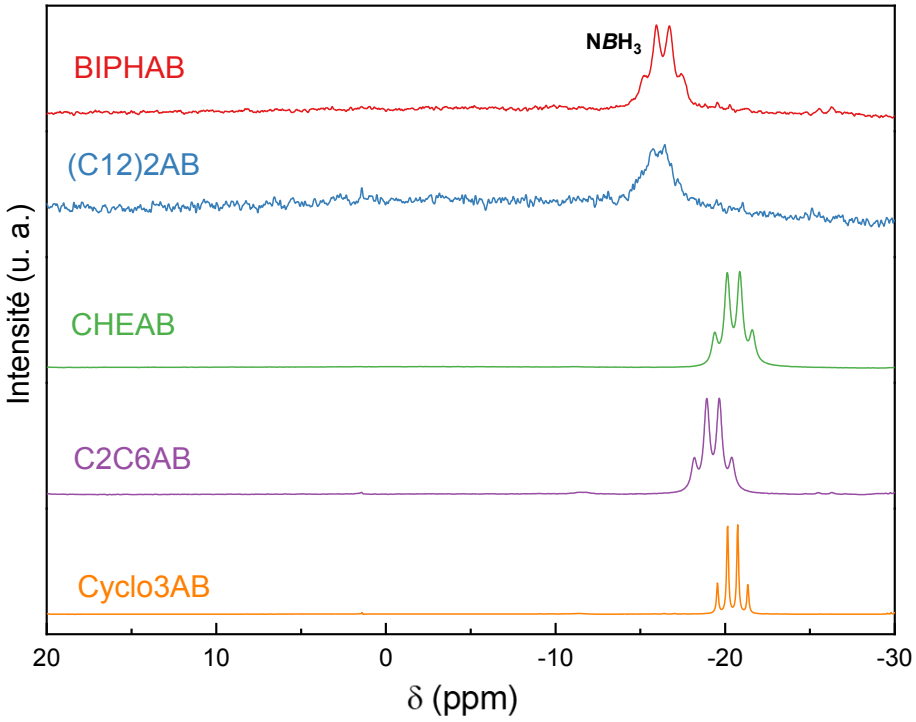


Figure 18 : Spectres RMN liquide du ^{11}B des NAB

Les NAB solides à température ambiante, BIPHAB, (C12)2AB, CHEAB et Cyclo3AB, ont été analysés par spectroscopie RMN solide à l'angle magique du ^{11}B. Les spectres sont présentés à la **Figure 19** et montre un signal à deux cornes centré à -20,24 ppm pour BIPHAB ; -19,03 ppm pour (C12)2AB ; -23,59 ppm pour CHEAB et -23,21 ppm pour le Cyclo3AB. Ce signal est caractéristique d'un couplage quadripolaire de second ordre et il est cohérent avec l'environnement N***B*** H_3.[31,32] Il confirme ainsi la synthèse réussie des NAB. Il y a quelques signaux larges supplémentaires de très faibles intensités près de -8,3 ppm pour le BIPHAB et 0 ppm pour le BIPHAB, (C12)2AB et Cyclo3AB (**Figure 20**). Les deux premiers pics à -37,6 et -13,7 ppm sont attribués aux environnements ***B*** H_4 et N_2***B*** H_2. La présence concomitante de ces deux signaux suggère une légère évolution de l'adduit vers la formation d'un dimère ionique tel que:

$$2\ C_xH_{2x+1}NH_2BH_3 \rightarrow [(C_xH_{2x+1}NH_2)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (6)$$

$$2\ C_6H_5C_6H_4NH_2 \rightarrow [(C_6H_5C_6H_4NH_2)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (7)$$

$$2\ [CH_3(CH_2)_{11}]_2NH \rightarrow [([CH_3(CH_2)_{11}]_2NH)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (8)$$

$$2\ C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2 \rightarrow [(C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (9)$$

$$2\ C_3H_5NH_2 \rightarrow [(C_3H_5NH_2)_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (10)$$

Comme pour le diammoniate de diborane $[(NH_3)_2BH_2]^+[BH_4]^-$, dimère ionique de l'ammonia borane, cette formation pourrait probablement être favorisée par des interactions dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$.[33] Le signal à environ 0 ppm est attribué aux borates qui ont pu se former lors du transfert du rotor de la boîte à gants vers le spectromètre installé dans un autre bâtiment. La sensibilité des fonctions BH_3 des adduits C_xAB à l'hydrolyse et aux molécules d'O_2 a déjà été décrite dans le protocole de synthèse de la section 2.2 du Chapitre 2 (voir la **Figure 1** de la section 2.2 du Chapitre 2). Il est donc très probable que les fonctions NH_2 et BH_3 des NAB réagissent de manière identique.

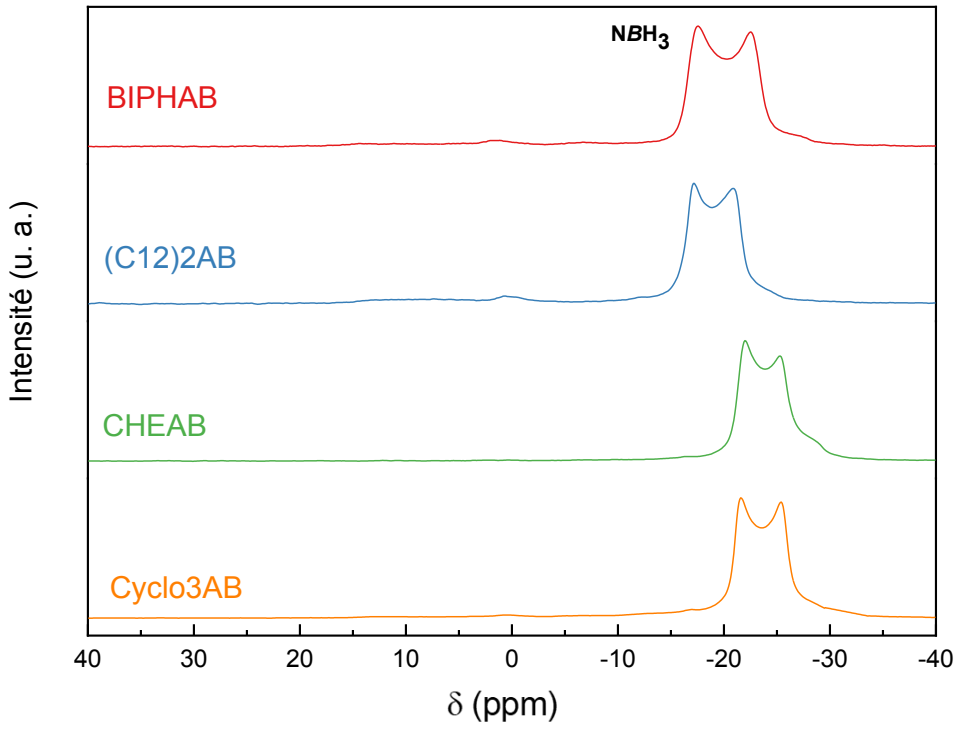


Figure 19 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des NAB

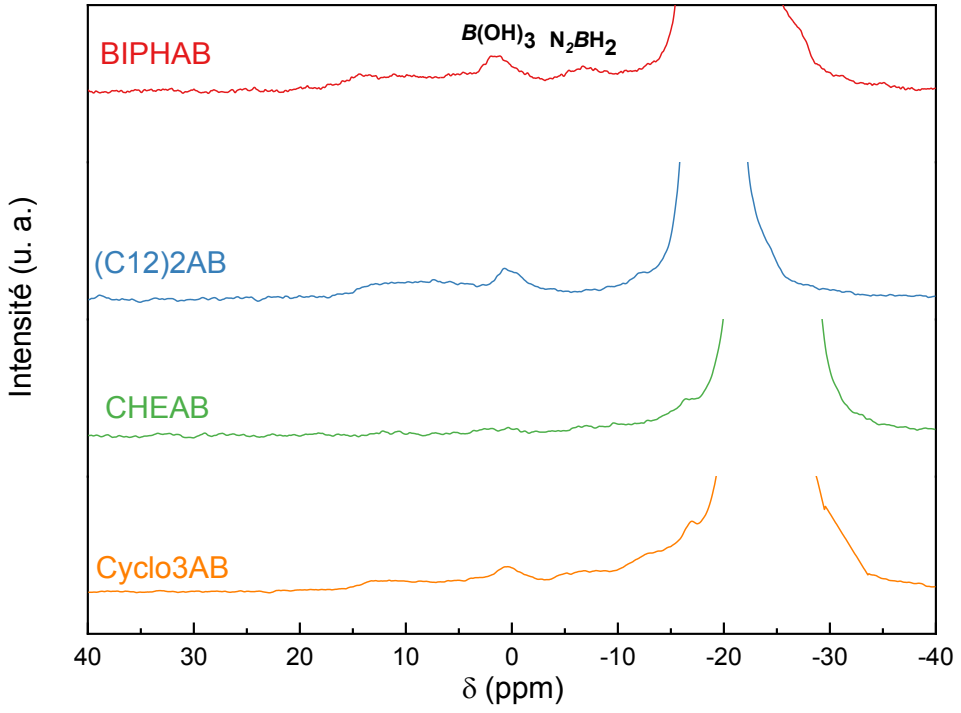
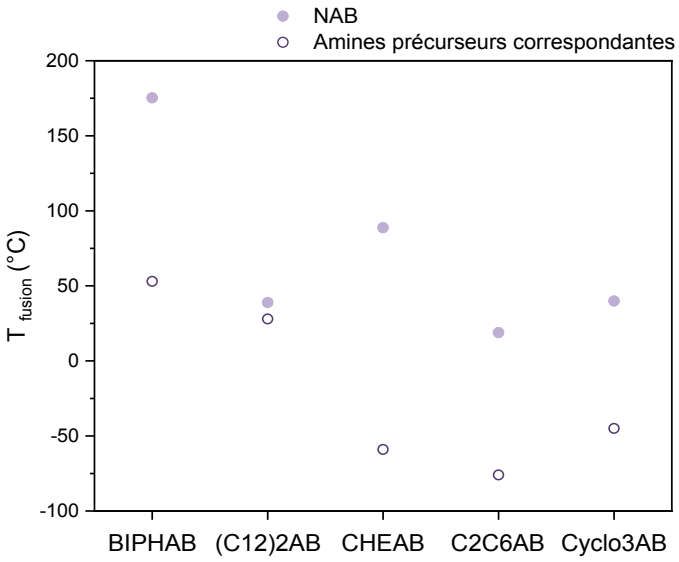


Figure 20 : Spectres RMN solide à l'angle magique du ^{11}B des NAB

3.4 Calorimétrie : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

Par analyse calorimétrique différentielle de balayage (ACD), la température de fusion de chaque NAB a été déterminée comme la température de début du signal endothermique. Toutes les courbes d'ACD des différents nouveaux adduits amine boranes sont compilées dans la **Figure 22**. Le BIPHAB fond à +175,3 °C, le (C12)2AB fond à +38,9 °C, le CHEAB fond à +88,8 °C, le C2C6AB fond à +18,9 °C et le Cyclo3AB fond à +39,9 °C. Ces données sont rapportées dans la **Figure 21**.



T fusion (°C)

	NAB	Précurseurs amines
BIPH	175	53
(C12)2	39	28
CHE	89	-59
C2C6	19	-76
Cyclo3	39	-45

Figure 21 : Comparaison des températures de fusion des NAB par rapport à leur précurseur amine

Les températures de fusion des NAB augmentent d'une façon plus ou moins conséquente en comparaison avec leur précurseurs amines respectifs. Nous notons une augmentation de la température de fusion par rapport à l'amine précurseur de +127 °C pour le BIPHAB, de +11 °C pour le (C12)2AB, de +148 °C pour le CHEAB, de +95 °C pour le C2C6AB et de +84 °C pour le Cyclo3AB. Ces différences, comprises entre +11 et +148 °C peuvent s'expliquer par l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 des NAB qui les stabilisent en température.[29] Un tel écart entre l'augmentation des températures de fusion pourrait également mettre en évidence un rôle plus ou moins important des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ dans l'arrangement des molécules permettant une meilleure stabilité en

température.

Les programmes de températures initiale et finale des différents cycles d'ACD sont compilés dans le **Tableau 2**. Le programme est adapté à chacun des NAB en fonction du groupement R des adduits afin que la fusion et la cristallisation soient visibles sans aller jusqu'à la dégradation des molécules. Pour les adduits BIPHAB, CHEAB, C2C6AB et Cyclo3AB (**Figure 22**), le chauffage est caractérisé par un événement (pic) endothermique associé à la fusion de chacun des NAB. Pour l'adduit (C12)2AB (**Figure 22**), pendant le chauffage, deux pics endothermiques apparaissent. Ceci est typique des n-alcanes.[34] Selon Sirota et Herhold,[35,36] les deux événements endothermiques observés peuvent être expliqués par la fusion des deux phases cristallines probablement différentes et typiques au (C12)2AB. L'absence de ces deux évènements pour les autres NAB, sauf dans le cas du (C12)2AB, se justifie par une cristallinité différente, avec une seule phase. Pour tous les autres adduits BIPHAB, CHEAB, C2C6AB et Cyclo3AB (**Figure 22**), le refroidissement est caractérisé par un pic exothermique associé à la cristallisation du produit.

Après le premier cycle d'ACD (un cycle comprend un chauffage et un refroidissement), un autre cycle de montée et descente en température a été appliqué sur chaque adduit. Les thermogrammes d'ACD à 2 cycles de montée et descente en température sont présentés dans la **Figure 23**. Pour les adduits (C12)2AB et C2C6AB, la courbe du second cycle est assez similaire à celle du premier cycle. La similitude se retrouve dans le nombre d'évènements, la valeur des températures de début du signal endothermique ou bien même la valeur des enthalpies de fusion et de cristallisation. Cette similitude confirme que le (C12)2AB cristallise bien en deux phases distinctes. Pour les adduits CHEAB et Cyclo3AB, nous notons deux différences principales entre les deux cycles. Premièrement, la température de début du signal endothermique de fusion est abaissée au second cycle. Pour le CHEAB, la température de fusion a diminué de +88,8 à +81,7 °C et pour le Cyclo3AB de +40,3 à -12,3 °C. Ceci est d'ailleurs concomitant avec une diminution de l'enthalpie de fusion de -21,1 à -17,8 $kJ.mol^{-1}$ pour le CHEAB et de -10,9 à -6 $kJ.mol^{-1}$ pour le Cyclo3AB.

L'absence ou la présence de différences notables entre les deux cycles d'ACD peut être

expliquée sur la base des résultats des analyses thermogravimétriques couplées à des analyses par micro-chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (ATG/µGC-MS). Les NAB ne sont pas stables en température. Selon les résultats µGC-MS, ils commencent à libérer de l'hydrogène H_2 aux environ de 40 °C pour le C2C6AB et Cyclo3AB et vers 70 °C pour le (C12)2AB et CHEAB. Par conséquent, il est raisonnable d'affirmer que pour les NAB, le deuxième cycle a été appliqué sur un produit légèrement déshydrogéné, ce qui a entraîné les différences présentées ci-dessus. Les résultats restent néanmoins cohérents car l'altération des NAB bien que significative reste faible. Pour rappel, le deuxième cycle de montée et de descente en température a été appliqué sur le même échantillon à la suite du premier cycle (la masse n'ayant pas été modifiée après le premier cycle).

La **Figure 23** ne présente pas les 2 cycles d'ACD du BIPHAB. En effet, la température de début du signal endothermique de fusion (+175,3 °C) se trouve bien au-delà de la température de début de dégradation du BIPHAB. Une libération d'H_2 est observée à 65 °C par ATG/µGC-MS, or la température finale du cycle ACD est fixée à 200 °C. C'est pour cette raison que nous avons décidé de ne pas présenter ce thermogramme dans cette section, les molécules ayant été trop dégradées lors du deuxième cycle d'ACD.

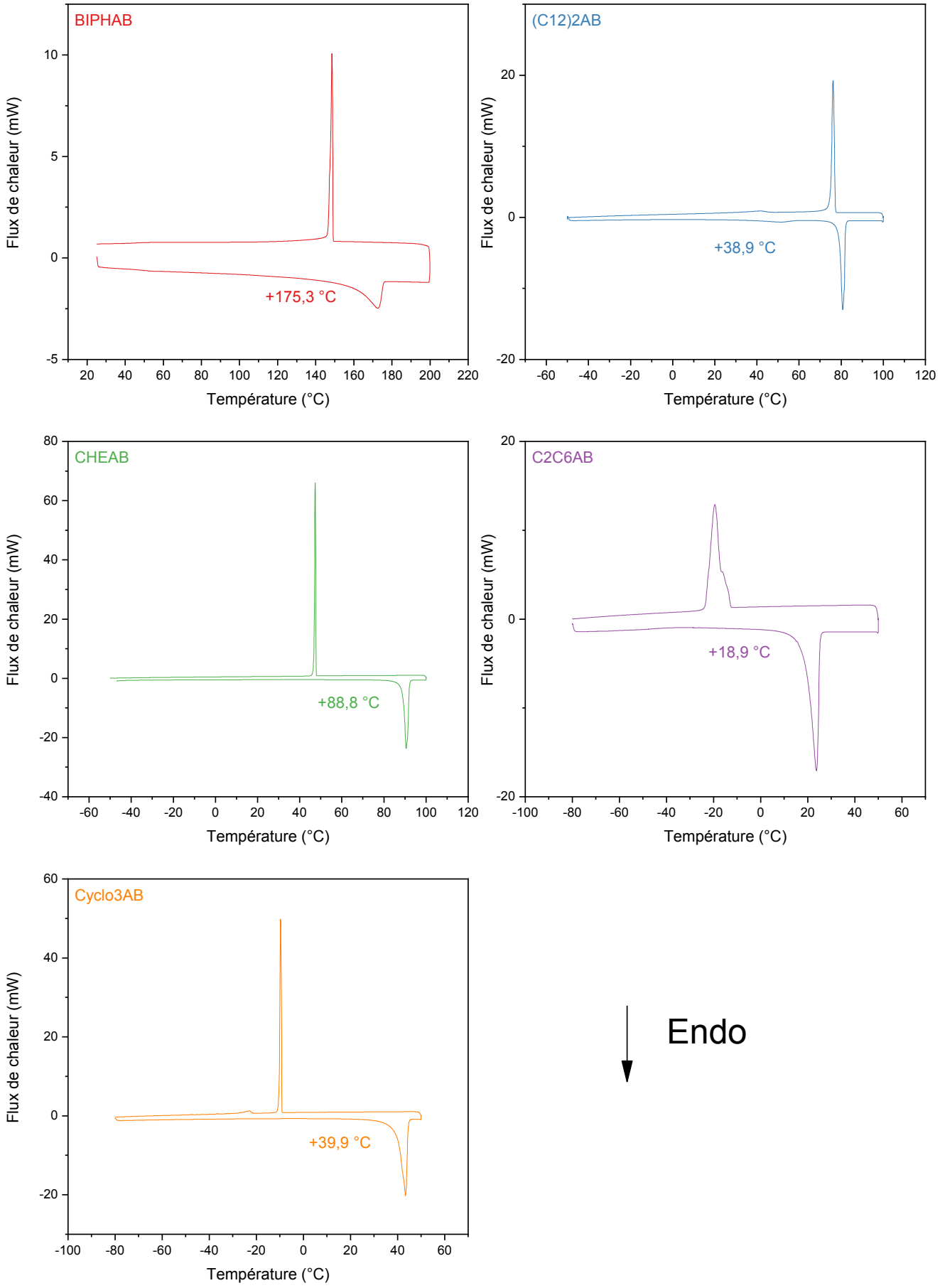


Figure 22 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des NAB (1 cycle)

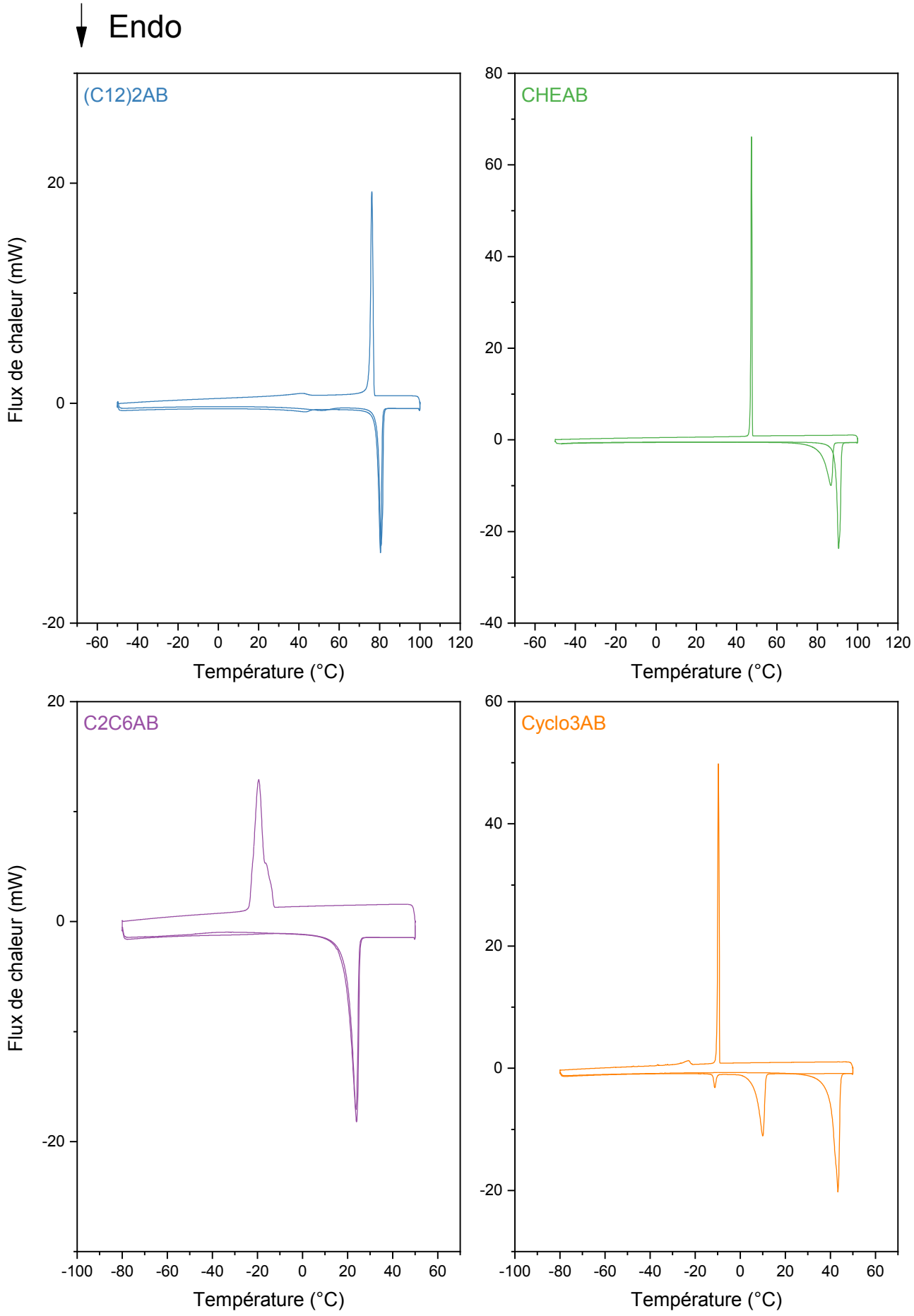


Figure 23 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des NAB (2 cycles)

3.5 Analyses thermogravimétriques

Les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des adduits BIPHAB, (C12)2AB, CHEAB, C2C6AB et Cyclo3AB sont présentés dans les **Figure 24** à **Figure 34**. Ces courbes ATG sont toutes accompagnées d'un suivi de l'évolution de H_2 suite à la décomposition des NAB correspondants. Avec l'augmentation de la température, les NAB libèrent du dihydrogène en plusieurs étapes. D'après ces résultats, il est important de noter que la libération initiale de H_2 (un à deux évènements en fonction des NAB) a lieu avant 250 °C. Dans cette gamme de température, la déshydrogénation est identique pour chacun des NAB. Cependant avant 250 °C, la déshydrogénation ne se fait pas toujours en deux étapes, contrairement à l'amine borane NH_3BH_3 et comme présenté précédemment pour les C_xAB avant 250 °C.[31,37] C2C6AB et Cyclo3AB, au contraire, déshydrogènent en deux étapes tout comme l'ammonia borane et les C_xAB avant 250 °C.[31,37] Exceptés C2C6AB et Cyclo3AB, les différentes étapes de déshydrogénation des NAB ont lieu simultanément. Un déhydrocouplage des groupes NH_2BH_3 a déjà été observé pour l'ammonia borane, notamment lorsque ces liaisons N-H ou B-H sont perturbés par différents environnements tels qu'un confinement dans une matrice à l'échelle nanométrique,[38] une solubilisation[39] ou bien une modification moléculaire.[40]

Les masses relatives de l'hydrogène sont faibles en comparaison du composé (8,2 %m en H pour le (C12)2AB; 14,2 %m en H pour CHEAB, ; 13,9 %m en H pour C2C6AB), et elles n'expliquent pas à elles seules la perte de masse comprise entre 250 et 600 °C, de 89, 79 et 73 % respectivement. Concernant le BIPHAB (7,6 % en H), entre 250 et 1000 °C il y a une perte de masse de 43 %. Le cas du Cyclo3AB est un peu particulier car la molécule a une faible masse moléculaire. La masse des hydrogènes représentent 13,9 % de la masse totale et pourtant une perte de masse de 68 % a lieu entre 25 et 150 °C. Cette importante perte en masse met en évidence d'autres décompositions. La mise en évidence d'autres gaz émis a été faite en couplant l'ATG aux µGC-MS et GC-MS. Ces analyses en couplage nous ont permis de mieux étudier la décomposition thermique de ces adduits. Nous les avons classés en deux phénomènes distincts, la déshydrogénation et la dégradation des fonctions R concernés.

Ces décompositions thermiques obtenues grâce aux couplages ATG/µGC-MS et ATG/Interface de stockage/GC-MS correspondent à la fragmentation de la partie carbonée (fonctions R) des adduits. Dépendant de cette partie carbonée, l'adduit vient se fragmenter et il est possible d'observer dans les gaz libérés l'intégralité des fonctions carbonés présentes dans les NAB. La plupart des NAB étant légers, à l'exception du (C12)2AB, les résultats µGC-MS rapportés nous ont permis de démontrer la présence de la totalité des gaz libérés pour chacun des NAB.

Concernant le BIPHAB, la molécule se fragmente principalement à la liaison C-C entre les deux groupements phényles, laissant apparaître du benzène tout au long de la décomposition thermique. Un comportement similaire a été observé par Wolfe et coll. qui ont étudié la décomposition thermique d'un polymère para-aromatique (fait de monomère de 2,6-Benzobisoxazole).[41] Des traces de toluène et de biphényle peuvent également être observées mais en faibles quantités et à plus haute température (autour de 600 °C). La fin de la décomposition a lieu vers 700 °C et les gaz émis autour de cette température sont similaires à la décomposition d'hydrocarbures.[41]

Le CHEAB, se dégrade avec l'apparition d'alcanes et d'alcènes cycliques et non cycliques. La décomposition s'effectue majoritairement autour de certaines liaisons. Ceci peut-être expliqué par l'effet inductif des fonctions présentes sur les molécules de C5 à C6, avec parfois des méthyles et éthyles accrochés aux cyclo-alcanes et cyclo-alcènes C5 et C6.[42] La fonction cyclique C_6H_{11} du CHEAB, stabilisée par cet effet inductif, va favoriser la rupture au carbone asymétrique à la liaison C-N. Nous observons donc un dégagement d'ammoniac NH_3.

Le C2C6AB est similaire aux C_xAB, il se dégrade en libérant des hydrocarbures saturés et non insaturés de C1 à C7.[43–45]

Le Cyclo3AB se décompose d'une manière différente. La liaison N-B est rompue dès 100 °C et du cyclopropylamine est libéré jusqu'à la fin de la décomposition.

Pour le (C12)2AB, ayant des chaines plus longues (>8 CH_2), nous avons dû utiliser le couplage ATG/GC-MS. Comme déjà observé pour les alcanes,[43–45] de nombreux de produits de craquage ont été détectés au-dessus de 250 °C. Par exemple les hydrocarbures saturés et insaturés de C4 à C12 (**Figures 34**). A noter que l'apparition de ces alcanes et alcènes en fonction de la température se fait proportionnellement à la longueur des chaines : les alcanes et alcènes ayant les plus grandes masses molaires apparaissent en premier et sont suivis d'alcanes et d'alcènes plus légers.[43–45] Dans cette molécule (C12)2AB, tout comme pour les C_xAB, l'effet inductif induit une polarité dirigée vers les groupements NH_2BH_3 et explique l'apparition de ces gaz de décomposition qui sont émis jusqu'à la température maximale de décomposition (voir explication dans la section 3.5 du Chapitre 2). Une illustration du comportement de l'apparition des gaz de décomposition issus de l'ATG du (C12)2AB est donnée à la **Figure 27**. Une liste exhaustive de tous les gaz de décomposition a été dressée en **Figure 34**.

Comme nous avons pu le démontrer, les analyses thermogravimétriques, apportent des informations importantes sur la stabilité des adduits.[29] Les hydrogènes des fonctions NH_2BH_3 ont clairement été identifiés dès la première perte de masse. Les NAB se comportent comme l'ammonia borane NH_3BH_3.[37] Les analyses thermogravimétriques ont finalement confirmé que les hydrogènes intervenant dans les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ jouent un rôle important dans la stabilité thermiques de ces molécules.[46]

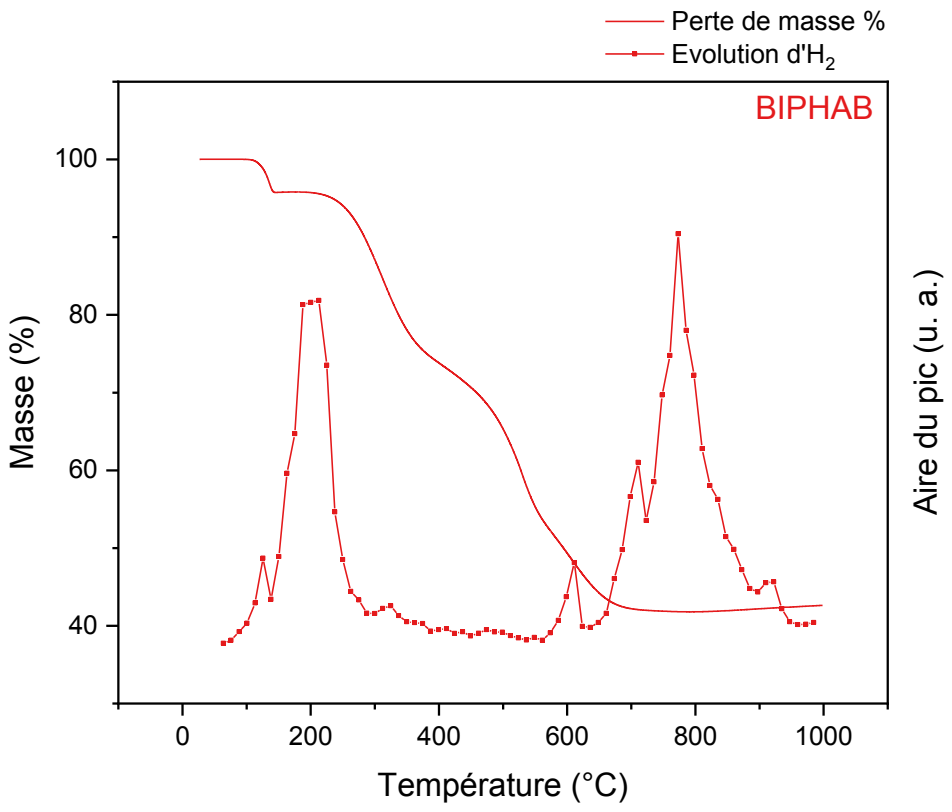


Figure 24 : Analyse ATG/µGC-MS du BIPHAB de 25 à 1000 °C (5 °C.min^{-1}), m_{BIPHAB}=20,01 mg

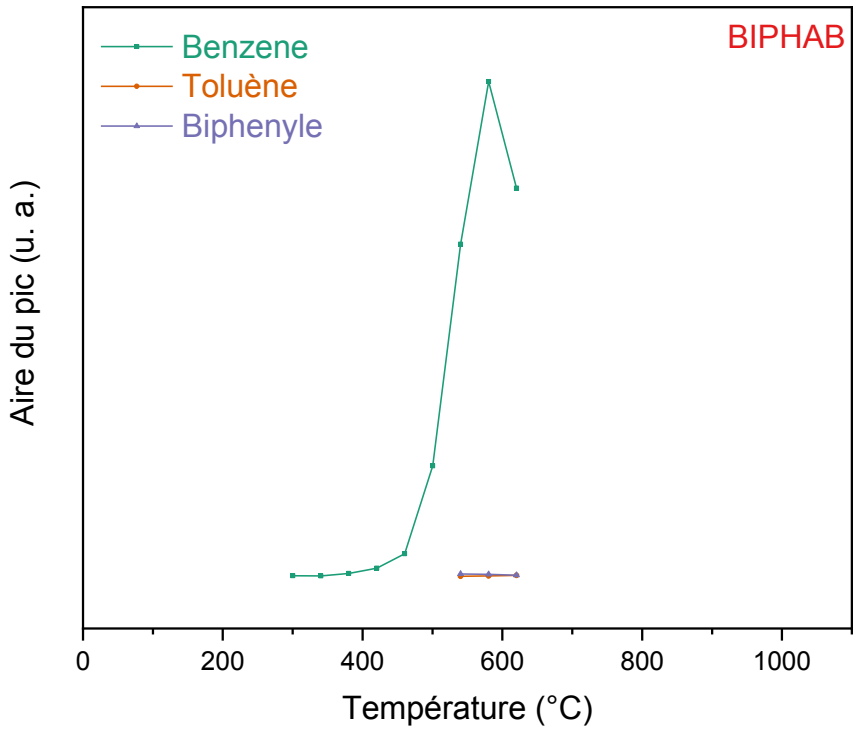


Figure 25 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du BIPHAB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

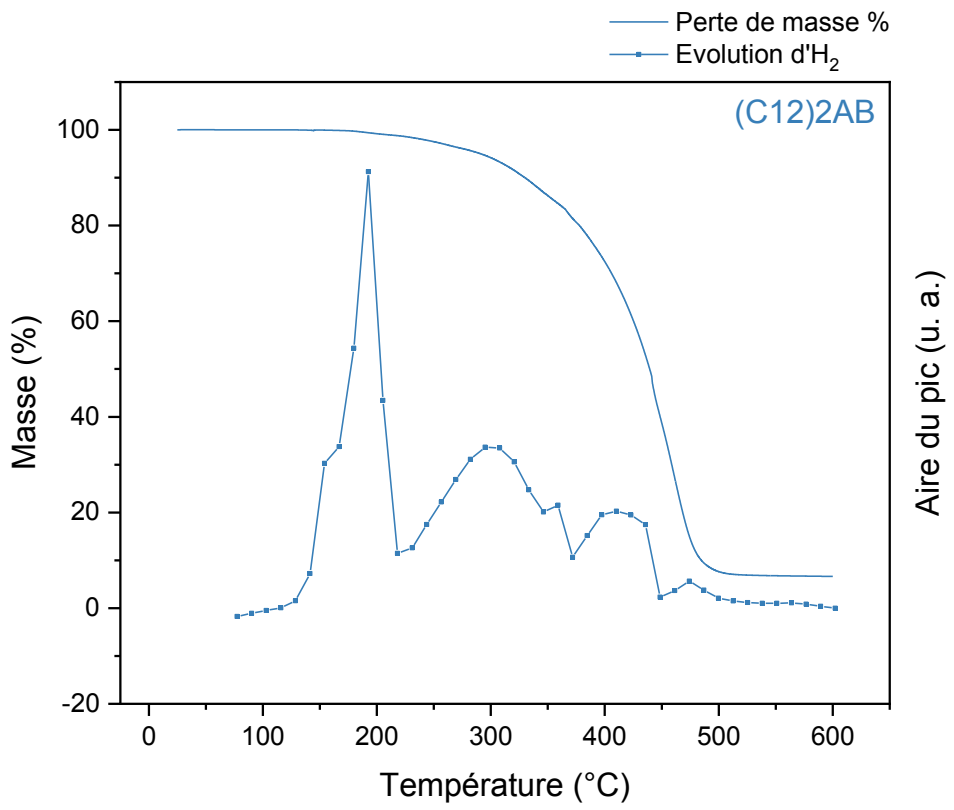


Figure 26 : Analyse ATG/µGC-MS du (C12)2AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), $m_{(C12)2AB}$=16,86 mg

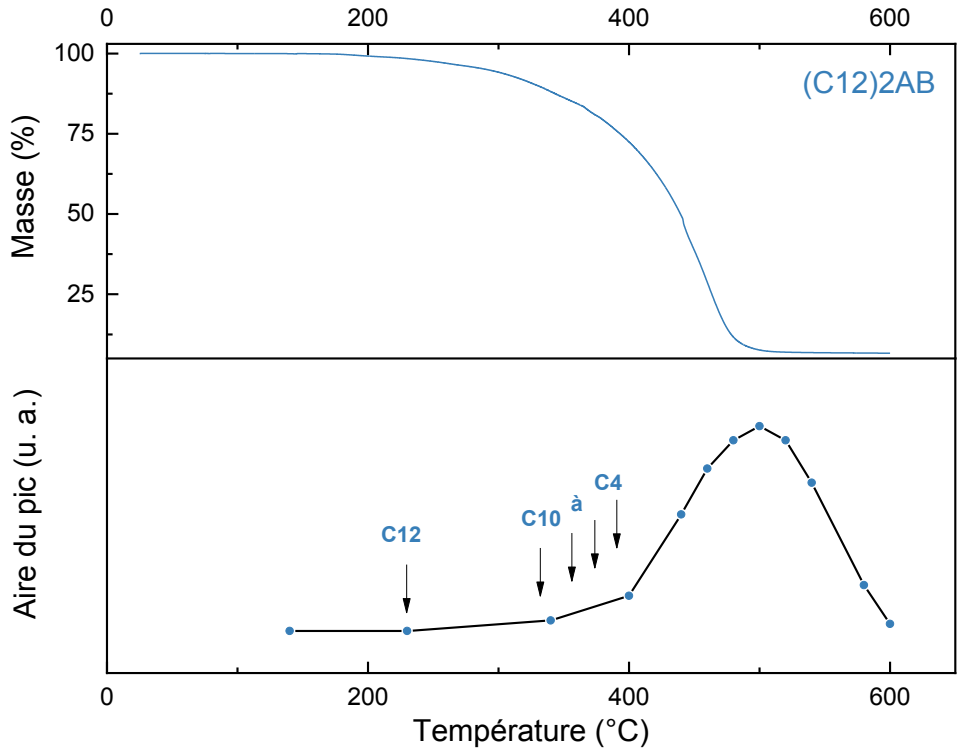


Figure 27 : Thermogramme ATG du (C12)2AB (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température

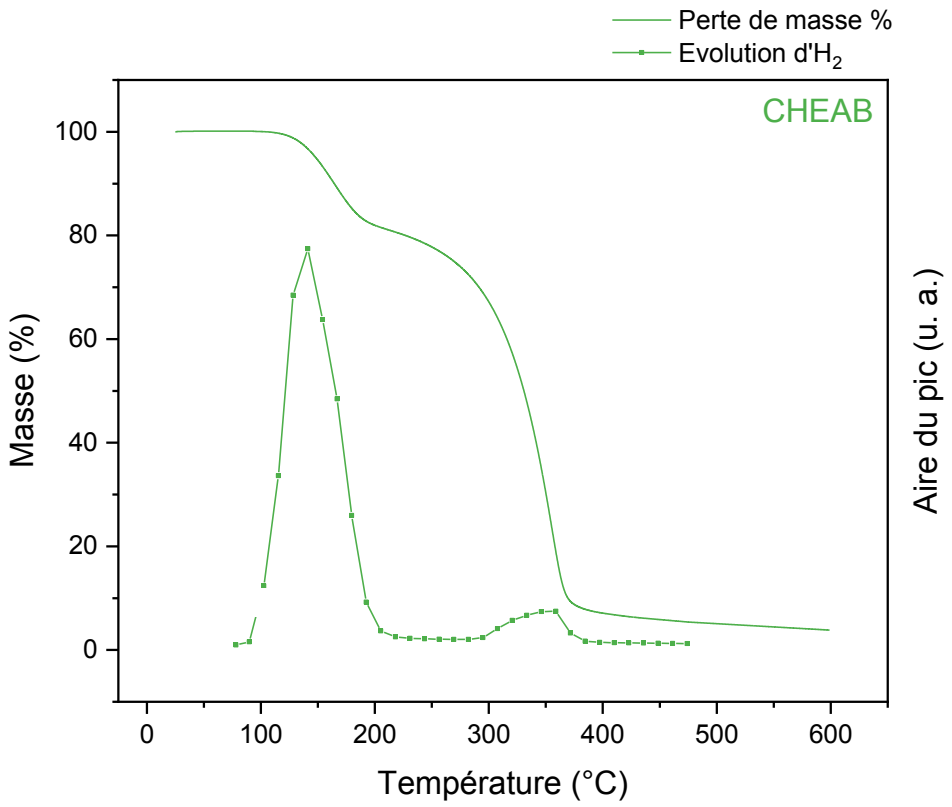


Figure 28 : Analyse ATG/µGC-MS du CHEAB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{CHEAB}=12,36 mg

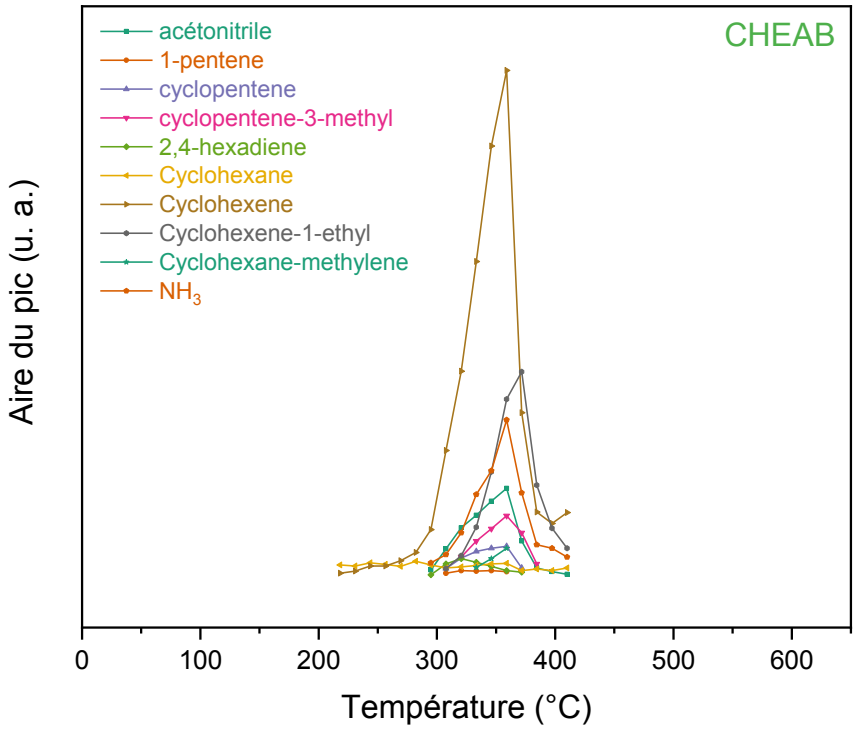


Figure 29 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du CHEAB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

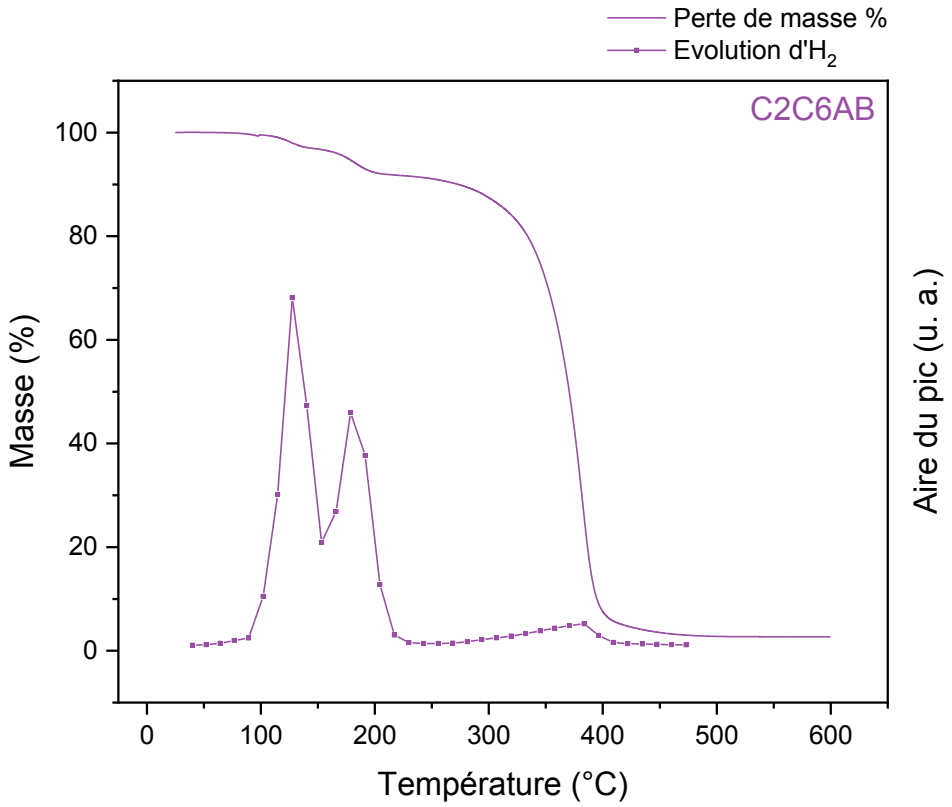


Figure 30 : Analyse ATG/µGC-MS du C2C6AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C2C6AB}=25,31 mg

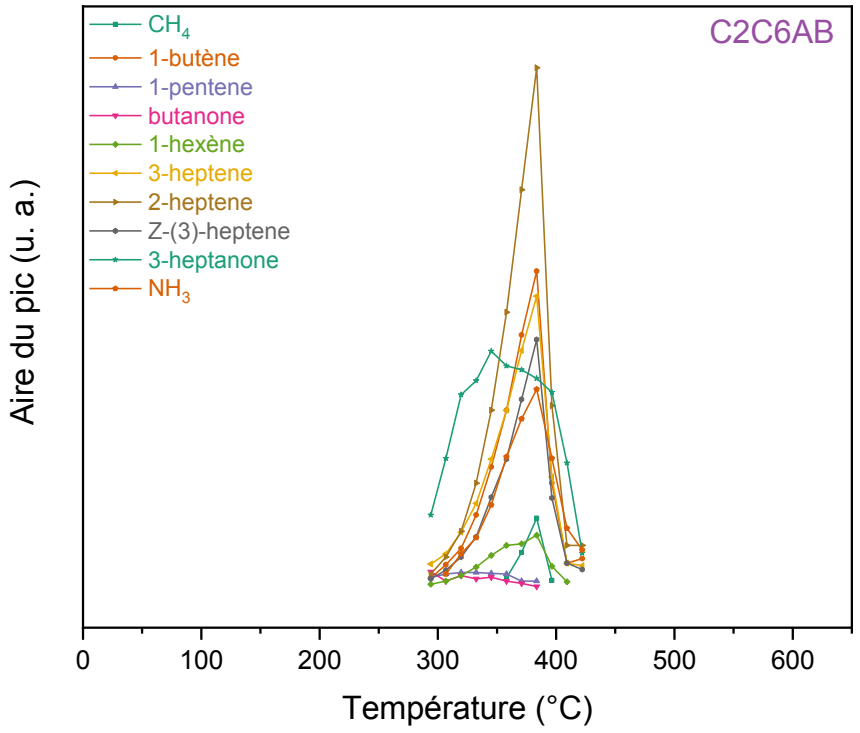


Figure 31 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du C2C6AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

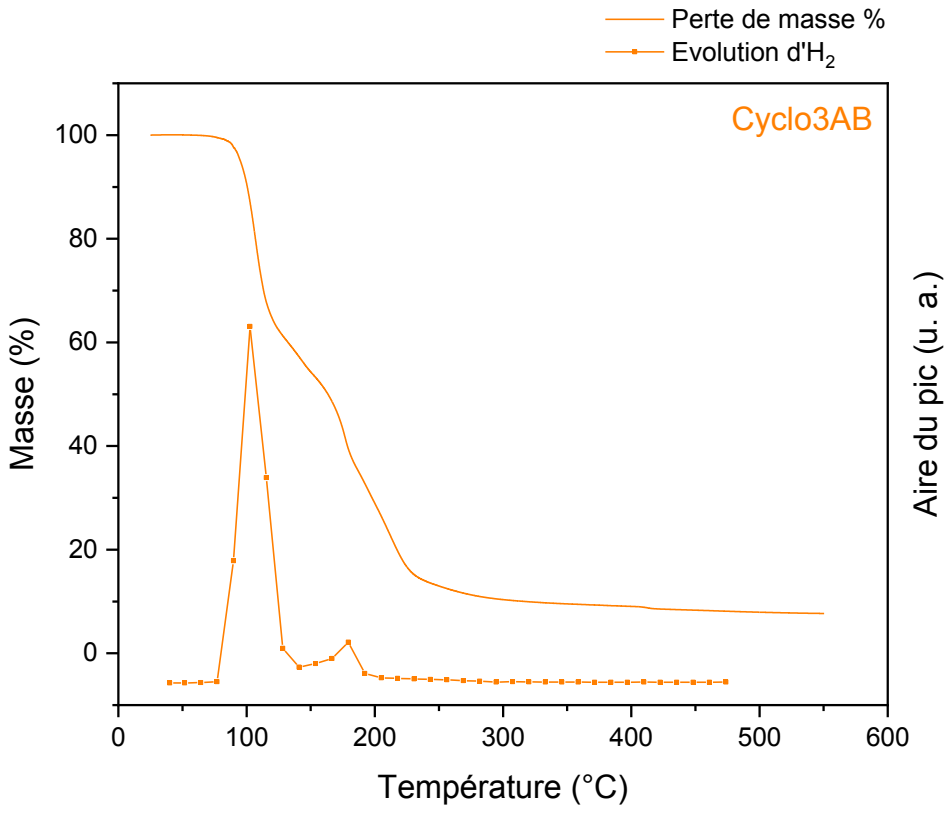


Figure 32 : Analyse ATG/µGC-MS du Cyclo3AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), $m_{Cyclo3AB}$=16,42 mg

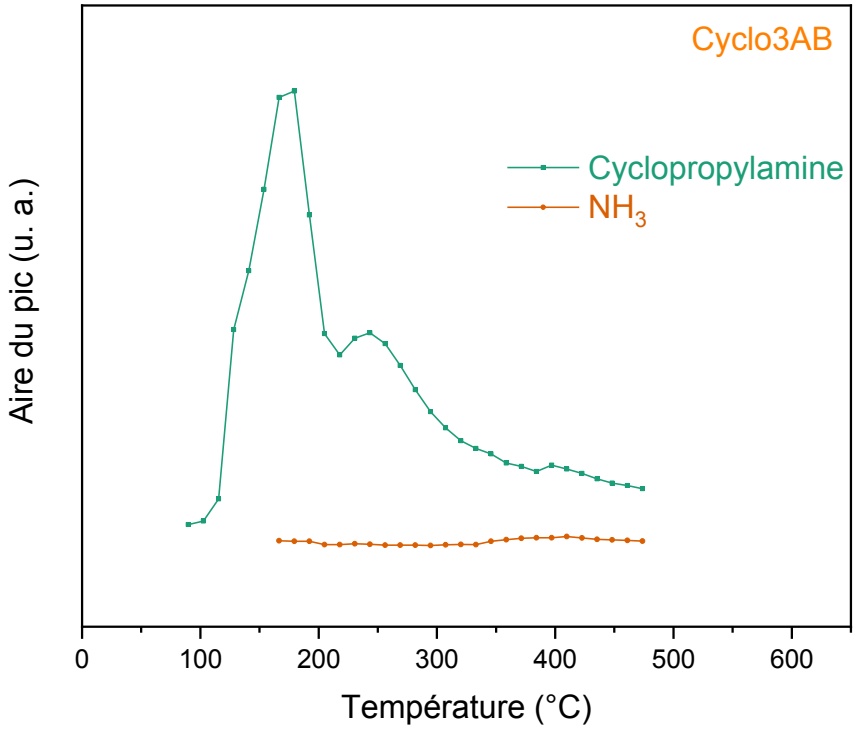


Figure 33 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du Cyclo3AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

1-butène	Nonane
butane	2-Nonene
1-pentene	cis-2-Nonene
pentane	1-Decene
2-Methyl-1-butene	Decane
1-Hexene	2-Decene, (E)-
n-Hexane	1-Undecene
2-Hexene, (Z)-	3-Undecene, (Z)-
2-Hexene	Undecane
1,4-Hexadiene	5-Undecene
Benzene	4-Undecene, (E)-
1-Heptene	1-Dodecene
Heptane	Dodecane
2-Heptene, (E)-	2-Dodecene, (Z)-
2-Heptene	1-Tridecene
Toluene	Tridecane
1-Octene	2-Tridecene, (Z)-
Octane	1-Tetradecene
2-Octene, (E)-	3-Tetradecene, (Z)-
2-Octene, (Z)-	2-Tetradecene, (E)-
1-Nonene	Dodecanenitrile
2-Nonene, (E)-	N-Dodecylmethylamine

Figure 34 : Liste des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) issus du (C12)2AB identifiés par GC-MS

3.6 Cristallographie : Analyse par diffraction des rayons X

L'échantillon (C12)2AB est un solide cristallin comme le montre le diffractogramme présenté sur la **Figure 35** et a permis de déterminer le système cristallin, les paramètres de mailles et un groupe d'espace plausible ($P2_1$ (No. 4)). Cependant, ce solide présente une cristallinité insuffisante pour réaliser sa détermination structurale et affiner le modèle par la méthode Rietveld. Seul un affinement des paramètres de maille par la méthode LeBail a pu être réalisé. Les paramètres obtenus sont résumés dans le **Tableau 4**. Afin de déterminer le modèle structural de ce composé, de nouvelles synthèses ont été réalisées dans le but d'améliorer la cristallinité de ce solide et d'obtenir des monocristaux mais aucune n'a donné de résultats satisfaisants.

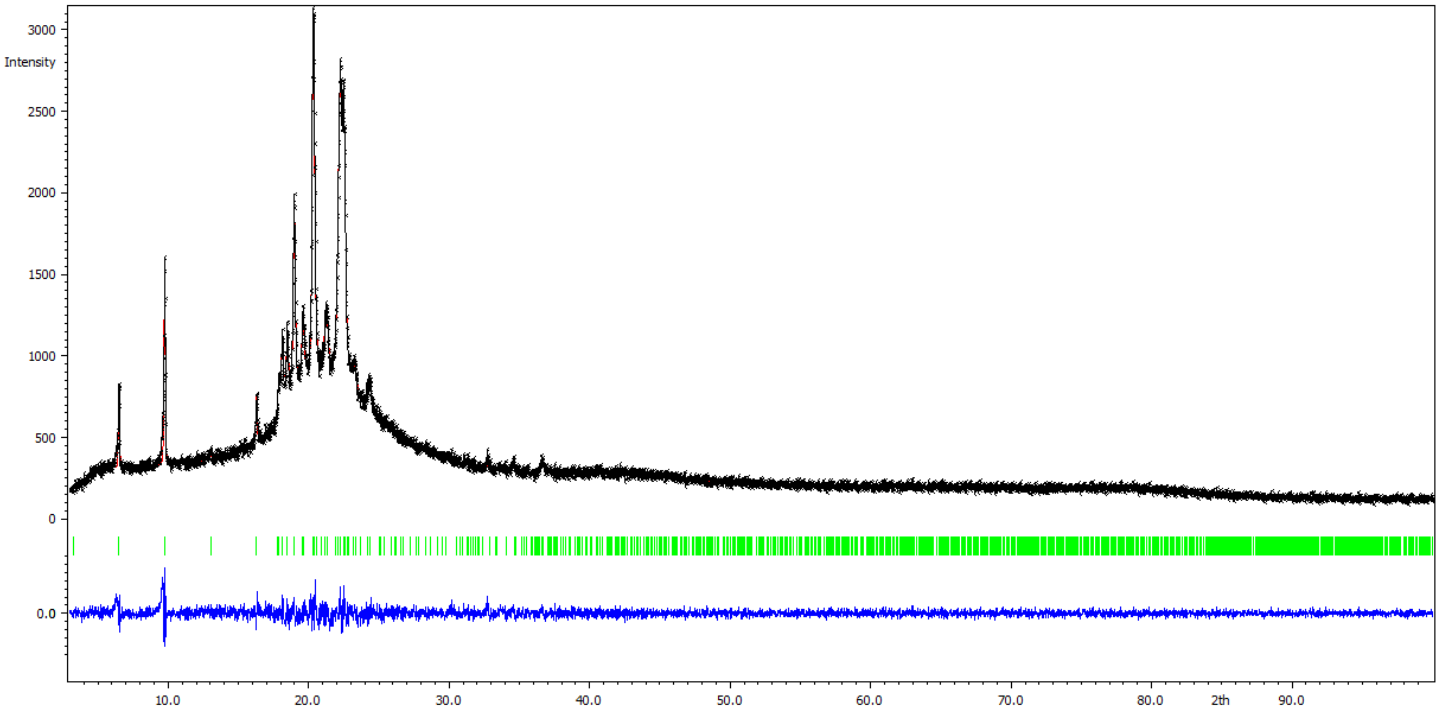


Figure 35 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement LeBail du (C12)2AB. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

L'échantillon BIPHAB montre une bonne cristallinité. Le diffractogramme est présenté en **Figure 36**. Il cristallise dans le système monoclinique ($P2_{1/c}$ (No. 14)). Les données cristallines et les résultats de l'affinement sont présentées dans le **Tableau 4**. Les modèles structuraux obtenus (**Figure 37**) montrent que les molécules BIPHAB sont alignées selon l'axe *a*. Les molécules sont parallèles entre elles selon l'axe *c* et sont assemblées en quinconces dans le plan *bc*. Dans le plan *ac*, elles sont alignés selon l'axe *b* dans une configuration tête à tête. Dans ce plan, les molécules sont dans une configuration dimérique NH_2BH_3 antiparallèle telle que le NH_2 d'un $C_6H_5C_6H_4$-NH_2BH_3 fait face au BH_3 d'un autre $C_6H_5C_6H_4NH_2BH_3$. La longueur de la liaison B-N pour la molécule BIPHAB est de 1,56 Å. Cette longueur est cohérente avec celle rapportée pour les phases basse température (orthorhombique, g.e. $Pmn2_1$) et haute température (tétragonale, g.e. I4mm) de l'ammonia borane avec 1,58 ± 0,02 Å. [21,47,48]

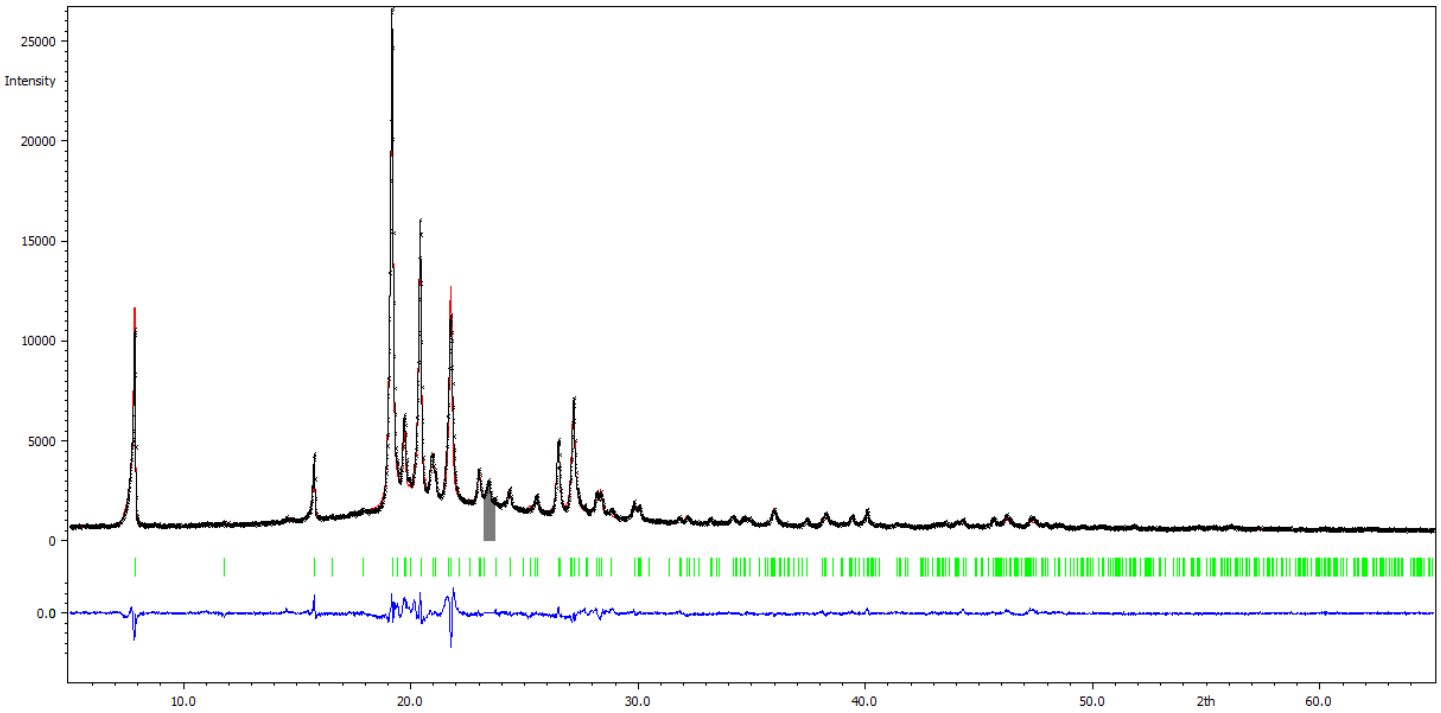


Figure 36 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld du BIPHAB. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

Tableau 4 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour le BIPHAB après l'affinement des diffractogrammes DRX, à gauche obtenu par affinement Rietveld (Pour le BIPHAB) et à droite par affinement LeBail (Pour le (C12)2AB

	BIPHAB	(C12)2AB
Formule	$B_1N_1C_{12}H_{14}$	
Groupe d'espace	$P2_{1/c}$	$P2_1$
Z	4	
***a* (Å)**	22,563(2)	5,260081(7)
***b* (Å)**	5,5169(3)	54,23203(7)
***c* (Å)**	8,5058(5)	4,62126(7)
β (°)	94,745(6)	109,1661(5)
Volume (Å^3)	1055,15(12)	
$M_{molaire}$ (g.mol^{-1})	183,1	
Densité calculée	1,1524	
GoF	2,34	1,21
Rp (%)	5	3,37
wRp (%)	6,61	4,53
Robs (%)	7,69	
wR(obs) (%)	7,56	
R(all) (%)	8,53	
wR(all) (%)	7,68	

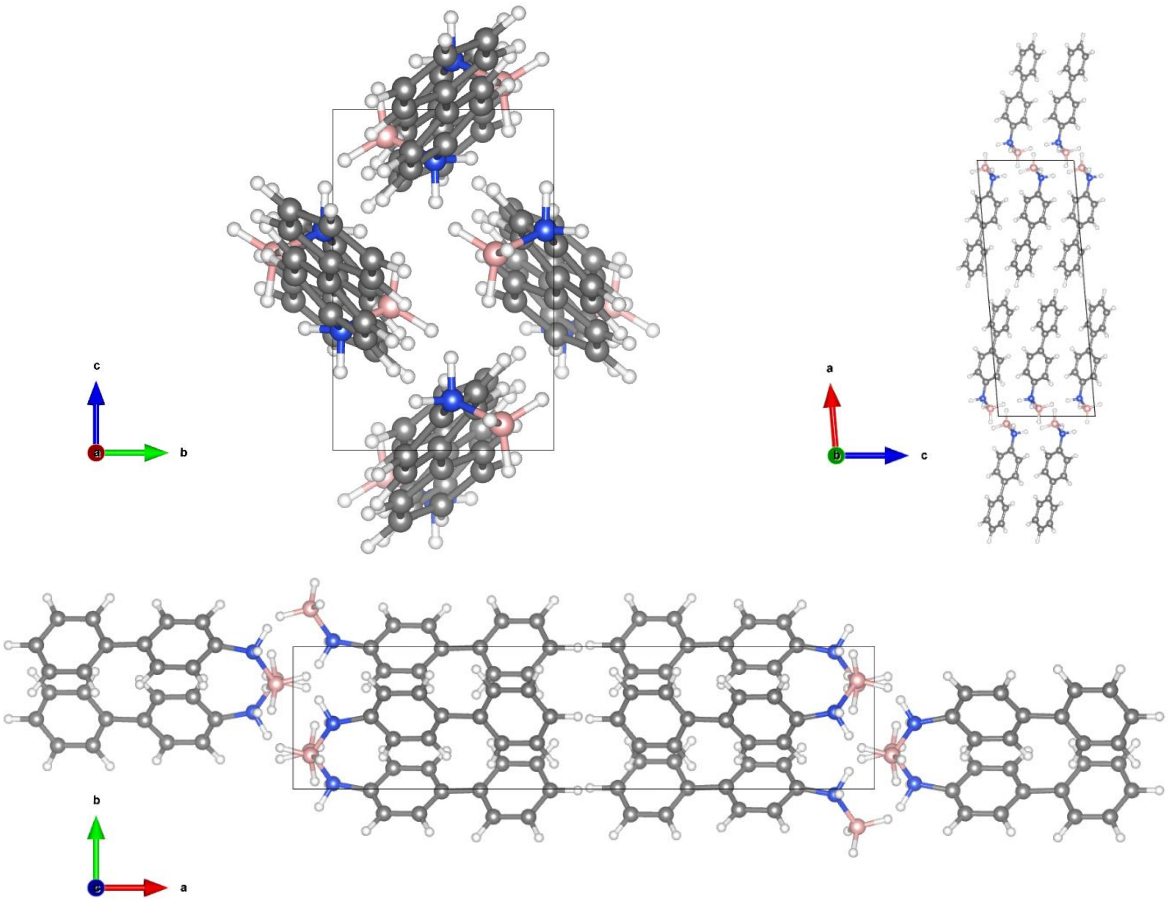


Figure 37 : Structure cristalline du BIPHAB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

Une partie du cristal de l'adduit CHEAB a été analysée par diffraction des rayons X. Les données cristallines et les résultats de l'affinement sont présentés dans le **Tableau 5**. Le système cristallin est orthorhombique et le groupe d'espace est $P2_12_12_1$ (No. 19). Le modèle structural est présenté sur la **Figure 38**. Le modèle structural obtenu (**Figure 38**) montre que l'axe des molécules CHEAB est aligné selon l'axe *c* et forment des empilements tête à tête par paire selon l'axe *c* du plan *ba*. Dans ce plan *ba*, les molécules s'alignent également en tête-bêche suivant l'axe *c*. Dans les plans *bc* et *ac,* les molécules sont dans une configuration dimérique NH_2BH_3 antiparallèle telle que le NH_2 d'un $C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2BH_3$ fait face au BH_3 d'un autre $C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2BH_3$. Les liaisons B-N s'alignent sur l'axe *c* avec un écart de 2 ° par rapport à l'axe *c*. la longueur de la liaison B-N pour la molécule CHEAB est de 1,60 Å. Cette longueur est cohérente avec celle rapportée pour les phases basse température (orthorhombique, g.e. $Pmn2_1$) et haute température (tétragonale, g.e. *I4mm*) de l'ammonia borane avec 1,58 ± 0,02 Å. [21,47,48]

Tableau 5 : Groupe d'espace, nombre d'unités asymétriques Z, paramètre de maille (a, b, c, β) et volume de la maille pour le CHEAB après l'affinement de la structure

CHEAB

Formule	$B_1N_1C_8H_{20}$	**Densité calculée**	0,96
Groupe d'espace	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	**Coefficient d'absorption (mm^{-1})**	0,388
Z	4	**F(000)**	320
***a* (Å)**	5.7302(2)	**GoF**	1,08
***b* (Å)**	11,3236(5)	**Rp (%)**	4,47
***c* (Å)**	15,0398(6)	**Rp(all) (%)**	4,55
Volume ($Å^3$)	975,88(7)		
$M_{molaire}$ ($g.mol^{-1}$)	141,1		

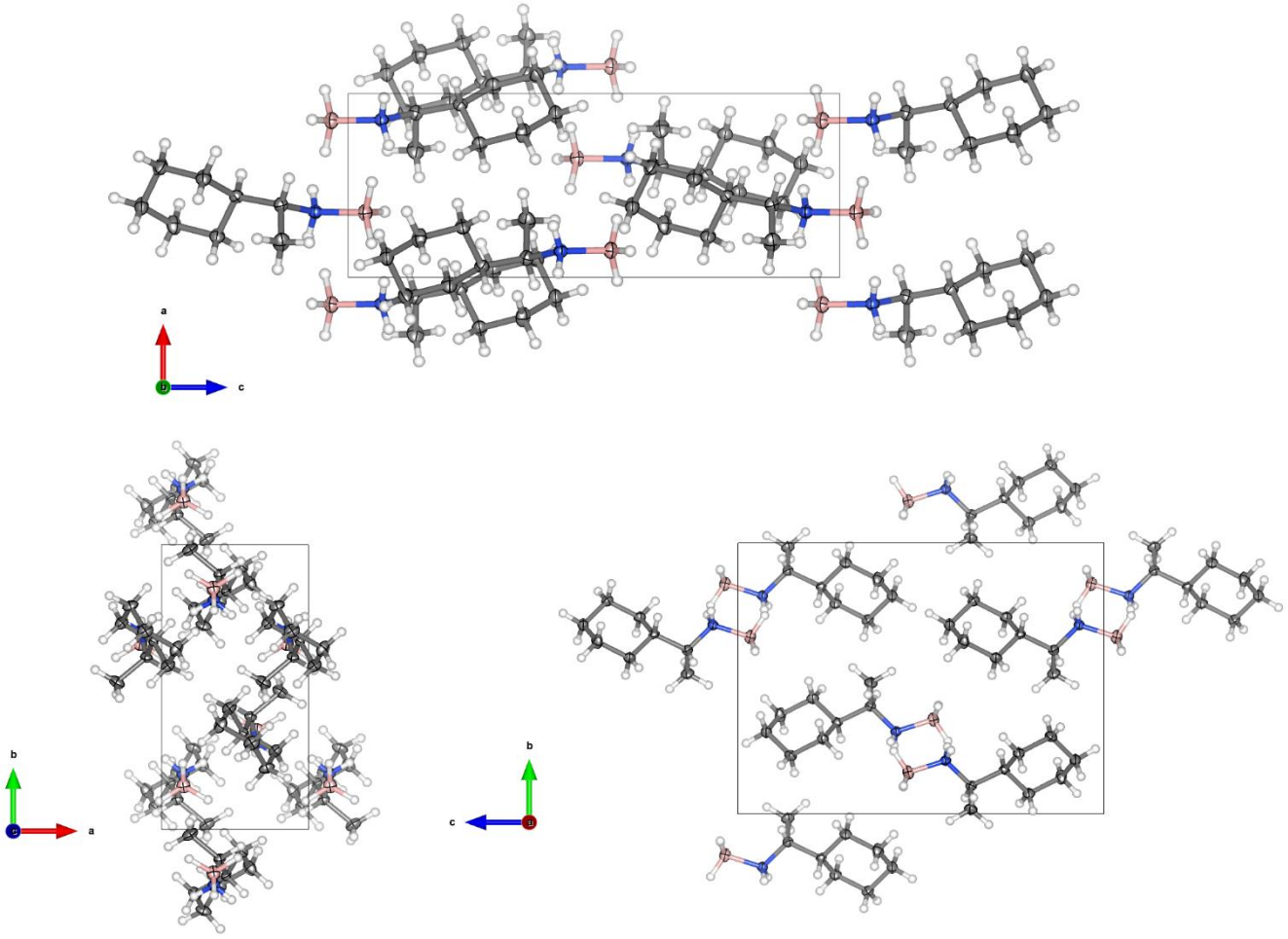


Figure 38 : Structure cristalline du CHEAB ; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

4 Conclusion

Les nouveaux adduits amine boranes BIPHAB, (C12)2AB, CHEA, C2C6AB et Cyclo3AB synthétisés, caractérisés et présentés dans ce chapitre, tout comme les C_xAB, sont des molécules originales qui peuvent offrir les mêmes opportunités en chimie, dues aux liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$. Des applications peuvent être envisagées dans la chimie supramoléculaire, dans l'ingénierie de cristal ou encore dans la production de matériaux hypergoliques.[49,16] Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser ces nouveaux adduits amine borane en une étape, par une réaction acide-base de Lewis entre un complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$ et les précurseurs amines correspondants.

Les analyses infrarouges par transformée de Fourrier et les analyses par spectroscopie Raman ont permis de confirmer leur élaboration en une étape et de manière quasi-quantitative. Ces analyses IRTF et spectroscopie Raman font également état d'une particularité pour chacun des NAB, à savoir une modification de la force de liaison de la liaison N-H visible par un décalage des pics vers le rouge après la fonctionnalisation par le borane BH_3. Ceci est caractéristique de la présence des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$.[27]

Les analyses RMN liquide du ^1H et ^{11}B nous ont permis de confirmer la synthèse de nos adduits et de vérifier leur pureté. L'analyse RMN liquide du ^1H en solution permet l'identification des fonctions présentes (CH_3, CH_2, NH_2 et BH_3), mais également d'identifier et de quantifier les impuretés éventuelles. Chacune des molécules a été synthétisée avec une pureté supérieure à 91 %. Les analyses RMN liquide du ^{11}B en solution et les analyses RMN solide à l'angle magique du ^{11}B, ont démontré un environnement chimique du bore tel que N***B*** H_3.[30–32]

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont permis l'obtention des informations importantes sur la stabilité de nos molécules. En comparant la valeur des températures de fusion des NAB, avec celles des précurseurs amines, nous avons observé une augmentation de +11 °C à +148 °C. Ceci indique une meilleure stabilité thermique pour chacun des NAB par rapport à leur précurseur amine. C'est l'effet des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les

têtes NH_2BH_3 des NAB.

Les analyses thermogravimétriques couplées à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse, effectuées en lien étroit avec les analyses calorimétriques à balayage, nous ont permis d'identifier un comportement de dégradation particulier lors de la thermolyse. Les NAB perdent tous, en premier lieu et par déhydrocouplage, de l'hydrogène moléculaire H_2 provenant de la recombinaison des hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2. Ce comportement est typique de l'ammonia borane NH_3BH_3. Nous avons aussi montré que la déshydrogénation de certains NAB (BIPHAB, (C12)2AB et CHEAB) est particulière car elle a lieu en une seule étape (au lieu de deux avec l'ammonia borane).

Les analyses structurales confirment la présence de liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 du BIPHAB et du CHEAB. Les molécules de BIPHAB et de CHEAB sont positionnées en tête-bêche, c'est-à-dire qu'elles sont dans une configuration dimérique NH_2BH_3 antiparallèle telle que le NH_2 d'un R-NH_2BH_3 fait face au BH_3 d'un autre R-NH_2BH_3.

Tout comme les adduits alkylamine boranes, l'objectif est d'utiliser ces molécules NAB pour de futures applications de nanostructuration de l'ammonia borane grâce à l'existence de ces liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les adduits et l'ammonia borane.

5 Références

(1) Burnham, B. S. Synthesis and Pharmacological Activities of Amine-Boranes. *Curr. Med. Chem.* 2005, *12* (17), 1995–2010. https://doi.org/10.2174/0929867054546573

(2) De Albuquerque Pinheiro, C. A.; Roiland, C.; Jehan, P.; Alcaraz, G. Solventless and Metal-Free Synthesis of High-Molecular-Mass Polyaminoboranes from Diisopropylaminoborane and Primary Amines. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2018, *57* (6), 1519–1522. https://doi.org/10.1002/anie.201710293

(3) Anke, F.; Han, D.; Klahn, M.; Spannenberg, A.; Beweries, T. Formation of High-Molecular Weight Polyaminoborane by Fe Hydride Catalysed Dehydrocoupling of Methylamine Borane. *Dalton Trans* 2017, *46* (21), 6843–6847. https://doi.org/10.1039/C7DT01487B

(4) Helten, H.; Robertson, A. P. M.; Staubitz, A.; Vance, J. R.; Haddow, M. F.; Manners, I. "Spontaneous" Ambient Temperature Dehydrocoupling of Aromatic Amine–Boranes. *Chem. – Eur. J.* 2012, *18* (15), 4665–4680. https://doi.org/10.1002/chem.201103241

(5) Zheng, N.; Stucky, G. D. A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (44), 14278–14280. https://doi.org/10.1021/ja0659929

(6) Hutchins, R. O.; Learn, K.; Nazer, B.; Pytlewski, D.; Pelter, A. Amine Boranes As Selective Reducing And Hydroborating Agents. A REVIEW. *Org. Prep. Proced. Int.* 1984, *16* (5), 335–372. https://doi.org/10.1080/00304948409457891

(7) Pfeil, M. A.; Kulkarni, Ameya. S.; Ramachandran, P. V.; Son, S. F.; Heister, S. D. Solid Amine–Boranes as High-Performance and Hypergolic Hybrid Rocket Fuels. *J. Propuls. Power* 2016, *32* (1), 23–31. https://doi.org/10.2514/1.B35591

(8) Sutton, G. P.; Biblarz, O. Rocket Propulsion Elements JOHN WILEY & SONS. *Inc N. Y.* 2001.

(9) Chand, D.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. Borohydride Ionic Liquids as Hypergolic Fuels: A Quest for Improved Stability. *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 2015, *21* (38), 13297–13301. https://doi.org/10.1002/chem.201502059

(10) Gao, H.; Shreeve, J. M. Ionic Liquid Solubilized Boranes as Hypergolic Fluids. *J Mater Chem* 2012, *22* (22), 11022–11024. https://doi.org/10.1039/C2JM31627G

(11) Ramachandran, P. V.; Gagare, P. D. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration. *Inorg. Chem.* 2007, *46* (19), 7810–7817. https://doi.org/10.1021/ic700772a

(12) Demirci, U. B. Ammonia Borane, a Material with Exceptional Properties for Chemical Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, *42* (15), 9978–10013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154

(13) Figen, A. K.; Pişkin, M. B.; Coşkuner, B.; İmamoğlu, V. Synthesis, Structural Characterization, and Hydrolysis of Ammonia Borane (NH_3BH_3) as a Hydrogen Storage Carrier. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (36), 16215–

16228.https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.033
(14) Dequasie, A. *The Green Flame: Surviving Government Secrecy*; American Chemical Society, 1991.
(15) RAPP, L. R.; STRIER, M. P. The Effect of Chemical Structure on the Hypergolic Ignition of Amine Fuels. *J. Jet Propuls.* 1957, *27* (4), 401–404. https://doi.org/10.2514/8.12793
(16) Ramachandran, P. V.; Kulkarni, A. S.; Pfeil, M. A.; Dennis, J. D.; Willits, J. D.; Heister, S. D.; Son, S. F.; Pourpoint, T. L. Amine–Boranes: Green Hypergolic Fuels with Consistently Low Ignition Delays. *Chem. – Eur. J.* 2014, *20* (51), 16869–16872. https://doi.org/10.1002/chem.201405224
(17) Liu, W.-G.; Dasgupta, S.; Zybin, S. V.; Goddard, W. A. First Principles Study of the Ignition Mechanism for Hypergolic Bipropellants: N,N,N′,N′-Tetramethylethylenediamine (TMEDA) and N,N,N′,N′-Tetramethylmethylenediamine (TMMDA) with Nitric Acid. *J. Phys. Chem. A* 2011, *115* (20), 5221–5229. https://doi.org/10.1021/jp202021s
(18) Framery, E.; Vaultier, M. Efficient Synthesis and NMR Data of N- or B-Substituted Borazines. *Heteroat. Chem.* 2000, *11* (3), 218–225. https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(2000)11:3<218::AID-HC10>3.0.CO;2-K
(19) Carre-Burritt, A. E.; Davis, B. L.; Rekken, B. D.; Mack, N.; Semelsberger, T. A. Enabling Ammonia-Borane: Co-Oligomerizaiton of Ammonia-Borane and Amine-Boranes Yield Liquid Products. *Energy Env. Sci* 2014, *7* (5), 1653–1656. https://doi.org/10.1039/C4EE00442F
(20) Farrugia, L. J. It WinGX and It ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* 2012, *45* (4), 849–854. https://doi.org/10.1107/S0021889812029111
(21) Demirci, U. B. Ammonia Borane: An Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier. *Energies* 2020, *13* (12). https://doi.org/10.3390/en13123071
(22) The Electrostatic-Covalent (ECW) Model for Acid-Base Reactions. 2020.
(23) Durig, J. R.; Lindsay, N. E.; Hizer, T. J.; Odom, J. D. Infrared and Raman Spectra, Conformational Stability and Normal Coordinate Analysis of Ethyldimethylamine-Borane. *J. Mol. Struct.* 1988, *189* (3), 257–277. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)80126-9
(24) Krueger, P. J.; Jan, J. Infrared Spectra and the Molecular Conformations of Some Aliphatic Amines. *Can. J. Chem.* 1970, *48* (20), 3229–3235. https://doi.org/10.1139/v70-543
(25) Smith, J.; Seshadri, K. S.; White, D. Infrared Spectra of Matrix Isolated BH_3-NH_3, BD_3-ND_3, and BH_3-ND_3. *J. Mol. Spectrosc.* 1973, *45* (3), 327–337. https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90205-1
(26) Krueger, P. J.; Smith, D. W. Amino Group Stretching Vibrations in Primary Aliphatic Amines. *Can. J. Chem.* 1967, *45* (14), 1605–1610. https://doi.org/10.1139/v67-262
(27) Wolff, H.; Gamer, G. Hydrogen Bonding and Complex Formation of Dimethylamine. Infrared Investigations on the NH Stretching Vibration Bands. *J. Phys. Chem.* 1972, *76* (6), 871–876. https://doi.org/10.1021/j100650a014

(28) J, L. S. B. H. M. F. B. On The Conformation Of The Five-Membered Ring Of Dipropyl (Gamma -Amino Propyl) Borane. *J. Mol. Struct. ISSN 0022-2860 NLD 1982 VOL 95 PP 271-272 BIBL 5 REF* 1982.

(29) Turani-I-Belloto, K.; Valero-Pedraza, M.-J.; Chiriac, R.; Toche, F.; Granier, D.; Cot, D.; Petit, E.; Yot, P. G.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. A Series of Primary Alkylamine Borane Adducts $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$: Synthesis and Properties. *ChemistrySelect* 2021, *6* (37), 9853–9860. https://doi.org/10.1002/slct.202103126

(30) Roy, B.; Hajari, A.; Manna, J.; Sharma, P. Supported Ammonia Borane Decomposition through Enhanced Homopolar B–B Coupling. *Dalton Trans* 2018, *47* (18), 6570–6579. https://doi.org/10.1039/C8DT00789F

(31) Kobayashi, T.; Gupta, S.; Caporini, M. A.; Pecharsky, V. K.; Pruski, M. Mechanism of Solid-State Thermolysis of Ammonia Borane: A 15N NMR Study Using Fast Magic-Angle Spinning and Dynamic Nuclear Polarization. *J. Phys. Chem. C* 2014, *118* (34), 19548–19555. https://doi.org/10.1021/jp504328x

(32) Less, R. J.; Simmonds, H. R.; Dane, S. B. J.; Wright, D. S. Stoichiometric and Catalytic Reactions of $LiAlH_4$ with Me_2NHBH_3. *Dalton Trans* 2013, *42* (18), 6337–6343. https://doi.org/10.1039/C2DT32569A

(33) Chen, X.; Yuan, F.; Gu, Q.; Tan, Y.; Liu, H.; Dou, S.; Yu, X. Improved Dehydrogenation Properties of the Combined $Mg(BH_4)_2{\cdot}6NH_3$–NNH_3BH_3 System. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, *38* (36), 16199–16207. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.123

(34) Oliver, M. J.; Calvert, P. D. Homogeneous Nucleation of N-Alkanes Measured by Differential Scanning Calorimetry. *J. Cryst. Growth* 1975, *30* (3), 343–351. https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90010-X

(35) Sirota, E. B. Supercooling, Nucleation, Rotator Phases, and Surface Crystallization of n-Alkane Melts. *Langmuir* 1998, *14* (11), 3133–3136. https://doi.org/10.1021/la970594s

(36) Sirota, E. B.; Herhold, A. B. Transient Phase-Induced Nucleation. *Science* 1999, *283* (5401), 529–532. https://doi.org/10.1126/science.283.5401.529

(37) Demirci, U. B.; Bernard, S.; Chiriac, R.; Toche, F.; Miele, P. Hydrogen Release by Thermolysis of Ammonia Borane NH3BH3 and Then Hydrolysis of Its By-Product $[BNH_x]$. *J. Power Sources* 2011, *196* (1), 279–286. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.031

(38) Turani-I-Belloto, K.; Castilla-Martinez, C. A.; Cot, D.; Petit, E.; Benarib, S.; Demirci, U. B. Nanosized Ammonia Borane for Solid-State Hydrogen Storage: Outcomes, Limitations, Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, *46* (10), 7351–7370. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.224

(39) Kostka, J. F.; Schellenberg, R.; Baitalow, F.; Smolinka, T.; Mertens, F. Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia–Borane/Triglyme Mixtures. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, *2012* (1), 49–54. https://doi.org/10.1002/ejic.201100795

(40) Diyabalanage, H. V. K.; Shrestha, R. P.; Semelsberger, T. A.; Scott, B. L.; Bowden, M. E.;

Davis, B. L.; Burrell, A. K. Calcium Amidotrihydroborate: A Hydrogen Storage Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46* (47), 8995–8997. https://doi.org/10.1002/anie.200702240

(41) Wolfe, J. F.; Arnold, F. E. Rigid-Rod Polymers. 1. Synthesis and Thermal Properties of Para-Aromatic Polymers with 2,6-Benzobisoxazole Units in the Main Chain. *Macromolecules* 1981, *14* (4), 909–915. https://doi.org/10.1021/ma50005a004

(42) Hou, X.; Ma, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; Ning, Y.; Zhao, L.; Yuan, E. Role of Normal/Cyclo-Alkane in Hydrocarbons Pyrolysis Process and Product Distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2021, *156*, 105130. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105130

(43) Zhou, P.; Crynes, B. L. Thermolytic Reactions of O-Ethylphenol. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986, *25* (4), 898–907. https://doi.org/10.1021/i200035a011

(44) Wu, G.; Katsumura, Y.; Matsuura, C.; Ishigure, K.; Kubo, J. Comparison of Liquid-Phase and Gas-Phase Pure Thermal Cracking of n-Hexadecane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, *35* (12), 4747–4754. https://doi.org/10.1021/ie960280k

(45) Xiao, L.; Johnson, K. E.; Treble, R. G. Alkane Cracking, Alkene Polymerization, and Friedel–Crafts Alkylation in Liquids Containing the Acidic Anions HX_2-, $XH(AlX_4)-$, $XH(Al_2X_7)-$, and Al_2X_7- (X = Chlorine, Bromine). *J. Mol. Catal. Chem.* 2004, *214* (1), 121–127. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.030

(46) García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M. A.; Travieso-Puente, R. Thermally Induced Dehydrogenation of Amine–Borane Adducts and Ammonia–Borane by Group 6 Cyclopentadienyl Complexes Having Single and Triple -Metal–Metal Bonds. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, *2013* (28), 4998–5008. https://doi.org/10.1002/ejic.201300629

(47) Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. Study of the N−H···H−B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH_3NH_3 by Neutron Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121* (27), 6337–6343. https://doi.org/10.1021/ja9825332

(48) Lippert, E. L., & Lipscomb, W. N. (1956). The Structure of H3NBH3. Journal of the American Chemical Society, 78(2), 503-504.

(49) Chen, X.; Zhao, J.-C.; Shore, S. G. The Roles of Dihydrogen Bonds in Amine Borane Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2013, *46* (11), 2666–2675. https://doi.org/10.1021/ar400099g

(50) Moussa, G.; Bernard, S.; Demirci, U. B.; Chiriac, R.; Miele, P. Room-Temperature Hydrogen Release from Activated Carbon-Confined Ammonia Borane. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, *37* (18), 13437–13445. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.086

(51) Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47* (39), 7493–7496. https://doi.org/10.1002/anie.200802100

(52) Kralisch, D.; Ott, D.; Gericke, D. Rules and Benefits of Life Cycle Assessment in Green Chemical Process and Synthesis Design: A Tutorial Review. *Green Chem* 2015, *17* (1), 123–145. https://doi.org/10.1039/C4GC01153H

Chapitre 4

NANOSTRUCTURATION PAR ASSEMBLAGE DE L'AMMONIA BORANE

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

Table des figures

Figure 1 : Représentation imagée de la procédure de synthèse du AB@C_{16}AB 174

Figure 3 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image TEM (à gauche) 177

Figure 2 : Micrographes MET (en haut à gauche) et micrographes MEB de micelles inverses d'ammonia borane synthétisé par « antiprécipitation » 177

Figure 4 : Représentation schématique de la formation d'une micelle inverse d'ammonia borane utilisant le C_{16}AB comme agent tensio-actif 179

Figure 5 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode « d'antiprécipitation » 179

Figure 6 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{16}AB avec un rapport molaire AB@C_{16}AB de 506/1 180

Figure 7 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{16}AB avec un rapport molaire AB@C_{16}AB de 250/1 181

Figure 8 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{16}AB avec un rapport molaire AB@C_{16}AB de 127/1 182

Figure 9 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{12}AB 184

Figure 10 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche) 184

Figure 11 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{14}AB 185

Figure 12 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche) 185

Figure 13 : Evolution des tailles moyennes des particules AB@C_xAB en fonction x à l'échelle logarithmique, x étant la longueur de la chaine alkyle C_xAB 186

Figure 14 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{18}AB 187

Figure 15 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche)..... 187
Figure 16 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le BIPHAB 189
Figure 17 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le (C12)2AB..... 189
Figure 18 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le CHEAB..... 190
Figure 19 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C2C6AB..... 191
Figure 20 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le Cyclo3AB 195
Figure 21 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{16}AB avec un rapport molaire AB@C_{16}AB de 506/1 et séché par CO_2 supercritique 195

Table des tableaux

Tableau 1 : Liste des réactifs et solvants utilisés dans les synthèses d'AB@AAB 172
Tableau 2 : Listes des conditions expérimentales pour la préparation des AB@AAB..... 175

Table des matières

1 Introduction à la nanostructuration par assemblage de l'ammonia borane 169

2 Section expérimentale 171

2.1 Réactifs 171

2.2 Procédés de structuration 171

2.3 Détails de l'appareillage technique : microscopie électronique 174

3 Résultats et discussions 176

3.1 Nanostructuration de l'ammonia borane : Cas du $C_{16}AB$ 176

3.2 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les adduits alkylamine boranes 183

3.3 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les nouveaux adduits amine boranes 188

4 Conclusion 192

5 Références 196

1 Introduction à la nanostructuration par assemblage de l'ammonia borane

L'ammonia borane, préparé pour la première fois par Shore en 1955,[1] a suscité un grand intérêt ces 20 dernières années pour le stockage d'hydrogène solide en raison de sa forte teneur en hydrogène (19,6 %m) et de sa bonne stabilité à température ambiante.[2] Toutefois, l'ammonia borane présente certaines limites en tant que matériau de stockage de l'hydrogène, ses barrières cinétiques élevées,[3] l'émission de produit toxique (borazine), la formation de mousse lors de la déshydrogénation et particulièrement la non réversibilité du stockage en hydrogène. Au cours des dernières années, de nombreuses expériences ont été menées pour améliorer la déshydrogénation de l'ammonia borane, telles que la catalyse par les métaux,[4,5] le dopage additif,[6] la substitution de l'hydrogène du groupement NH_3 de l'ammonia borane par des cations métalliques,[7] et les effets de la taille nanométrique.[8] Parmi ces méthodes, il a été démontré qu'il y a un effet de l'assemblage à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane dans un matériau hôte de confinement (voir section 2.3.5 du Chapitre 1).[8] Cette méthode a un impact significatif sur les performances de stockage de l'hydrogène, comme observé dans la silice mésoporoseuse,[9] les réseaux de carbone microporeux (MCF),[10] et les polymères de coordination poreux hybrides (dénommés communément MOF de l'anglais Metal Organic Framework).[11] Néanmoins, tous les matériaux hôtes de confinement de l'ammonia borane ont des inconvénients : masse, coût ou durabilité.

Le défi de la nanostructuration de l'ammonia borane sans utilisation d'un matériau hôte poreux nous a semblé une thématique intéressante à développer.

Récemment, Song et coll. ont travaillé sur la synthèse de l'ammonia borane par la réaction entre le diborane B_2H_6 et le NH_3 et ils ont pu observer la présence de grands agrégats (>1 µm) formés de nanoparticules d'ammonia borane agglomérées (environ 50 nm).[12] Ces travaux ont permis d'atteindre un assemblage nanométrique sans support. Lai et coll. ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'ammonia borane (20-160 nm) couvertes de nanoparticules de nickel (1 à 7 nm) par une méthode « d'antiprécipitation ». L'antiprécipitation est le terme utilisé

par Lai et coll., reposant sur le principe de formation de particules à l'interface solvant/contre solvant. L'interface étant modifié par l'ajout d'agents interfaciaux (propriétés semblables aux tensio-actifs), ils ont pu montrer qu'il est possible de structurer la matière en modifiant les conditions. L'ammonia borane est solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) et reprécipite au contact du contre-solvant, le cyclohexane en présence d'acide oléique. Ils ont pu obtenir des nanoparticules.[13] L'objectif des travaux de Lai et coll. était avant tout d'améliorer les propriétés de déshydrogénation de l'ammonia borane. Lors des études de thermolyse, ils ont obtenu un matériau avec une déshydrogénation « pure » à partir de 50 °C (contre 100 °C pour l'ammonia borane à l'état originel).[13]

En suivant un principe de nanostructuration similaire à celui de Lai et coll., Valero et coll. a étudié la nanostructuration de l'ammonia borane en solution aqueuse en utilisant le bromure de cétyltriméthylammonium (communément dénommé CTAB) comme tensio-actif et le dodécane comme contre-solvant. En fonction des conditions expérimentales, des nanosphères d'ammonia borane d'un diamètre moyen de 110 nm ou de grandes microstructures sphériques (0,3 à 7 µm) composées de particules sphériques plus petites ont été observées.[14] Lors d'une thermolyse de l'ammonia borane, la méthode permet une déshydrogénation sans la formation de sous-produits mais ne permet pas d'abaisser la température de déshydrogénation du matériau.

Outre la thématique de modification des propriétés thermiques de l'ammonia borane, ce manuscrit se veut être une étude des propriétés d'auto-assemblage des adduits amine boranes et une étude de leur influence sur la structuration de l'ammonia borane. Nous avons choisi de synthétiser des agents semblables à des « tensio-actifs » nous permettant de structurer l'ammonia borane en solution organique. Nous avons donc synthétisé de nouveaux adduits amine boranes, distingués en deux groupes: les adduits alkylamine borane et les adduits « non alkyles ». Nous avons choisi le principe de structuration de l'ammonia borane et la méthode « d'antiprécipitation » a été utilisé pour élaborer des nanostructures et son procédé est détaillé dans la suite de ce chapitre. Notre étude démarre par l'utilisation de l'agent « tensio-actif » suivant : l'adduit hexadécylamine borane ($C_{16}H_{33}NH_2BH_3$). Les rapports molaires ammonia

borane/hexadécylamine borane ($C_{16}H_{33}NH_2BH_3$) ont été variés afin de déterminer les conditions optimales de structuration de l'ammonia borane avec cet adduit. Dans un deuxième temps, tous les adduits synthétisés ont été testés pour la structuration de l'ammonia borane. Les résultats de ces études sont rapportés et discutés en détail ci-après.

Nous cherchons ici à poser les bases de l'élaboration de nouveaux matériaux à base d'ammonia borane nanostructurés pour une future utilisation, à travers un traitement thermique, en tant que matériaux avancés pour le stockage de l'hydrogène. Développé dans l'introduction bibliographique (Chapitre 1) de cette thèse, les connaissances accumulées autour du potentiel de l'ammonia borane pour le stockage de l'hydrogène nous ont permis d'imaginer qu'il était possible de contrôler l'assemblage des molécules H_3N-BH_3, et cet assemblage aurait pour finalité la production de nitrure de bore nanostructuré pour un stockage réversible de l'hydrogène.

2 Section expérimentale

2.1 Réactifs

Tous les réactifs et solvants utilisés, sont présentés dans le **Tableau 1**.

2.2 Procédés de structuration

Les différents assemblages d'ammonia borane utilisant les adduits comme agents tensio-actifs, seront nommés « ammonia borane@adduit amine borane », et notés en abrégé AB@AAB. Nous étudierons donc : AB@C_{12}AB ; AB@C_{14}AB ; AB@C_{16}AB ; AB@C_{18}AB ; AB@BIPHAB ; AB@(C12)2AB ; AB@CHEAB ; AB@C2C6AB et AB@Cyclo3AB. Après avoir étudié le tableau de miscibilité des différents solvants commercialement disponibles, l'acétonitrile CH_3CN et le cyclohexane C_6H_{12} ont été sélectionnés. Le premier est un solvant de l'ammonia borane et des

Tableau 1 : Liste des réactifs et solvants utilisés dans les synthèses d'AB@AAB

Produits commerciaux (Sigma Aldrich)	Formule chimique	Pureté moléculaire (%)	Acronymes
Ammonia borane	NH_3BH_3	98	AB
Acétonitrile anhydre	CH_3CN	≥ 99,8	
Cyclohexane anhydre	C_6H_{12}	≥ 99,5	
Adduits amine boranes	**Formule chimique**	**Pureté moléculaire (%)**	**Acronymes**
Dodécylamine borane	$C_{12}H_{25}NH_2BH_3$	≥ 98	C_{12}AB
Tétradécylamine borane	$C_{14}H_{29}NH_2BH_3$	≥ 98	C_{14}AB
Hexadécylamine borane	$C_{16}H_{33}NH_2BH_3$	≥ 98	C_{16}AB
Octadécylamine borane	$C_{18}H_{37}NH_2BH_3$	≥ 95	C_{18}AB
Biphénylamine borane	$C_6H_5C_6H_4NH_2BH_3$	≥ 91,9	BIPHAB
Didodecylamine borane	$[CH_3(CH_2)_{11}]_2NHBH_3$	≥ 98,2	(C12)2AB
(R)-(−)-1-cyclohexylethylamine borane	$C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2BH_3$	≥ 99,8	CHEAB
2-ethyl-1-hexylamine borane	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2NH_2BH_3$	≥ 99,1	C2C6AB
Cyclopropylamine borane	$C_3H_5NH_2BH_3$	≥ 99,1	Cyclo3AB

adduits, et le second agit comme contre-solvant (non-miscible avec CH_3CN). Cette combinaison permet la précipitation de nanoparticules d'AB@AAB (en solution dans CH_3CN), probablement à l'interface, et peut-être par formation de micelles inverses (non démontré ici) grâce aux chaines C_6H_{12}.

Une représentation schématique de la synthèse est proposée dans la **Figure 1**. A température ambiante et en boite à gants sous atmosphère inerte (MBraun M200B ; O_2 < 0,1 ppm, H_2O < 0,1 ppm), l'ammonia borane et l'adduit amine borane sont solubilisés séparément dans deux piluliers de 14 mL. Les solutions sont mélangées et agitées pendant 1 heure à 500 rotations par minute (rpm). Par exemple, pour l'AB@C_{16}AB et en se basant sur les travaux de Valero et coll.[14], un rapport molaire de 506 moles d'ammonia borane pour 1 mole de C_{16}AB a été utilisé. Pour la solubilisation, nous avons : 0,025 g de C_{16}AB pour 1,54 g d'AB. La solubilité de l'ammonia borane est de 25 grammes d'AB pour 100 g de CH_3CN.[2] La solubilité des adduits amine boranes que nous avons synthétisés n'a pas encore été déterminée avec précision. Nous avons supposé qu'elle était sensiblement équivalente à celle de l'ammonia borane. Nous avons donc choisi les conditions suivantes : 0,025 g de C_{16}AB solubilisé dans 0,11 mL de CH_3CN et 1,54 g d'AB dans 6,9 mL de CH_3CN.

Ce rapport molaire AB@AAB de 506/1 a été utilisé comme référence pour toutes les expériences menées, mais d'autres rapports molaires (1/1, 127/1 et 250/1) ont été étudiés avec le système AB@C_{16}AB, et ce afin de déterminer l'impact du rapport molaire sur la structuration.

Une fois la solubilisation effectuée, la solution d'ammonia borane dans CH_3CN est prélevée dans une seringue de 12 mL et, à l'aide d'un pousse-seringue, est mélangé à la solution de C_{16}AB dans le CH_3CN sous agitation magnétique (500 rpm). L'ajout se fait en goutte à goutte, à un débit de 10 mL.h^{-1}. Durant ce laps de temps, 21 mL de cyclohexane à 5 °C sont introduits dans un pilulier de 50 mL. Ce volume de cyclohexane a été optimisé, il est 3 fois supérieur à celui du volume de CH_3CN. Le mélange AB@C_{16}AB dans CH_3CN, est prélevé dans une seringue de 12 mL et ajouté à l'aide d'un pousse-seringue au cyclohexane gardé sous agitation magnétique (500 rpm), en goutte à goutte à un débit de 10 mL.h^{-1}. Une fois l'addition terminée, le pilulier est fermé hermétiquement et stocké à 5°C afin d'éviter la déshydrogénation des composés. L'ammonia borane nanostructuré est déstabilisé et peut se déshydrogéner à température ambiante.[8] L'ensemble des conditions expérimentales pour la préparation de chaque AB@AAB qui seront présentés dans ce chapitre sont rapportés dans le **Tableau 2**. L'ensemble des préparations a, au moins, été doublées.

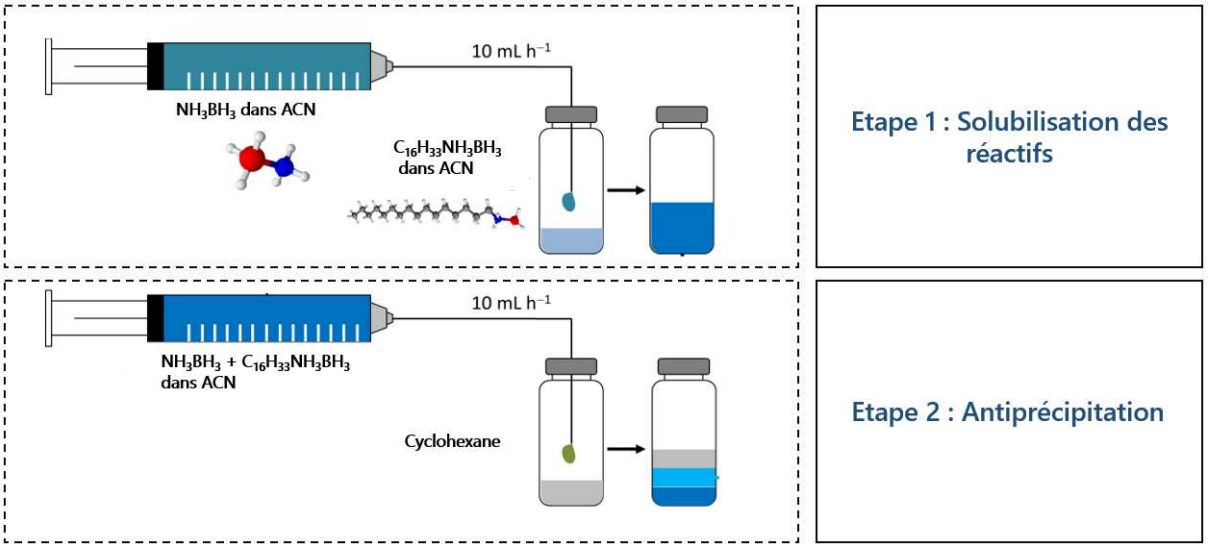


Figure 1 : Représentation imagée de la procédure de synthèse du AB@C_{16}AB

2.3 Détails de l'appareillage technique : microscopie électronique

Tous les AB@AAB ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images ont été obtenues grâce à un microscope Hitachi S4800. Certains composites ont été caractérisés en mode transmission (MET) avec le même microscope Hitachi S4800. Les analyses en microscopie ont été effectuées dans les 24 h suivant les préparations. Une goutte de chaque suspension AB@AAB était déposée sur un support MEB (film de carbone troué sur une grille de cuivre) avant un séchage sous atmosphère inerte à température ambiante pendant 12 h et un stockage en boite à gants jusqu'à l'analyse.

Toutes les analyses ont été effectuées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de l'Université de Montpellier et ont été réalisées par le responsable du service Didier Cot (IEM).

Tableau 2 : Listes des conditions expérimentales pour la préparation des AB@AAB

	Acronymes des préparations	Masse de l'adduit (g)	Volume d'acétonitrile (mL)	Masse de l'ammonia borane (g)	Volume d'acétonitrile (mL)	Volume cylohexane (mL)	Rapport molaire AB@AAB
SECTION 3.1	AB@C16AB	0,025 g	0,11	1,54	6,90	21	506/1
	AB@C16AB	0,050 g	0,22	1,54	6,90	23	250/1
	AB@C16AB	0,100 g	0,44	1,54	6,90	23	127/1
SECTION 3.2	AB@C12AB	0,025 g	0,11	1,95	8,60	26	506/1
	AB@C14AB	0,025 g	0,11	1,71	7,70	23	506/1
	AB@C18AB	0,025 g	0,11	1,52	6,80	21	506/1
SECTION 3.3	AB@BiPhAB	0,025 g	0,11	2,13	9,54	29	506/1
	AB@(C12)2AB	0,050 g	0,22	2,12	9,50	29	506/1
	AB@CHEAB	0,025 g	0,11	2,76	12,4	37,5	506/1
	AB@C2C6AB	0,013 g	0,11	1,54	6,90	21	506/1
	AB@Cyclo3AB	0,025 g	0,11	5,34	23,9	72	506/1

3 Résultats et discussions

3.1 Nanostructuration de l'ammonia borane : Cas du $C_{16}AB$

Nous chercherons ici à nanostructurer l'ammonia borane via la méthode d'antiprécipitation avec des adduits amine boranes.[13,14] Cette méthode consiste à mettre en forme l'ammonia borane grâce une différence de miscibilité entre les différents adduits et les solvants utilisés mais aussi grâce aux interactions dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre l'ammonia borane et les adduits amine boranes. Le $C_{16}AB$ a été utilisé pour mettre au point les conditions, avant d'être étendu aux autres adduits.

Nous pouvons observer dans la **Figure** , des particules d'ammonia borane d'une taille moyenne de 145 ± 12,5 nm. Ces résultats confirment que les liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et la chaine alkyle sur l'adduit $C_{16}AB$ sont les éléments qui permettent une structuration stable de l'ammonia borane à l'échelle nanométrique. L'analyse de la taille des particules a été effectué avec le logiciel **ImageJ** ; 200 mesures de diamètres ont été prises sur une image. La **Figure 3** présente l'histogramme statistique de la taille des particules AB@$C_{16}AB$ à partir de l'image de comptage. L'histogramme a été obtenu via le logiciel **Origin** qui retrace les données et sur la base de la gaussienne des résultats, nous permet de déterminer les valeurs et l'écart type des tailles de particules observées. Tous les histogrammes présentés dans ce chapitre ont été obtenus suivant la même méthode.

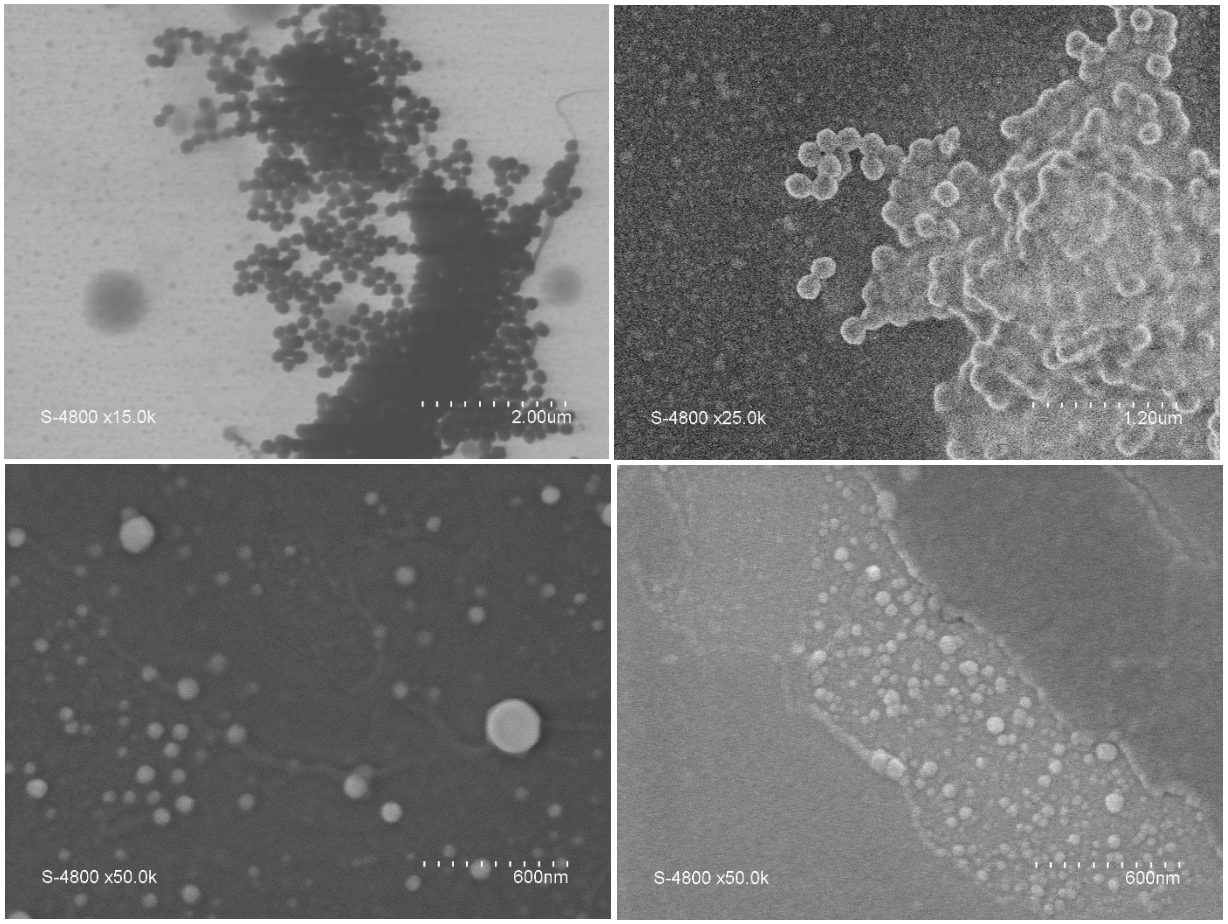


Figure 2 : Micrographes MET (en haut à gauche) et micrographes MEB de micelles inverses d'ammonia borane synthétisé par « antiprécipitation »

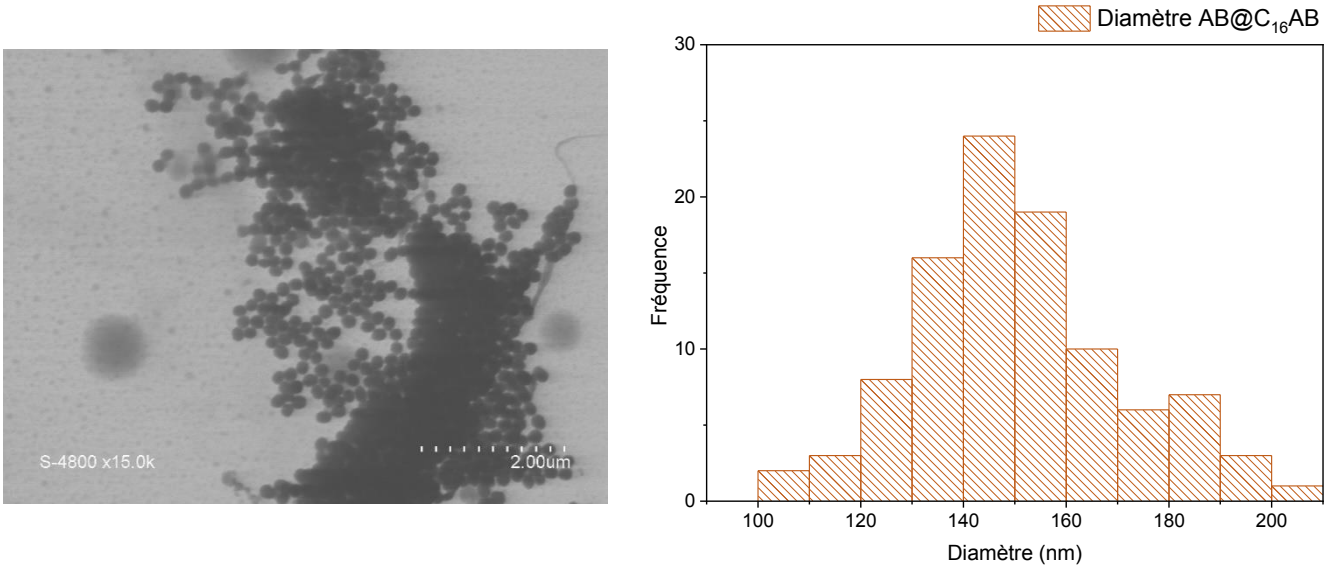


Figure 3 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image TEM (à gauche)

Ces résultats sont à comparer aux premières études de nanostructuration sans matériaux hôte de confinement où des tailles de 50 nm (selon Song et coll.),[12] de 60 à 120 nm (selon Lai et coll.),[13] et de 110 nm (selon Valero et coll.).[14] A l'exception des travaux de Valero et coll., aucune étude n'avait jusqu'alors démontré la possibilité d'obtenir des nanoparticules sphériques distinctes mais seulement des nanostructures plus ou moins régulières. Sur les images de la **Figure 2**, il est clair que des nanostructures sphériques distinctes ont été obtenues. L'un des derniers avantages de notre procédé est qu'il n'utilise que les éléments bore, azote et carbone.

Le principe de structuration que nous avons développé est illustré avec la **Figure 4**. Premièrement, l'ammonia borane et le $C_{16}AB$ sont solubilisés dans CH_3CN. Lors de la mise en contact entre cette solution et le « contre solvant » (cyclohexane), la formation de particules sphériques AB@$C_{16}AB$ ($C_{16}AB$ qui est utilisé comme agent tensio-actif) est observée visuellement. Cette mise en forme est induite par la lipophilicité de la chaine alkyle du $C_{16}AB$ et son interaction avec le cyclohexane. De plus, la tête NH_2BH_3 de l'adduit $C_{16}AB$ entre en interactions dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ avec l'ammonia borane NH_3BH_3.[15–17] Ces interactions doivent former un assemblage nanométrique de l'ammonia borane et une certaine stabilité. Une structuration similaire a été rapportée par Wang et coll. qui permet la nanostructuration du borohydrure de sodium $NaBH_4$ grâce à l'encombrement stérique de la chaine alkyle d'une amine (comme agent tensio-actif) et à l'apparition de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre la tête NH_2 et les groupements BH_4.[18]Ceci (**Figure 4**) semble en adéquation avec les résultats que nous obtenons avec le matériau AB@$C_{16}AB$.

Des tests de mise en forme et de structuration de l'ammonia borane seul ont également été réalisés en suivant un protocole identique à celui présenté précédemment. Les images présentées dans la **Figure 5** nous démontrent qu'aucune nanostructure est formée et cela confirme bien l'importance du $C_{16}AB$ dans la structuration.

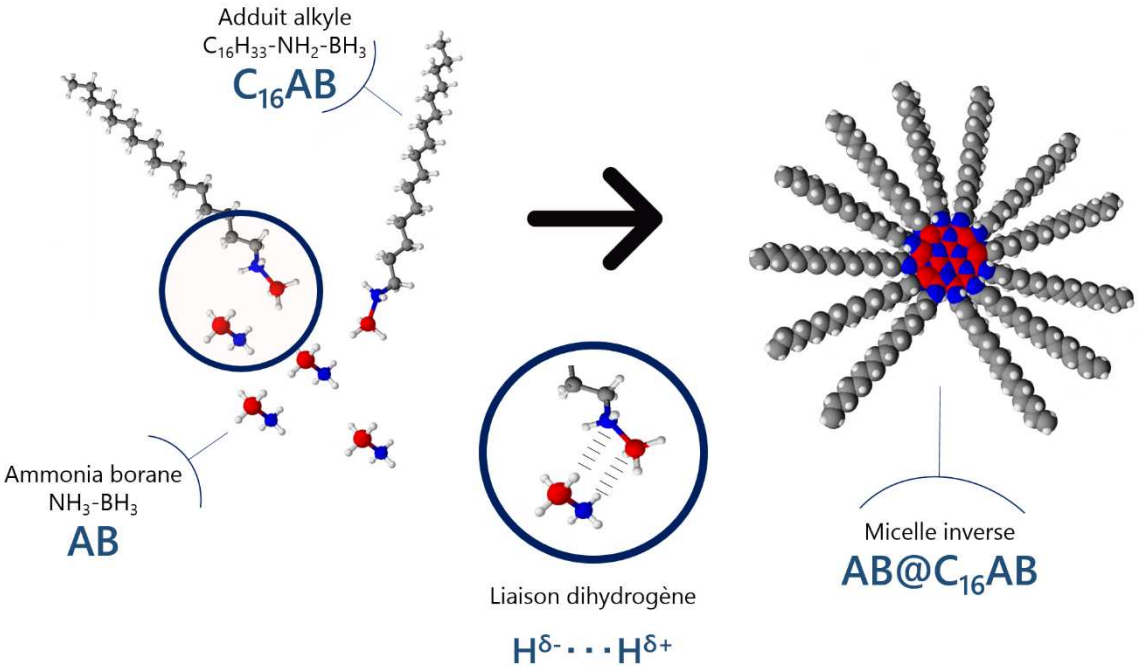


Figure 4 : Représentation schématique de la formation d'une micelle inverse d'ammonia borane utilisant le $C_{16}AB$ comme agent tensio-actif

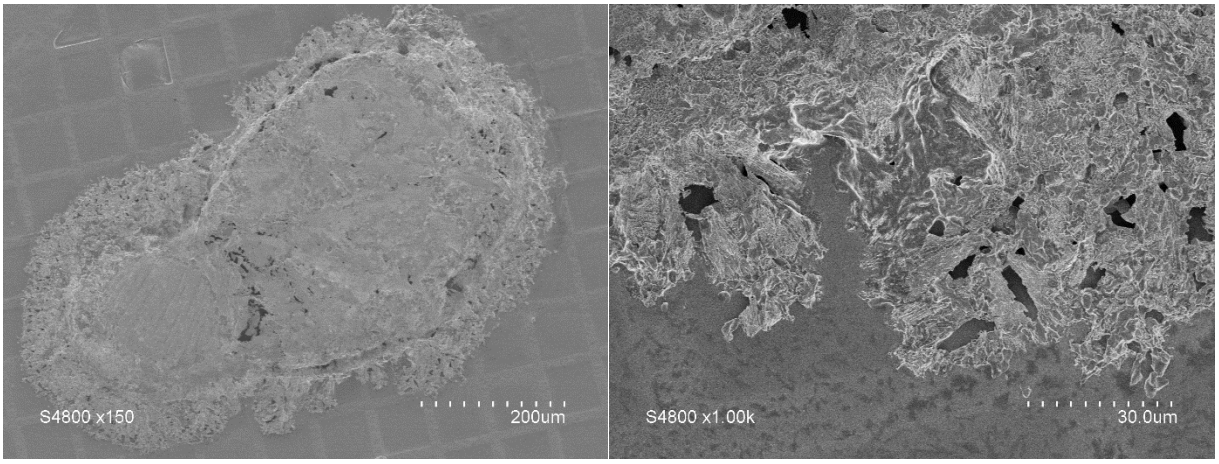


Figure 5 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode « d'antiprécipitation »

Les résultats observés à partir du $C_{16}AB$ ont permis de démontrer qu'il est possible de nanostructurer l'ammonia borane avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 506/1.[3] Nous avons poursuivi ce travail en modifiant les rapports molaires AB@$C_{16}AB$ 127/1 et 250/1 en plus de celui présenté précédemment.

Les images présentées sur la **Figure 6** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le rapport molaire **AB@$C_{16}AB$** de **506/1**. Dans la **Figure 6a**, on peut distinguer que les sphères ne sont pas pleines. Les **Figures 6b**, **6c**, et **6d** se focalisent sur une sphère. Nous observons sur le plus gros grossissement présenté (**6d**) un assemblage de nanoparticules et de larges zones homogènes (**6c**). Avec ce rapport molaire et cet adduit, AB@$C_{16}AB$ 506/1, nous pouvons donc former des sphère creuses à une échelle micrométrique.

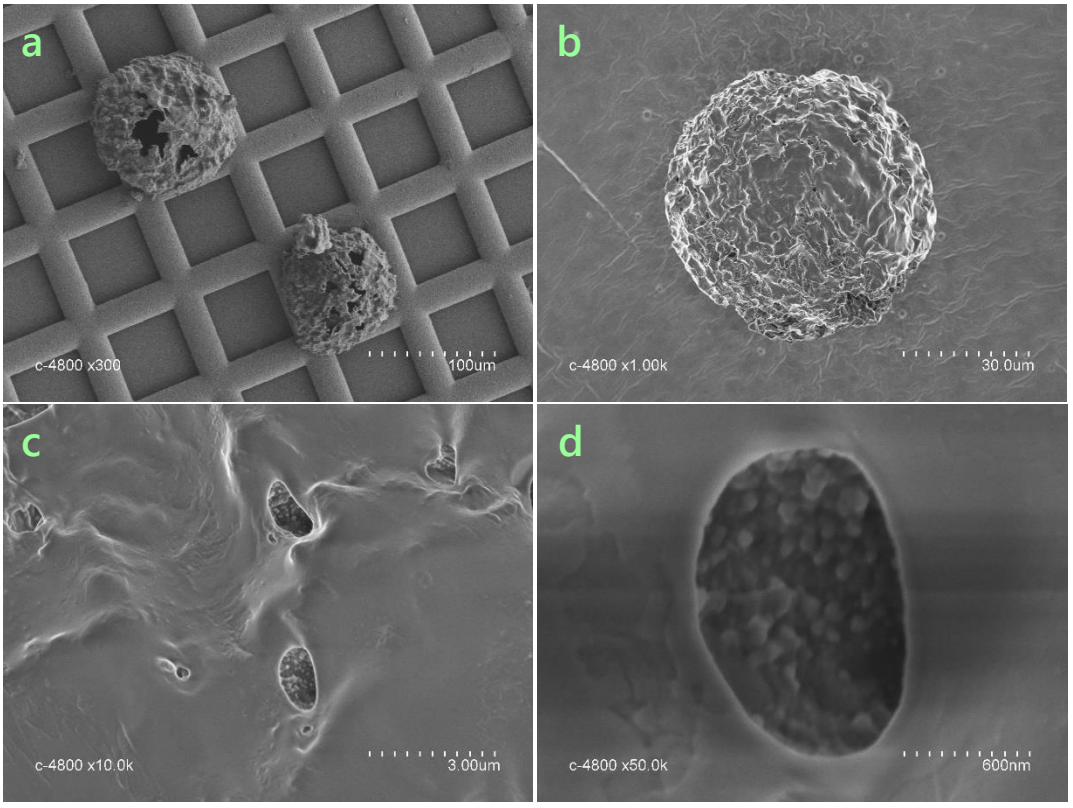


Figure 6 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{16}AB$ avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 506/1

La **Figure 7** présente des images du composite **AB@C_{16}AB** issu de l'antiprécipitation de l'ammonia borane avec C_{16}AB en utilisant le rapport molaire de **250/1**. Aucun amas ou arrangement particulier n'a été observé. Néanmoins, des particules étirées et « fondues » avec tailles de 60 à 180 nm sont visibles. Cet effet fondu pourrait être dû à la préparation de l'échantillon pour la microscopie, comme la concentration, la température, le séchage sous pression réduite. Le rapport molaire AB@C_{16}AB de 250/1 ne permet pas, à ce stade, une structuration homogène de l'ammonia borane.

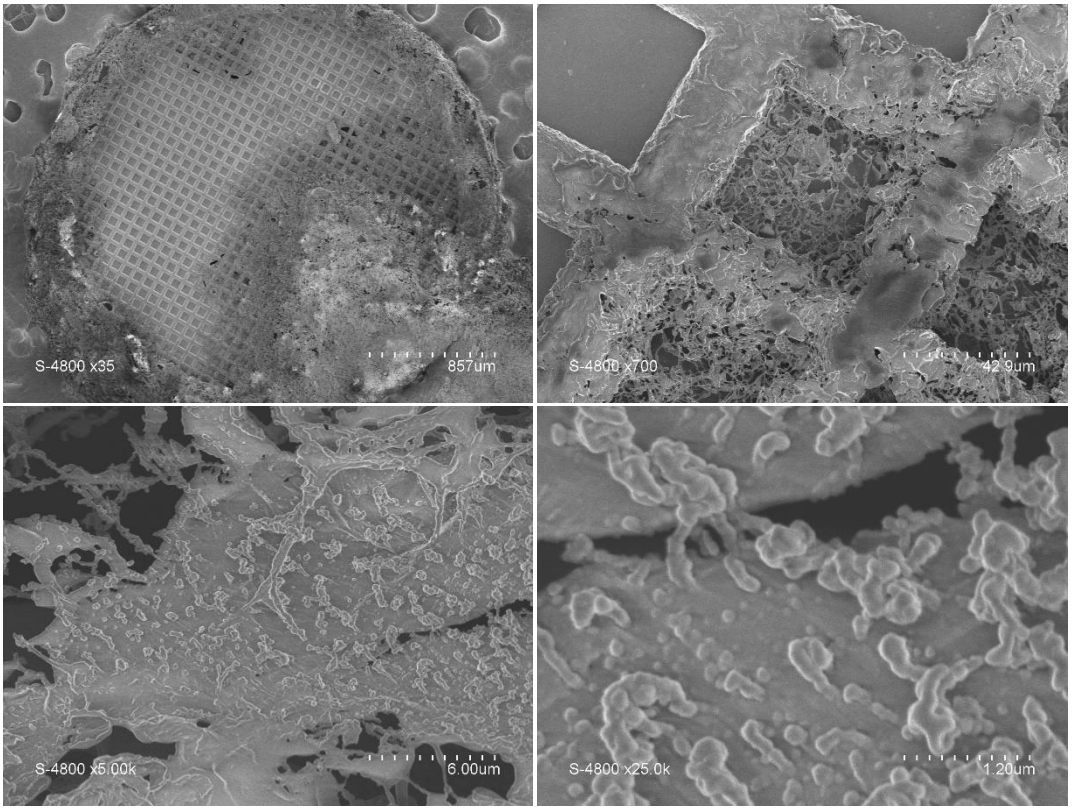


Figure 7 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C_{16}AB avec un rapport molaire AB@C_{16}AB de 250/1

Avec le rapport molaire de **127/1** pour **AB@C16AB**, nous observons un assemblage en lamelles ou copeaux (**Figure 8**). Ces structures n'ont pas de longueur définie mais possèdent une épaisseur d'environ 200 nm (**Figure 8b** et **8c**) et montrent que des nanoparticules ont été obtenues (tailles équivalentes avec celles du rapport 506/1). L'image **7d** semble suggérer que

les lamelles/copeaux proviennent d'un assemblage particulier de nanoparticules d'ammonia borane de 60 à 180 nm. Ce rapport molaire 127/1 permet donc de structurer en 2 dimensions l'ammonia borane à plus grande échelle (micrométrique).

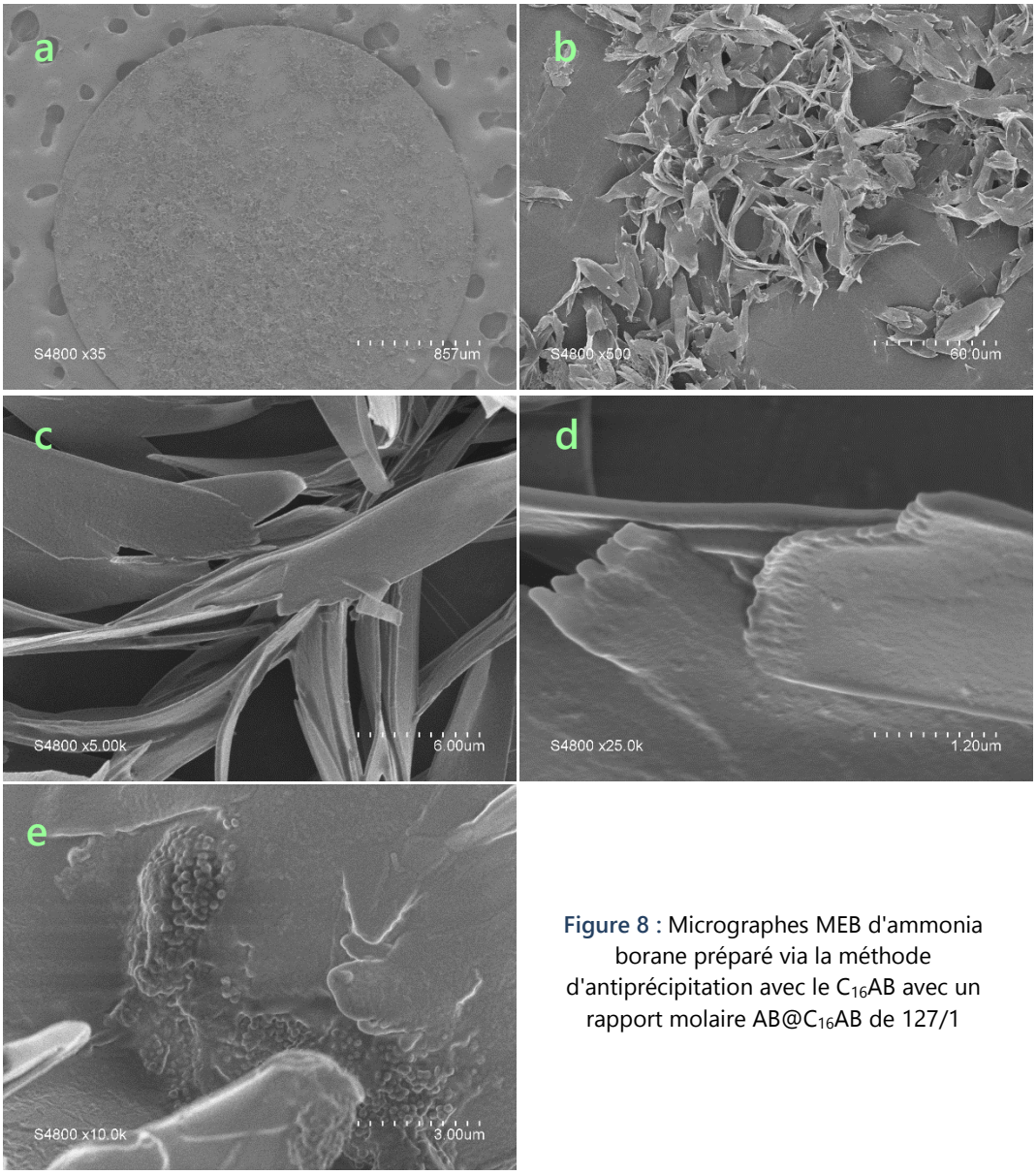


Figure 8 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{16}AB$ avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 127/1

3.2 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les adduits alkylamine boranes

Nous avons poursuivi notre étude en essayant de structurer l'ammonia borane avec les autres adduits alkylamine boranes synthétisés. Nous nous sommes principalement focalisés sur le $C_{12}AB$, $C_{14}AB$ et $C_{18}AB$ pour mener ces études. Les **Figures 9** à **14** présentent les images obtenues par microscopie électronique à balayage des différentes compositions AB@AAB élaborées avec un rapport molaire de 506/1.

Les images présentées dans la **Figure 9** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **$C_{12}AB$**. Il est possible d'observer distinctement des nanoparticules AB@$C_{12}AB$ de tailles moyenne de 40 ± 7,5 nm (**Figure 10**). Du reste, la taille des particules est plus petite que les tailles observées avec l'utilisation du $C_{16}AB$. Cela semble corroborer les résultats présentés par Kameo et coll. avec des chlorures d'alkyltriméthylammonium C_nTAC (avec n = 10, 12, 14 et 16). Ils ont démontré qu'en augmentant la valeur n (taille de la chaine alkyle), la taille des nanoparticules d'or augmentaient.[19] De même, une étude réalisée par Berr sur des bromures d'alkyltriméthylammonium C_nTAB (avec n = 12, 14 et 16) a établi un lien entre la taille des molécules et les interactions solvant/hydrocarbures.[20] Enfin, des amas de particules AB@$C_{12}AB$ sans formes définies ont également été obtenus (**Figures 9c** et **9d**).

L'utilisation de l'adduit **$C_{14}AB$**, nous a permis de former des nanoparticules d'ammonia borane d'une taille moyenne de 50 ± 5 nm, différentes de celles obtenues avec $C_{16}AB$ et $C_{12}AB$ (**Figure 11** et **12**). La taille des particules est plus petite que celles observées avec le $C_{16}AB$ mais est plus grande qu'avec le $C_{12}AB$. La taille des particules obtenue diminue donc avec la longueur de la chaine alkyle. Ces résultats semblent cohérents avec la littérature citée précédemment.[19,20]

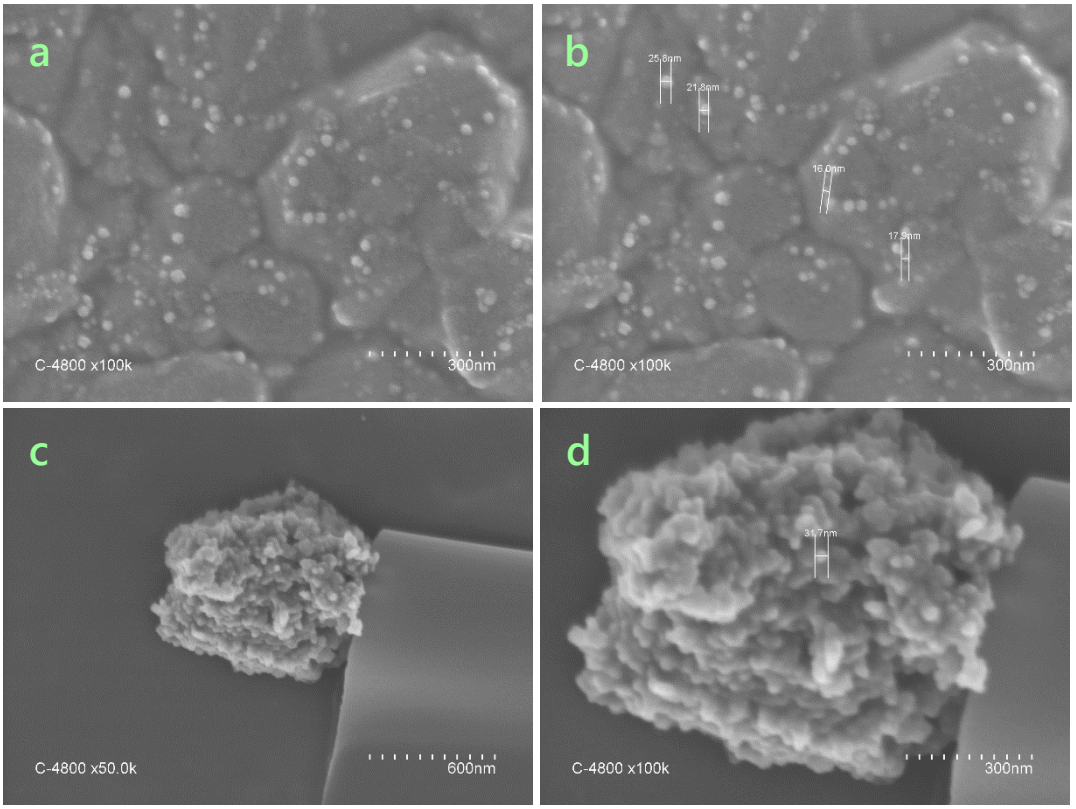


Figure 9 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{12}AB$

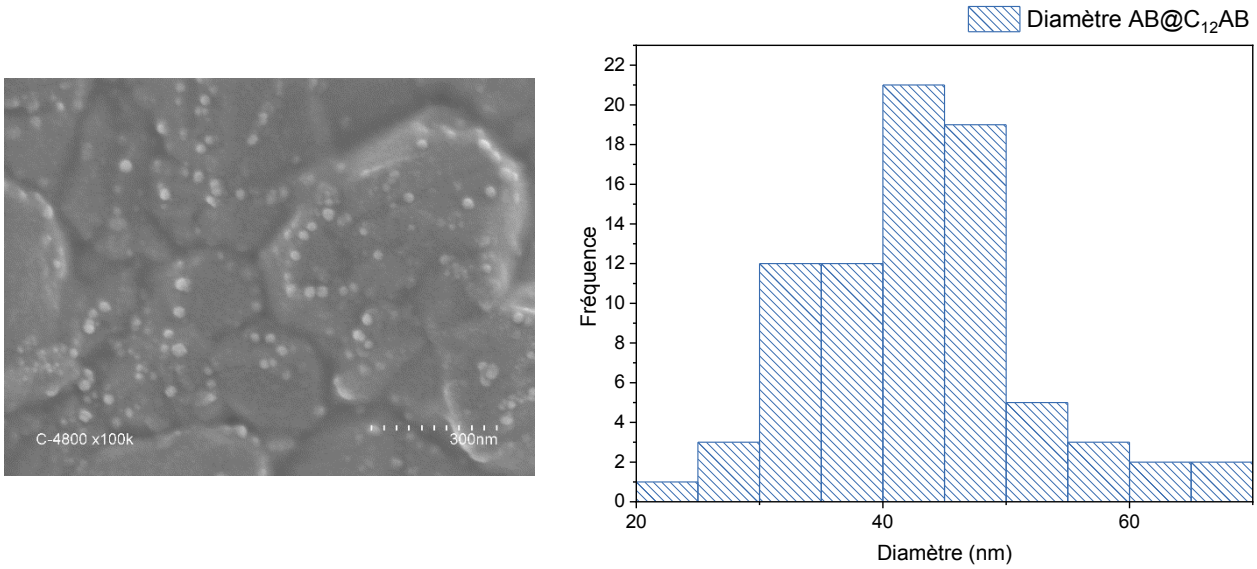


Figure 10 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche)

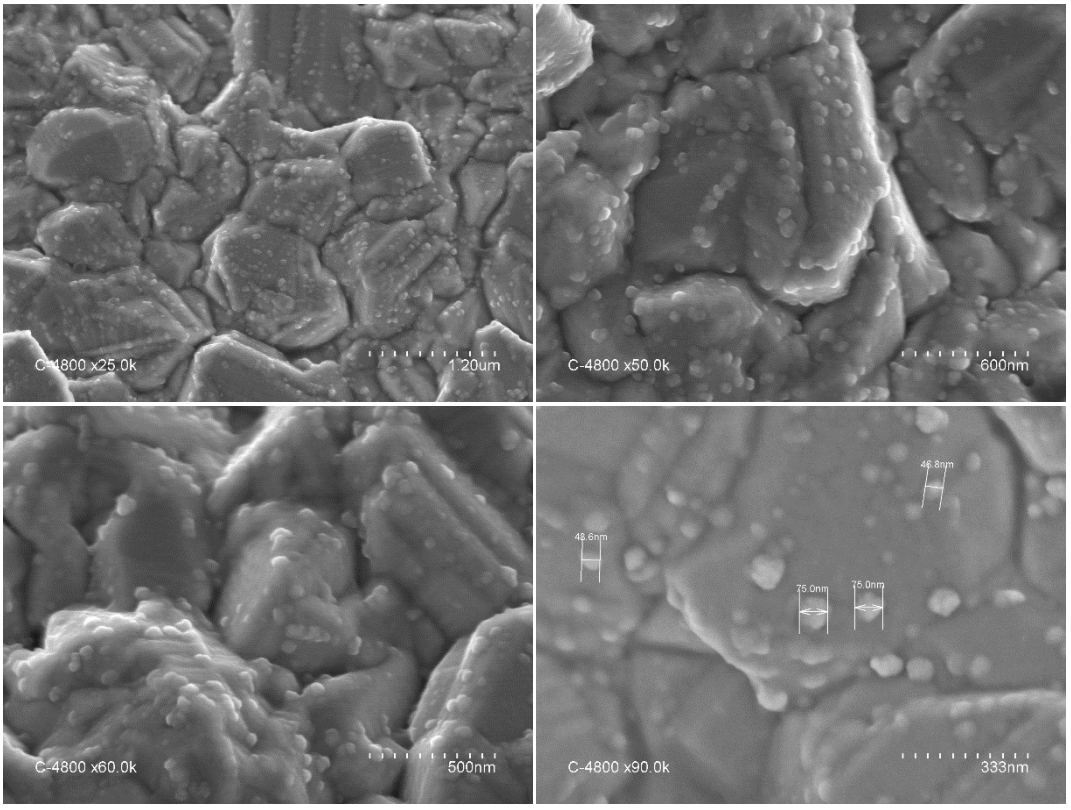


Figure 11 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{14}AB$

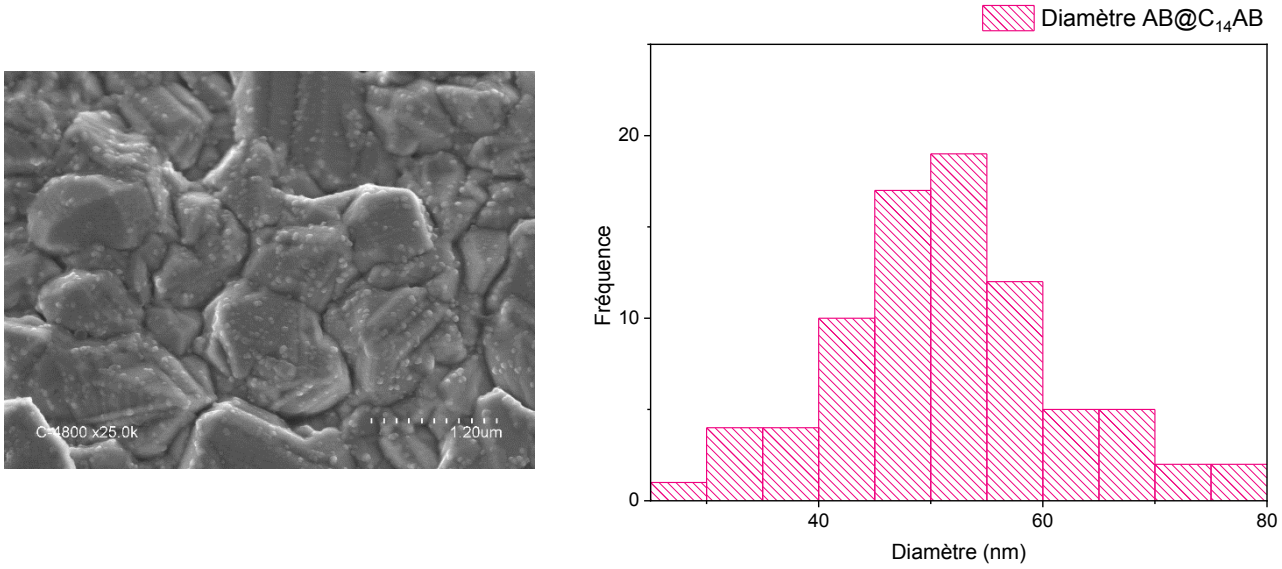


Figure 12 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche)

Les images présentées sur la **Figure 14** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **$C_{18}AB$**. Des nanoparticules de AB@C_{18}AB d'une taille moyenne de 230 ± 20 nm sont visibles (**Figure 15**). La taille des particules observées est plus grande que celles des particules AB@C_{12}AB, AB@C_{14}AB et AB@C_{16}AB (**Figure 13**). Ces observations sont également en accord avec la littérature comparant l'évolution des tailles de particules en fonction de x, la longueur des chaines alkyles des C_xAB utilisés.[19,20]

Dans notre cas, nous démontrons que la taille des particules AB@C_xAB (avec x = 12, 14, 16 et 18) augmente avec x. L'évolution des tailles des particules AB@C_xAB est illustrée dans la **Figure 13**. Cette étude semble confirmer qu'il y a un effet entre la longueur de la chaine alkyle et les tailles de particules observées. Cet effet est peut-être dû à des interactions de London solvant/chaines alkyles.[19,20] Des investigations supplémentaires sont à prévoir sur de plus grandes quantités d'images et d'échantillons afin de comprendre la relation mathématique qui régit cet évolution.

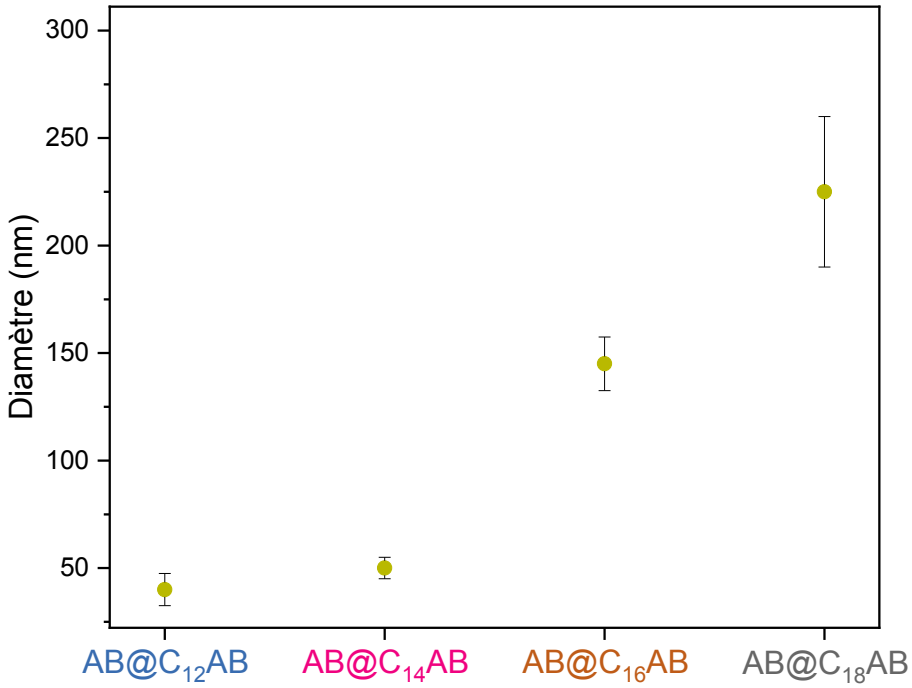


Figure 13 : Evolution des tailles moyennes des particules AB@C_xAB en fonction x à l'échelle logarithmique, x étant la longueur de la chaine alkyle C_xAB

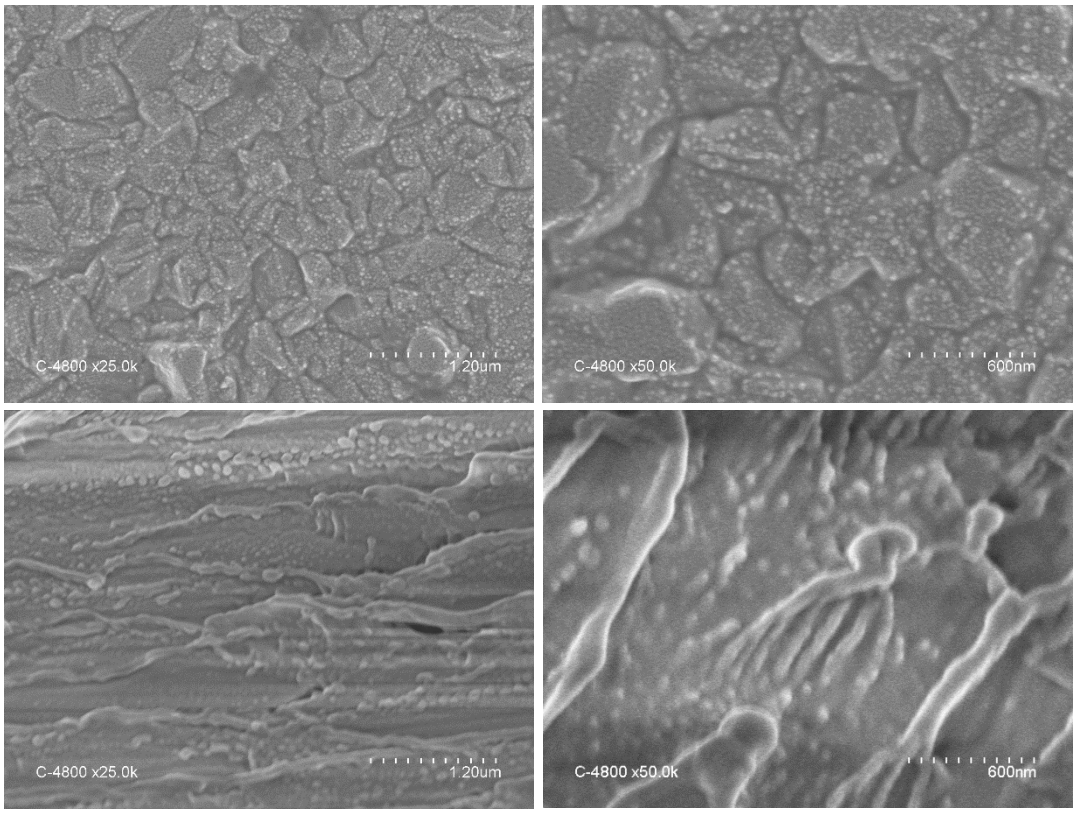


Figure 14 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{18}AB$

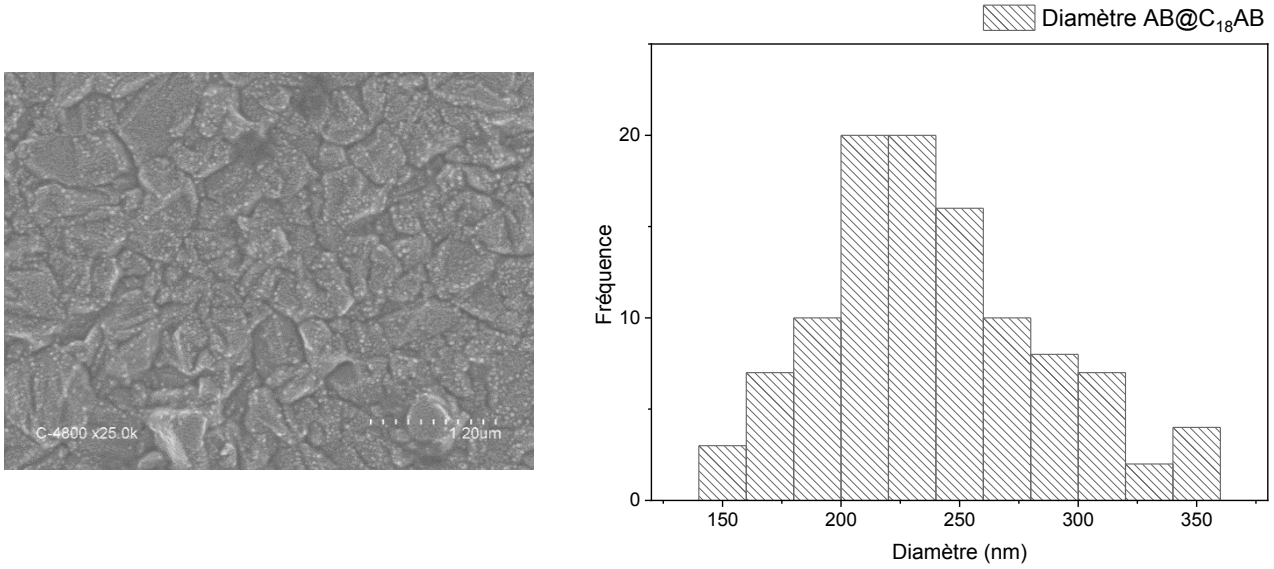


Figure 15 : Histogramme statistique (à droite) de la taille des particules observées sur l'image MEB (à gauche)

3.3 Nanostructuration de l'ammonia borane : Essais avec les nouveaux adduits amine boranes

D'autres essais de nanostructuration et de mise en forme de l'ammonia borane ont été effectués avec les adduits, dénommés NAB et présentés dans le Chapitre 3, soit : le BIPHAB, le (C12)2AB, le CHEAB, le C2C6AB et le Cyclo3AB. Des composites avec un rapport molaire AB@AAB de 506/1 ont été élaborés afin d'étudier l'effet des groupements carbonés sur la structuration de l'ammonia borane. Les **Figures 16** à **20** présentent les images obtenues par MEB de ces différents matériaux.

La **Figure 16** présentent les images MEB sur les composites AB@**BIPHAB**. Il est possible d'observer des arrangements ou alignements en lamelles d'ammonia borane. Ils possèdent tous la même longueur (1 mm) et la même largeur (60 µm). Il est donc possible de créer des microstructures d'ammonia borane originales par addition de l'adduit BIPHAB. Les structures sont néanmoins mal définies et se confondent avec de l'ammonia borane non-organisé.

Les images présentées sur la **Figure 17** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **(C12)2AB**. Nous ne pouvons pas y distinguer de nanoparticules AB@(C12)2AB. Sur les **Figures 17b, 17c** et **17d**, il est possible de discerner des objets poreux de tailles comprises entre 45 µm et 1,7 mm. Toutefois, les molécules avec une chaine de type (C12)2 ont des capacités d'assemblage et d'auto-assemblage reconnues (phase vésiculaire, hexagonal ou lamellaire),[21,22] et il serait intéressant de poursuivre les investigations avec d'autres rapports molaires, par exemple.

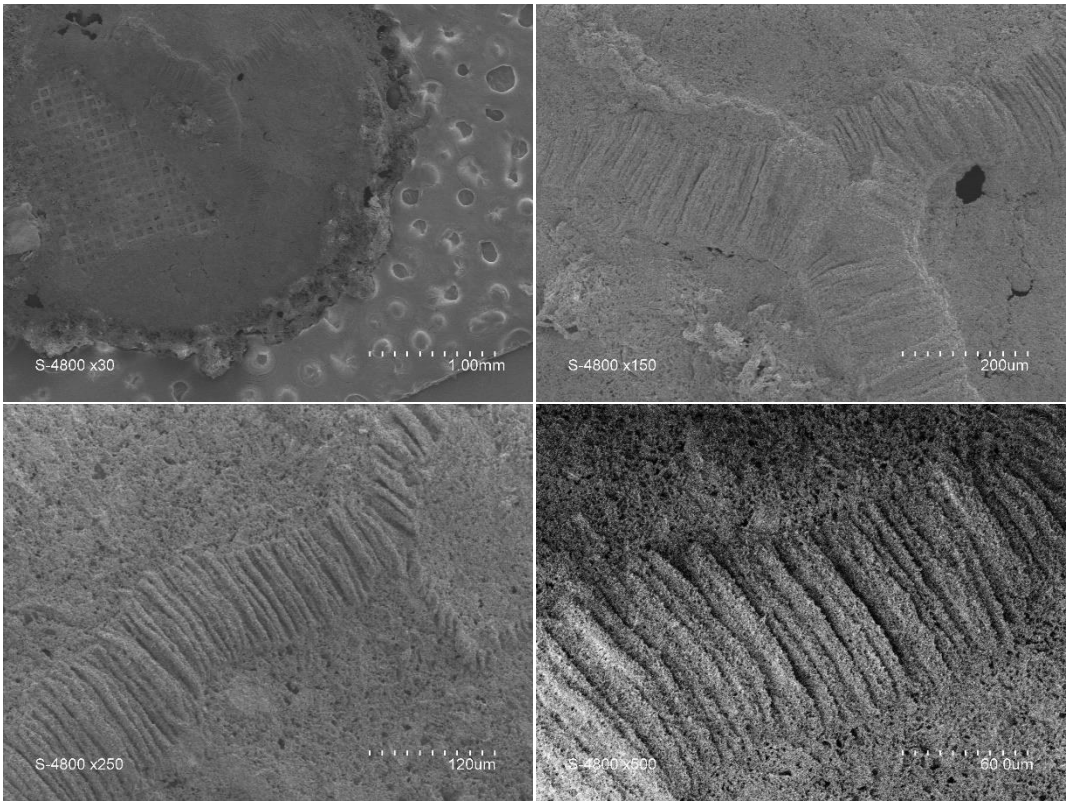


Figure 16 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le BIPHAB

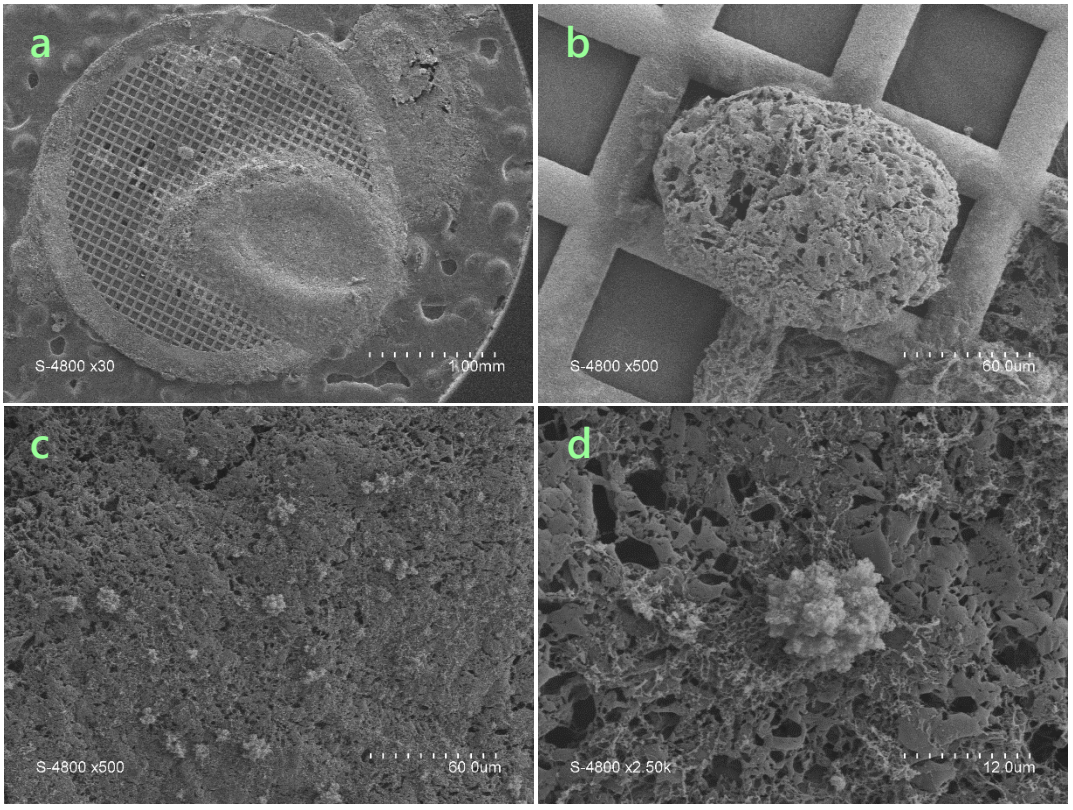


Figure 17 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le (C12)2AB

Les images présentées sur la **Figure 18** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **CHEAB**. Il est possible d'y observer des nanoparticules et des particules plus ou moins agrégées d'AB@CHEAB. Sur la **Figure 18d,** une certaine régularité d'environ 120 nm dans la taille de ces nanoparticules, est observée. Cependant, nous distinguons des formes re-solubilisées d'ammonia borane avec des nanoparticules surnageantes qui sont collées les unes aux autres. Ceci explique peut-être pourquoi la forme de ces nanoparticules se distingue mal. Dans la **Figure 18b**, des amas de ces nanoparticules (de 60 à 180 nm) sont également observables mais ne présentent aucun arrangement particulier. Des études supplémentaires seront engagées afin de vérifier le caractère sphérique des nanoparticules.

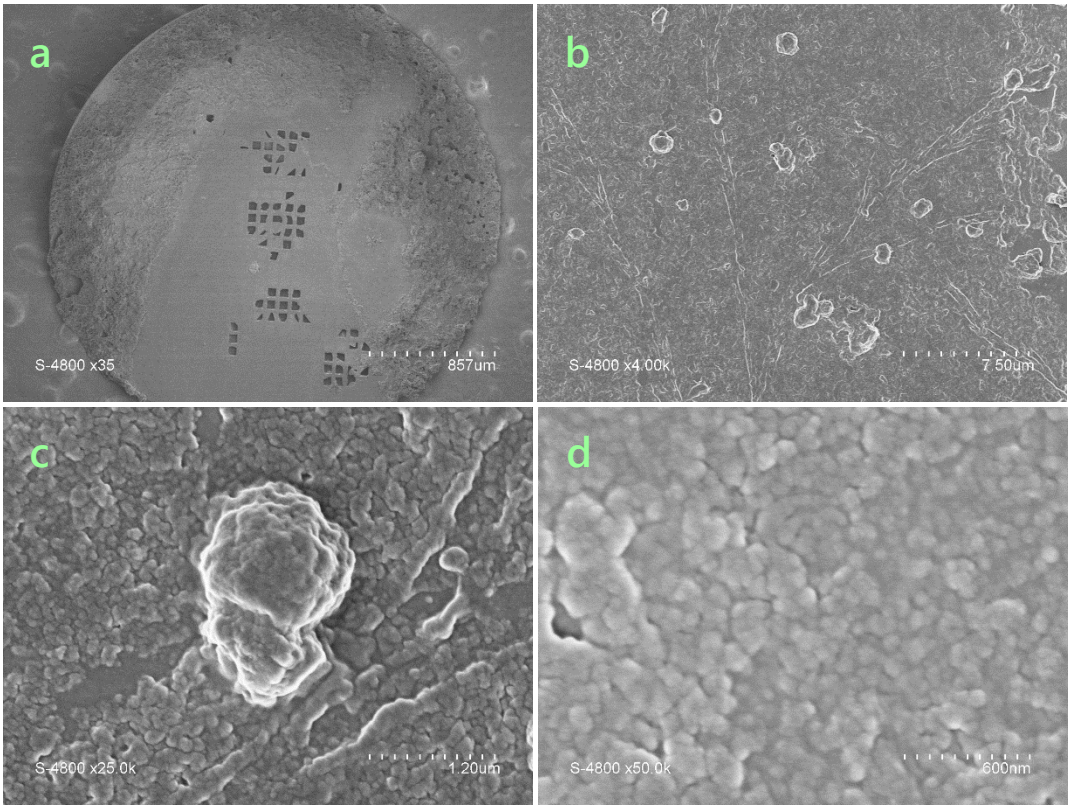


Figure 18 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le CHEAB

Les images présentées sur la **Figure 19** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **C2C6AB**. Des nanoparticules AB@C2C6AB, d'une taille variant de 150 à 180 nm sont visibles. Cette molécule C2C6AB a une conformation similaire au tensio-actif sodium di-

(2-éthylhexyl) sulfosuccinate (possédant une chaine hexyle et un groupement éthyle sur le deuxième carbone de la chaine C6 (C2C6)).[23] Malgré un aspect « fondu », les particules semblent relativement sphériques rappelant les nanoparticules obtenues avec AB@C_{16}AB. Avec ces observations, il est fort probable que la méthode d'antiprécipitation par l'utilisation du C2C6AB comme agent tensio-actif permette la formation de nanoparticules d'ammonia borane avec le rapport molaire 506/1. Des études plus approfondis sont à prévoir afin de mieux caractériser et de séparer les nanoparticules de même qu'à éviter si possible leur re-solubilisation (aspect « fondu »).

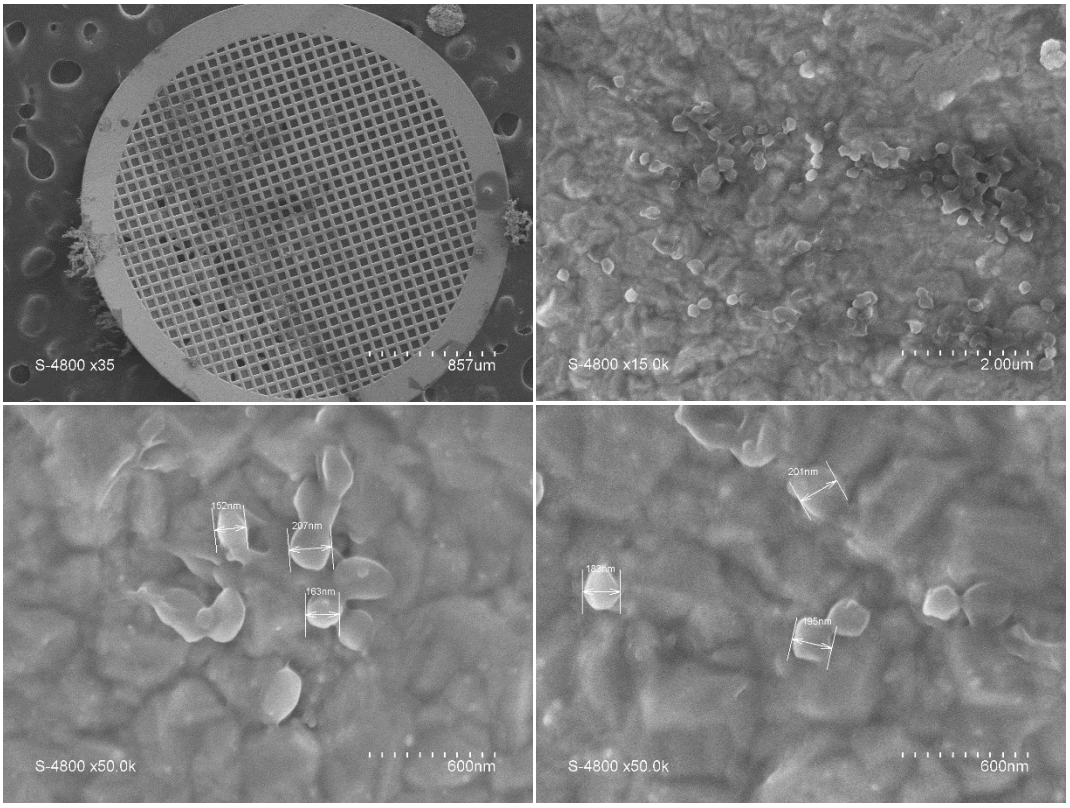


Figure 19 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le C2C6AB

Les images présentées sur la **Figure 20** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le **Cyclo3AB** et montrent qu'aucune nanoparticule AB@Cyclo3AB a été observée. Aucun amas ou arrangement particulier n'est observable. Néanmoins, nous retrouvons de l'ammonia borane totalement désorganisé (comparer la **Figure 2** et **20**).

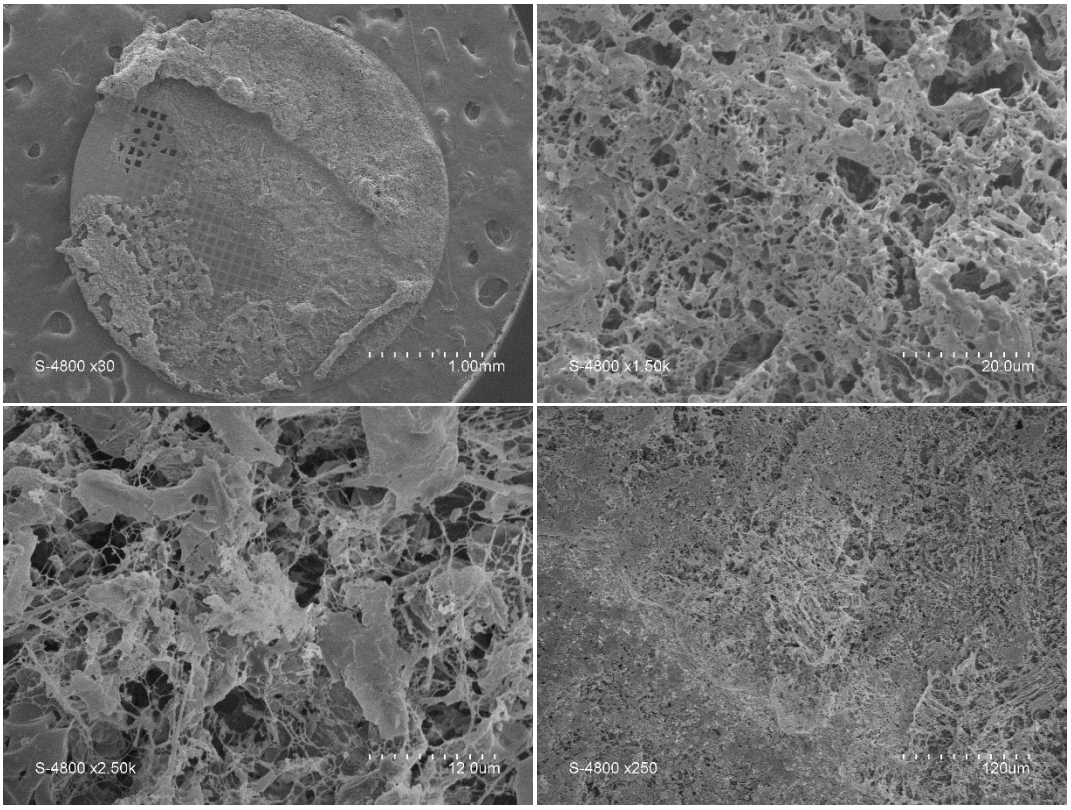


Figure 20 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le Cyclo3AB

4 Conclusion

Il est possible de structurer l'ammonia borane en particules nanométrique en utilisant des adduits amine boranes. Des nanoparticules d'ammonia borane d'une taille moyenne de 145 ± 12,5 nm ont été obtenues avec l'hexadécylamine borane ($C_{16}AB$). Nous avons étudié un rapport molaire de 506 moles d'ammonia borane pour 1 mole de $C_{16}AB$ (506/1), permettant l'obtention de sphères micrométriques 1 à 2 mm poreuses. Avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 250/1, aucun assemblage des nanoparticules n'est observé. Et, avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 127/1, les composites s'assemblent en lamelles/copeaux de 200 nm d'épaisseur. Ces observations nous indiquent que la structuration de l'ammonia borane est dépendante de la concentration en adduit.

Afin d'étudier le comportement et l'assemblage de l'ammonia borane avec d'autres adduits,

nous avons choisi d'étudier l'effet de la longueur des chaines alkyles sur la formation de nanoparticules. Les adduits $C_{12}AB$, $C_{14}AB$ et $C_{18}AB$ ont été étudiés, et il est possible de nanostructurer l'ammonia borane avec ces adduits via la formation nanoparticules sphériques d'ammonia borane. Nous avons aussi pu observer un certain lien avec la longueur des chaines alkyles : la taille moyenne des particules AB@C_xAB augmente lorsque la longueur de chaine augmente de 40 à 225 nm.

Pour continuer ces études structurales, nous avons étudié tous les NAB à disposition, avec le rapport molaire AB@NAB de 506/1. Toutes les molécules étant différentes les unes des autres, aucun lien entre les NAB n'est à démontrer. AB@BIPHAB révèle une structuration en lamelles (d'une hauteur de 1 mm et d'une largeur de 60 µm). AB@(C12)2AB ne présente aucune nanostructuration ; des amas d'une taille variant de 45 µm à 1,7 mm sont observables. AB@CHEAB et AB@C2C6AB, révèlent la présence de nanoparticules sphériques d'une taille allant de 60 à 200 nm, s'apparentant à des micelles inverses. Quant aux nanoparticules des AB@CHEAB et AB@C2C6AB, elles sont collées les unes aux autres. Le Cyclo3AB, quant à lui, ne paraît pas avoir d'effet sur la structuration de l'ammonia borane.

Aucune étude de stabilité à l'hydrolyse, à l'O_2 ou bien thermique n'a pour le moment été réalisée sur ces nouveaux matériaux AB@AAB par manque de temps. Des études de stabilités sont à prévoir.

Finalement, afin d'ouvrir une voie supplémentaire, nous avons étudié un autre paramètre. Une étape de préparation de l'AB@C_{16}AB a été modifiée en optant pour une extraction des solvants par séchage par CO_2 supercritique. Il est à noter que dans le protocole initial, l'extraction des solvants se faisait par une simple élimination des solvants sous atmosphère inerte et à température ambiante, dans une boite à gant. La technique de séchage par CO_2 supercritique nous a permis d'obtenir un auto-assemblage de nanoparticules d'ammonia borane en structure polyédriques et micrométriques. Les images présentées sur la **Figure 21** sont issues de l'antiprécipitation de l'ammonia borane en utilisant le rapport molaire **AB@C16AB** de **506/1** et préparé suite au séchage supercritique. Ces images montrent sur les **Figures 21c** et **21d** des

nanoparticules d'AB@C_{16}AB d'environ 100 nm. De surcroît, sur toutes les images de la **Figure 21** montrent des structurations colonnaires de l'ammonia borane. Les différents grossissement MEB permettent de suggérer que le séchage par CO_2 supercritique n'influe pas sur l'assemblage en nanoparticules de l'ammonia borane.

L'ensemble de ces résultats démontre toute l'importance des liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et donc des interactions qu'il peut y avoir entre l'ammonia borane et les adduits étudiés. Ces structures obtenues nous permettent d'espérer l'obtention de matériaux BN poreux et dopés en carbone.

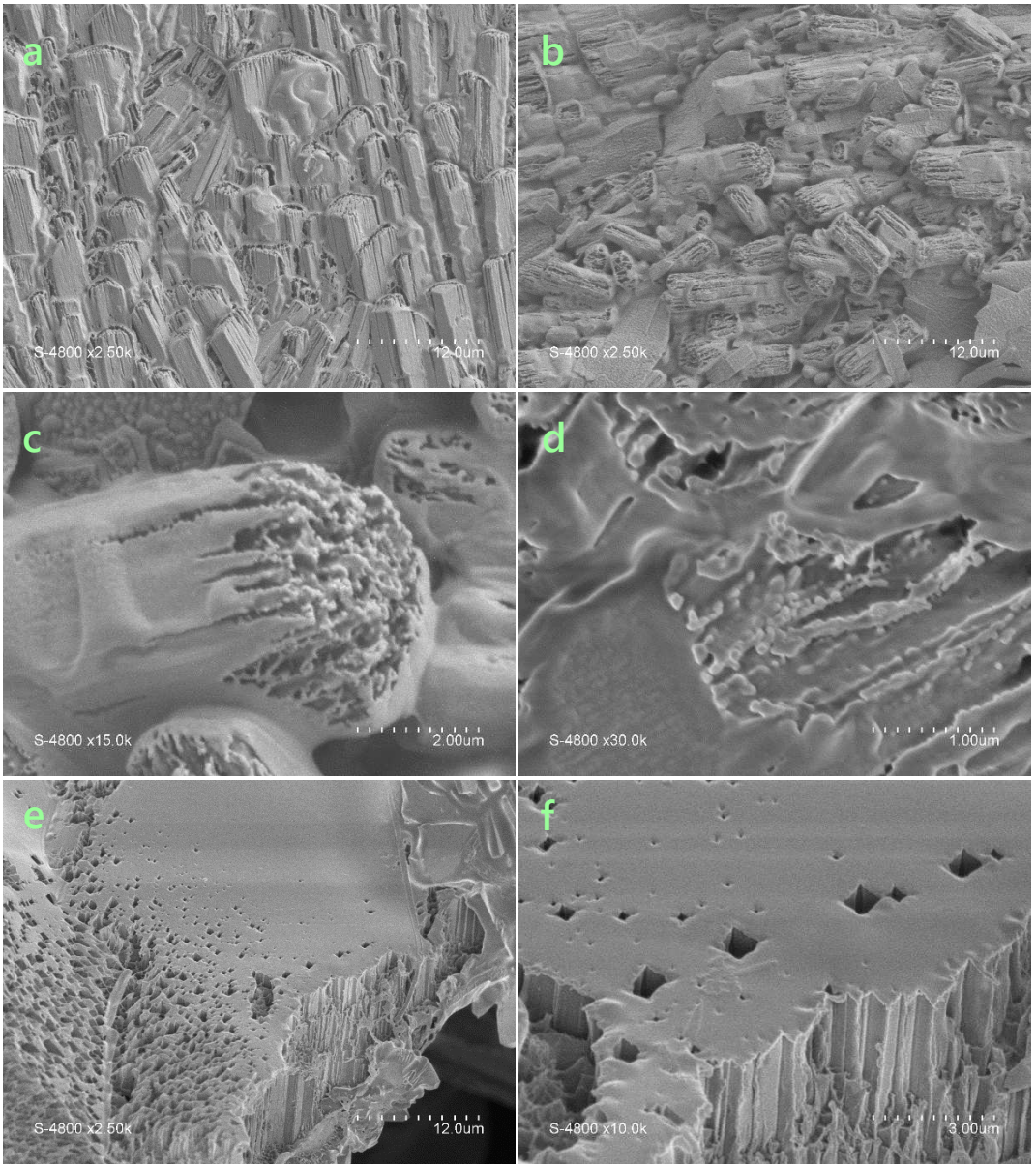


Figure 21 : Micrographes MEB d'ammonia borane préparé via la méthode d'antiprécipitation avec le $C_{16}AB$ avec un rapport molaire AB@$C_{16}AB$ de 506/1 et séché par CO_2 supercritique

5 Références

(1) Shore, S. G.; Parry, R. W. The Crystalline Compound Ammonia-Borane,1 H_3NBH_3. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, *77* (22), 6084–6085. https://doi.org/10.1021/ja01627a103

(2) Demirci, U. B. Ammonia Borane, a Material with Exceptional Properties for Chemical Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, *42* (15), 9978–10013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154

(3) Wolf, G.; Baumann, J.; Baitalow, F.; Hoffmann, F. P. Calorimetric Process Monitoring of Thermal Decomposition of B–N–H Compounds. *Thermochim. Acta* 2000, *343* (1), 19–25. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00365-2

(4) Yan, J.-M.; Zhang, X.-B.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q. Iron-Nanoparticle-Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47* (12), 2287–2289. https://doi.org/10.1002/anie.200704943

(5) Li, P.-Z.; Aijaz, A.; Xu, Q. Highly Dispersed Surfactant-Free Nickel Nanoparticles and Their Remarkable Catalytic Activity in the Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51* (27), 6753–6756. https://doi.org/10.1002/anie.201202055

(6) Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Hess, N. J.; Bowden, M.; Rassat, S.; Zheng, F.; Rappe, K.; Autrey, T. The Effects of Chemical Additives on the Induction Phase in Solid-State Thermal Decomposition of Ammonia Borane. *Chem. Mater.* 2008, *20* (16), 5332–5336. https://doi.org/10.1021/cm801253u

(7) Diyabalanage, H. V. K.; Shrestha, R. P.; Semelsberger, T. A.; Scott, B. L.; Bowden, M. E.; Davis, B. L.; Burrell, A. K. Calcium Amidotrihydroborate: A Hydrogen Storage Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46* (47), 8995–8997. https://doi.org/10.1002/anie.200702240

(8) Turani-I-Belloto, K.; Castilla-Martinez, C. A.; Cot, D.; Petit, E.; Benarib, S.; Demirci, U. B. Nanosized Ammonia Borane for Solid-State Hydrogen Storage: Outcomes, Limitations, Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, *46* (10), 7351–7370. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.224

(9) Gutowska, A.; Li, L.; Shin, Y.; Wang, C. M.; Li, X. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T. Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44* (23), 3578–3582. https://doi.org/10.1002/anie.200462602

(10) Li, L.; Yao, X.; Sun, C.; Du, A.; Cheng, L.; Zhu, Z.; Yu, C.; Zou, J.; Smith, S. C.; Wang, P.; Cheng, H.-M.; Frost, R. L.; (Max) Lu, G. Q. Lithium-Catalyzed Dehydrogenation of Ammonia Borane within Mesoporous Carbon Framework for Chemical Hydrogen Storage. *Adv. Funct. Mater.* 2009, *19* (2), 265–271. https://doi.org/10.1002/adfm.200801111

(11) Li, Z.; Zhu, G.; Lu, G.; Qiu, S.; Yao, X. Ammonia Borane Confined by a Metal- Organic Framework for Chemical Hydrogen Storage: Enhancing Kinetics and Eliminating

Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132* (5), 1490–1491.
(12) Song, Y.; Ma, N.; Ma, X.; Fang, F.; Chen, X.; Guo, Y. Synthesis of Ammonia Borane Nanoparticles and the Diammoniate of Diborane by Direct Combination of Diborane and Ammonia. *Chem. – Eur. J.* 2016, *22* (18), 6228–6233. https://doi.org/10.1002/chem.201600367
(13) Lai, Q.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Demirci, U. B. Nanosizing Ammonia Borane with Nickel – An All-Solid and All-in-One Approach for H_2 Generation by Hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, *43* (31), 14498–14506. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.124
(14) Valero-Pedraza, M.-J.; Cot, D.; Petit, E.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. Ammonia Borane Nanospheres for Hydrogen Storage. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, *2* (2), 1129–1138. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00176
(15) Chen, X.; Zhao, J.-C.; Shore, S. G. The Roles of Dihydrogen Bonds in Amine Borane Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2013, *46* (11), 2666–2675. https://doi.org/10.1021/ar400099g.
(16) Theodoratou, A.; Turani-I-Belloto, K.; Petit, E.; Dourdain, S.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. Synthesis of N-Dodecylamine Borane $C_{12}H_{25}NH_2BH_3$, Its Stability against Hydrolysis, and Its Characterization in THF. *J. Mol. Struct.* 2022, *1248*, 131484. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131484
(17) Turani-I-Belloto, K.; Valero-Pedraza, M.-J.; Chiriac, R.; Toche, F.; Granier, D.; Cot, D.; Petit, E.; Yot, P. G.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. A Series of Primary Alkylamine Borane Adducts $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$: Synthesis and Properties. *ChemistrySelect* 2021, *6* (37), 9853–9860. https://doi.org/10.1002/slct.202103126
(18) Wang, T.; Aguey-Zinsou, K.-F. Controlling the Growth of $NaBH_4$ Nanoparticles for Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrog. Energy* 2020, *45* (3), 2054–2067. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.061
(19) Kameo, A.; Suzuki, A.; Torigoe, K.; Esumi, K. Fiber-like Gold Particles Prepared in Cationic Micelles by UV Irradiation: Effect of Alkyl Chain Length of Cationic Surfactant on Particle Size. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, *241* (1), 289–292. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7706
(20) Berr, S. Solvent Isotope Effects on Alkytrimethylammonium Bromide Micelles as a Function of Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem.* 1987, *91* (18), 4760–4765.
(21) Caria, A.; Khan, A. Phase Behavior of Catanionic Surfactant Mixtures: Sodium Bis(2-Ethylhexyl)Sulfosuccinate−Didodecyldimethylammonium Bromide−Water System. *Langmuir* 1996, *12* (26), 6282–6290. https://doi.org/10.1021/la960581z
(22) Grillo, I.; Penfold, J.; Tucker, I.; Cousin, F. Spontaneous Formation of Nanovesicles in Mixtures of Nonionic and Dialkyl Chain Cationic Surfactants Studied by Surface Tension and SANS. *Langmuir* 2009, *25* (7), 3932–3943. https://doi.org/10.1021/la802435h
(23) Khan, A.; Regev, O. Mixed Surfactants: Sodium Bis(2-Ethyl-Hexyl)Sulphosuccinate-Didodecyldimethyl-Ammonium Bromide- Water System. In *Trends in Colloid and Interface Science VIII*; Ottewill, R. H., Rennie, A. R., Eds.; Steinkopff: Darmstadt, 1994; pp 146–150.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

Notre objectif était de combiner l'ammonia borane et des adduits amine boranes pour élaborer via un processus d'assemblage, de l'ammonia borane nanostructuré. Les adduits amine boranes devaient avoir un double rôle : agent d'assemblage pour l'obtention d'une variété de nanostructures d'ammonia borane et source de « carbone » pour la production de BN(C) dans une étape de pyrolyse ultérieure.

Pour répondre à cet objectif, le premier enjeu de ce travail a été de développer la synthèse d'un ensemble d'adduits amine boranes. La synthèse de nouvelles molécules est encore plus attractive si les rendements sont élevés, la purification facile, utilisant des procédés combinant peu d'étapes de réaction et une température de réaction proche de l'ambiante.[1*] Nous avons démontré qu'avec une réaction acide-base de Lewis entre un alkylamine (C_4A à $C_{18}A$) et un complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$, il est possible d'obtenir en une étape des molécules $C_xH_{2x+1}NH_2BH_3$ avec une pureté supérieure à 95 % (d'après les analyses IRTF, Raman et de spectroscopie RMN du ^1H et ^{11}B). Les analyses IRTF et Raman nous ont donné des indications claires sur la présence de liaison B-H, et B-N ainsi que la modification de la force de la liaison N-H. La bande d'élongation de cette liaison se décale vers le rouge, ce qui prouve la formation de la liaison R-NH_2-BH_3. Les analyses RMN liquide du spin des noyaux ^1H et ^{11}B nous ont permis de confirmer la synthèse de nos adduits, mais également de vérifier leur pureté (supérieure à 95 % pour l'ensemble des C_xAB). La RMN solide à l'angle magique du ^{11}B nous a permis de vérifier que le seul environnement bore présent était NBH_3. Nous avons aussi effectué des études thermiques avec premièrement des analyses calorimétriques. En comparant la valeur des températures de fusion de nos C_xAB, avec celle des précurseurs amines C_xA, nous avons observé une augmentation de +20 °C à +40 °C. Nous en avons déduit que les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 induisent une meilleure stabilité thermique. Une deuxième étude thermique a été faite sur les C_xAB par des analyses thermogravimétriques. Cela nous a notamment permis d'identifier un comportement de dégradation particulier lors de la thermolyse. Ainsi, nous avons observé que tous les C_xAB

[1*] Kralisch, D.; Ott, D.; Gericke, D. Rules and Benefits of Life Cycle Assessment in Green Chemical Process and Synthesis Design: A Tutorial Review. *Green Chem* 2015, *17* (1), 123–145. https://doi.org/10.1039/C4GC01153H.

perdaient en premier lieu, par déhydrocouplage de l'hydrogène moléculaire H_2. Ce déhydrocouplage est dû à la présence d'hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et d'hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2. Ces informations mettent en évidence la présence d'interactions dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre chacune des molécules C_xAB. Enfin, par analyses cristallographiques DRX, nous avons confirmé la présence de liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 des C_xAB. L'arrangement particulier en tête-bêche des C_xAB que nous avons pu observer par l'affinement des résultats DRX nous a permis de conclure cela (**Figure 1**). Le premier enjeu de ce travail a été atteint. Il serait intéressant de découvrir les capacités d'auto-assemblage de ces molécules dans différents solvants, comme l'étude publiée sur l'adduit dodécylamine borane par Antigoni et coll.,[2+]. Ainsi les connaissances sur les liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ pourraient être développés sur l'ensemble de nos adduits, avec par exemple une étude de l'assemblage dans l'acétonitrile. Les éléments de réponse sur la mise en forme de matériaux $AB@C_xAB$ en solution dans l'acétonitrile pourraient être compris.

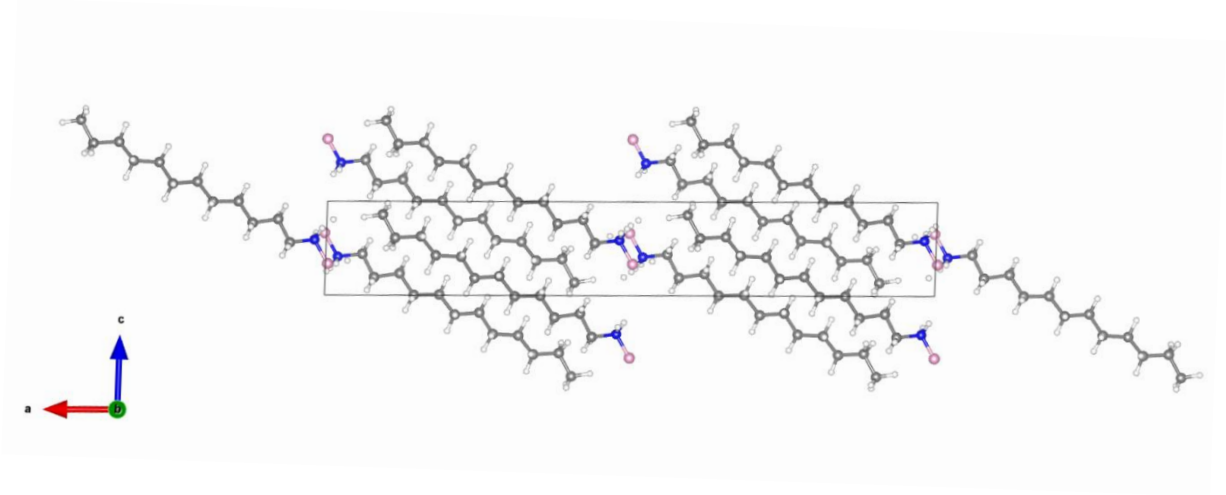


Figure 1 : Modèle structural du $C_{12}AB$ obtenu par l'affinement des résultats de DRX, selon l'axe *b* permettant de mettre évidence les interactions dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$

[2+] Theodoratou, A.; Turani-I-Belloto, K.; Petit, E.; Dourdain, S.; Alauzun, J. G.; Demirci, U. B. Synthesis of N-Dodecylamine Borane $C_{12}H_{25}NH_2BH_3$, Its Stability against Hydrolysis, and Its Characterization in THF. *J. Mol. Struct.* 2022, *1248*, 131484. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131484.

Avec le même procédé de synthèse, ajusté, l'enjeu suivant fut de développer des adduits amine boranes, avec des fonctions carbonées différentes de celle des fonctions alkyles. Nous avons démontré que l'utilisation d'amines (BIPHA, (C12)2A, CHEA, C2C6A et Cyclo3A) en réaction avec un complexe de borane diméthylsulfure $(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$, permet d'obtenir des molécules R-NH_2BH_3 avec une pureté supérieure à 92 % (d'après l'IRTF, le Raman et la RMN liquide du ^1H et ^{11}B). Nous retrouvons la représentation de ces molécules (NAB) dans le **Tableau 1** du Chapitre 3. Dans un premier temps, les analyses IRTF et Raman nous ont donné des indications claires sur la présence de liaisons B-H, et B-N. La force de la liaison N-H est également modifiée et s'est décalée vers le rouge prouvant ainsi la bonne formation de l'adduits amine borane avec toutes les amines précurseurs (BIPHA, (C12)2A, CHEA, C2C6A et Cyclo3A). Les analyses RMN liquide du ^1H et ^{11}B nous ont permis de confirmer la synthèse de nos adduits, mais également de vérifier leur pureté. La RMN solide à l'angle magique du ^{11}B nous a permis de vérifier que l'environnement de l'atome bore était NBH_3. Tout comme pour les C_xAB, nous avons effectué des études thermiques avec premièrement des analyses calorimétriques. En comparant la valeur des températures de fusion de nos NAB, avec celle des précurseurs amines, nous avons observé une augmentation de +11 °C jusqu'à +148 °C. Ceci nous donne une information essentielle sur nos molécules, et nous en avons déduit qu'en raison des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 cela induit une meilleure stabilité thermique des NAB par rapport aux amines. Les analyses thermogravimétriques nous ont notamment permis d'identifier un comportement de dégradation particulier lors de la thermolyse. Ainsi, nous avons observé que tous les NAB perdaient en premier lieu, par déhydrocouplage, de l'hydrogène moléculaire H_2 provenant de la recombinaison des hydrogènes hydridiques $H^{\delta-}$ des fonctions BH_3 et des hydrogènes protiques $H^{\delta+}$ des fonctions NH_2. Ces informations mettent en évidence la présence d'interaction dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre chacune des molécules NAB. Enfin, par analyses cristallographiques DRX, nous avons confirmé la présence de liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ entre les têtes NH_2BH_3 de deux NAB, le BIPHAB et CHEAB. Le deuxième enjeu de ce travail a donc aussi été atteint. Grâce au procédé de synthèse développé, nous avons pu mettre en évidence la pureté de nos matériaux et la présence de liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ régissant la stabilité des NAB. Cette deuxième partie

suggère un comportement similaire entre tous les adduits C_xAB et NAB : une stabilité est apportée par des liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et qui sont elles-mêmes dues à la présence des têtes NH_2BH_3 sur chacune des molécules. Nous avons aussi mis en évidence quelques perspectives. Premièrement, il est important de connaitre la stabilité des molécules vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrolyse. Deuxièmement, comme avec les C_xAB, nous avons démontré l'exothermicité des synthèses ; il serait intéressant de répéter les résultats obtenus de calorimétrie (Calvet) pour en ressortir une tendance comme dans le cas des C_xAB (**Figure 2**). Finalement, il serait important de terminer les études sur la cristallinité des molécules et démontrer un assemblage dans l'espace grâce aux liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ pour chacun des adduits. Du fait que certains adduits ne soient pas solides à température ambiante (C_4AB, C_6AB, C2C6AB et Cyclo3AB), il serait intéressant de pouvoir effectuer des analyses par diffraction des rayons X à basse température. Nos analyses calorimétriques nous donnent déjà des informations sur les températures de « travail » à l'état solide pour chacun des adduits cités. Par exemple, il faudrait travailler à en dessous de -30 °C pour étudier le C4AB et en dessous de -80 °C pour le C2C6AB.

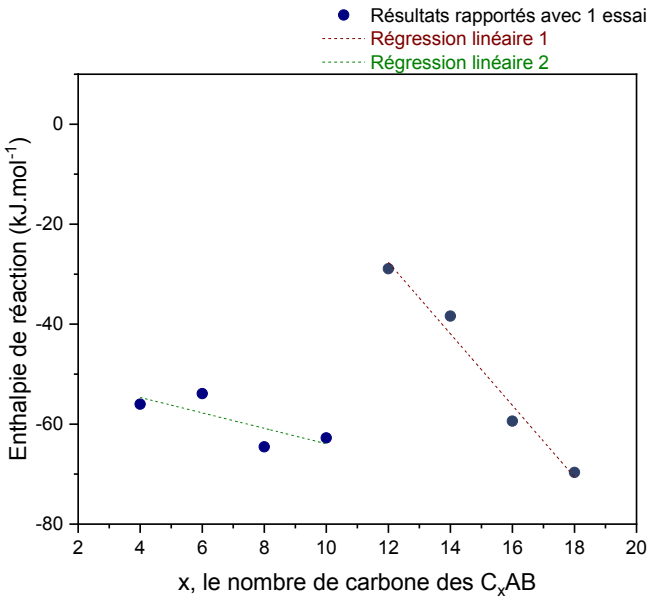


Figure 2 : Compilation des valeurs d'enthalpie de réaction des C_xAB et tendances hypothétiques de l'évolution des enthalpies

Une fois que ces molécules amine boranes ont été synthétisées et caractérisées, nous avons imaginé qu'il était possible de contrôler l'assemblage des molécules d'ammonia borane. Le contrôle de la structuration des molécules d'ammonia borane dépend directement des propriétés des adduits amine boranes que nous souhaitons utiliser comme agent d'assemblage. Ce sont les liaisons dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ qui régissent les propriétés des adduits. Précisément, il est possible de contrôler la mise en forme à l'échelle nanométrique de l'ammonia borane grâce à une technique d'assemblage utilisant les interactions dihydrogène $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ possibles, entre les adduits amine boranes $R\text{-}NH_2\text{-}BH_3$ et l'ammonia borane $H_3N\text{-}BH_3$. Des particules d'ammonia borane à l'échelle nanométrique ont été obtenues par la technique « d'antiprécipitation ». Dans un premier temps, avec un rapport molaire 506/1 entre l'ammonia borane et l'adduit l'hexadécylamine borane ($C_{16}AB$) en solution, nous avons obtenu des nanoparticules ayant une taille moyenne de 145 ± 12,5 nm. Nous avons effectué différents essais avec d'autres adduits de la même famille C_xAB en utilisant le même rapport molaire 506/1. Les adduits $C_{12}AB$, $C_{14}AB$ et $C_{18}AB$ ont été utilisés et nous avons à chaque fois obtenu des nanoparticules. Le fait intéressant est que, en augmentant la taille des chaînes alkyles de 12 à 18 carbones, l'évolution de la taille moyenne des nanoparticules augmente, et nous permet d'observer des molécules allant de 40 à 225 nm. L'ensemble de ces résultats démontre toute l'importance des liaisons dihydrogènes $B{-}H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}{-}N$ et donc des interactions qu'il peut y avoir entre l'ammonia borane et tous les adduits synthétisés durant cette thèse. Nous avons également effectué des essais en utilisant les NAB comme agent d'assemblage et des structures hétérogènes ont été obtenues. Mais ce n'est pas tout, l'importance des conditions expérimentales (rapport molaire ou méthode de séchage) a également été démontré sur l'auto-assemblage des nanoparticules d'ammonia borane. Toutefois, aucune étude en stabilité à l'oxygène et à l'humidité n'a été effectué, mais représente pourtant une étape cruciale pour valider le développement de ces composites. Néanmoins, outre les études de stabilité, des voies restent à être explorées dans le domaine de la structuration. Des études approfondies de structuration du matériaux $AB@C_{16}AB$ pourraient être réalisées, permettant ainsi d'explorer différents rapports molaire, rapports de solvant/contre solvant, rapport solvant/adduits, etc.

Nous allons nous replacer dans le contexte du stockage de l'hydrogène. Dans la littérature, nous avons répertorié les différentes voies d'amélioration des propriétés de stockage en hydrogène de l'ammonia borane. Pour récupérer l'hydrogène à partir de l'ammonia borane, deux voies ont notamment été mentionnées, la thermolyse et l'hydrolyse. Une des perspectives d'application que nous pourrions imager serait d'utiliser nos adduits comme précurseurs en H, les valeurs sont reportées dans le **Tableau 1.**

Tableau 1 : Liste des valeurs de la capacité massique théorique en stockage de l'hydrogène des adduits amine boranes

Nom de l'adduit	%m en H	Nom de l'adduit	%m en H
C_4AB	16,1	BIPHAB	7,6
C_6AB	15,6	(C12)2AB	8,2
C_8AB	15,3	CHEAB	14,2
$C_{10}AB$	15,2	C2C6AB	13,9
$C_{12}AB$	15,1	Cyclo3AB	13,9
$C_{14}AB$	14,9		
$C_{16}AB$	14,9		
$C_{18}AB$	14,8		

Ces valeurs semblent intéressantes et élevées. Dans l'ensemble, en comparaison avec l'ammonia borane (19,5 %m en H), les valeurs ne semblent pas si éloignées. Nous pourrions alors imager un potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Pour rappel, l'idéal technologique serait d'obtenir un matériau qui serait capable de libérer 5 %m en H dans une gamme de températures allant de 20 à 100 °C. Concernant nos adduits alkyles C_xAB, à 100 °C, nous ne dépassons pas les 1 % de perte de masse. Même si nos analyses de couplage ATG/µGC-MS nous ont démontré que cette perte de masse n'était que de l'hydrogène pur, cette valeur est trop faible pour pouvoir être valorisée. Concernant les autres adduits non-alkyle, aucune perte

de masse n'est observée lors de la thermolyse à 100 °C du BIPHAB, (C12)2AB et CHEAB. Pour les adduits C2C6AB et Cyclo3AB, une perte de masse ne dépassant pas les 1 % d'hydrogène pur est constatée. Il est aussi important de préciser que l'apparition de l'hydrogène H_2 dans nos analyses provient seulement du déhydrocouplage des fonctions NH_2BH_3, pas des hydrogènes H des fonctions carbonées. La pénalité massique que cela représente dans la capacité de libération d'hydrogène H_2 est très importante. Ces informations sont tirées des études menées de la section 3.5 du Chapitre 2 et de la section 3.5 du Chapitre 3.

Une perspective pourrait être d'hydrolyser ces adduits pour libérer de l'hydrogène H_2. Mais nous savons aussi que nos molécules possèdent des chaines d'hydrocarbures qui sont hydrophobes. L'hydrolyse serait peut-être une voie intéressante à emprunter pour récupérer ces hydrogènes, car cela permettrait de favoriser le contact des têtes NH_2BH_3 avec l'eau. Mais le pourcentage massique en hydrogène possiblement récupérable ne sera pas celui des valeurs théoriques, car les hydrogènes H provenant des fonctions carbonées ne pourront pas être valorisés. Suivant ces démonstrations, la capacité en stockage de l'hydrogène de nos adduits semble compromise si nous suivons les principes de thermolyse et d'hydrolyse. Ce chemin ne semble pas être, en toute objectivité, le plus intéressant à emprunter.

En ce qui concerne la synthèse de nos nanoparticules d'ammonia borane, les différentes études menées nous ont appris l'importance de l'échelle nanométrique dans la déstabilisation de l'ammonia borane. Ces études ont été menées pour améliorer les performances de stockage en hydrogène de l'ammonia borane. Dans le cas de synthèse de nanoparticules d'ammonia borane sans matériaux hôte de confinement, la littérature nous dit qu'une diminution de la température de libération de l'hydrogène (< 100 °C) est observée et/ou qu'une absence de sous-produit lors de la thermolyse est rapportée. Ce travail démontre que nous avons réussi là obtenir des nanoparticules d'ammonia borane par l'utilisation de nos adduits amine boranes comme agent d'assemblage. Les différentes études que nous avons rapportées nous démontrent qu'une investigation sur la déshydrogénation par thermolyse des nanoparticules AB@AAB s'inscrit parfaitement dans cette démarche. Une planification d'un tel projet de

recherche serait dans une continuité incontestable. En revanche, pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent, il serait difficile d'imaginer une hydrolyse de nanoparticules AB@AAB probablement recouvertes de fonctions hydrocarbures.

Pour conclure le travail présenté dans ce manuscrit, nous rappelons qu'il s'agit de la première étape de création d'un réseau BN avancé. La position du BN dans le domaine du stockage de l'hydrogène est unique et ce, pour 3 raisons. La première, le BN est apparu très tôt (en 2002) mais son développement a été limité. La deuxième, il y a eu beaucoup plus de travaux de calcul *ab initio* que de travaux expérimentaux. Ces études théoriques ont permis de mieux comprendre les propriétés de sorption de H_2 du BN tout en suggérant des pistes d'amélioration. Il y a maintenant un réel besoin de développer des matériaux à base de BN pour obtenir des preuves expérimentales. Le BN est déjà capable d'absorber de l'hydrogène à 20-25 °C, sous pression d'hydrogène (section 2.4.1 du Chapitre 1) et le stockage est réversible. C'est un grand avantage. Cependant, la désorption nécessite des températures supérieures à 100 °C (jusqu'à 300 °C), ce qui constitue l'un des problèmes limitant le développement du BN. Il existe 4 facteurs clés (texturaux et électroniques), que nous avons déjà décrit et ils expliquent la capacité du BN à adsorber de l'hydrogène H_2 en quantité à température ambiante. La solution présentée dans cette thèse pourrait peut-être y répondre. Avec les structures obtenues, faites de molécules précurseurs en élément bore, azote et carbone, nous ouvrons la porte vers l'obtention de matériaux BN poreux et dopés en carbone sans autre élément. Une autre doctorante poursuit ce projet. Les premières expériences ont été lancées et nous y avons vu les premiers résultats de mise en forme. Les images MEB de la **Figure 3** nous présentent la pyrolyse du matériau AB@(C12)2B faite à 1100 °C sous atmosphère N_2 à 100 $mL.min^{-1}$ avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.min^{-1}$. De nouvelles structures sont observables et les études texturales montrent une surface spécifique dépassant les 750 $m^2.g^{-1}$. L'analyse élémentaire du matériau présente le ratio élémentaire $BC_{0,05}N_{0,9}$. Ces premiers résultats démontrent que ce projet est en bonne voie vers l'objection d'un réseau BN dopé en carbone et poreux et nous espérons que le stockage réversible de l'hydrogène sera possible.

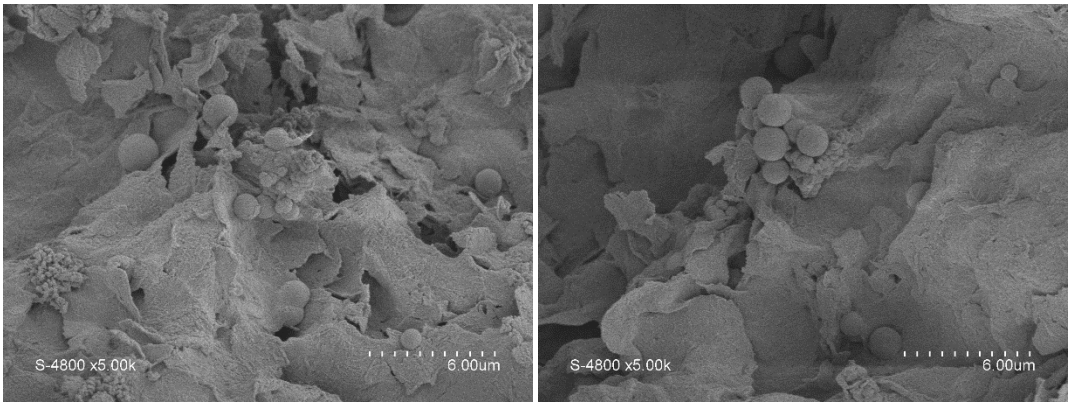


Figure 3 : Micrographes MEB d'AB@(C12)2AB pyrolysées à 1100 °C, 10 °C.min^{-1} sous N_2

ANNEXE

Adduits alkylamine boranes

Université de Montpellier

Kevin TURANI-I-BELLOTO

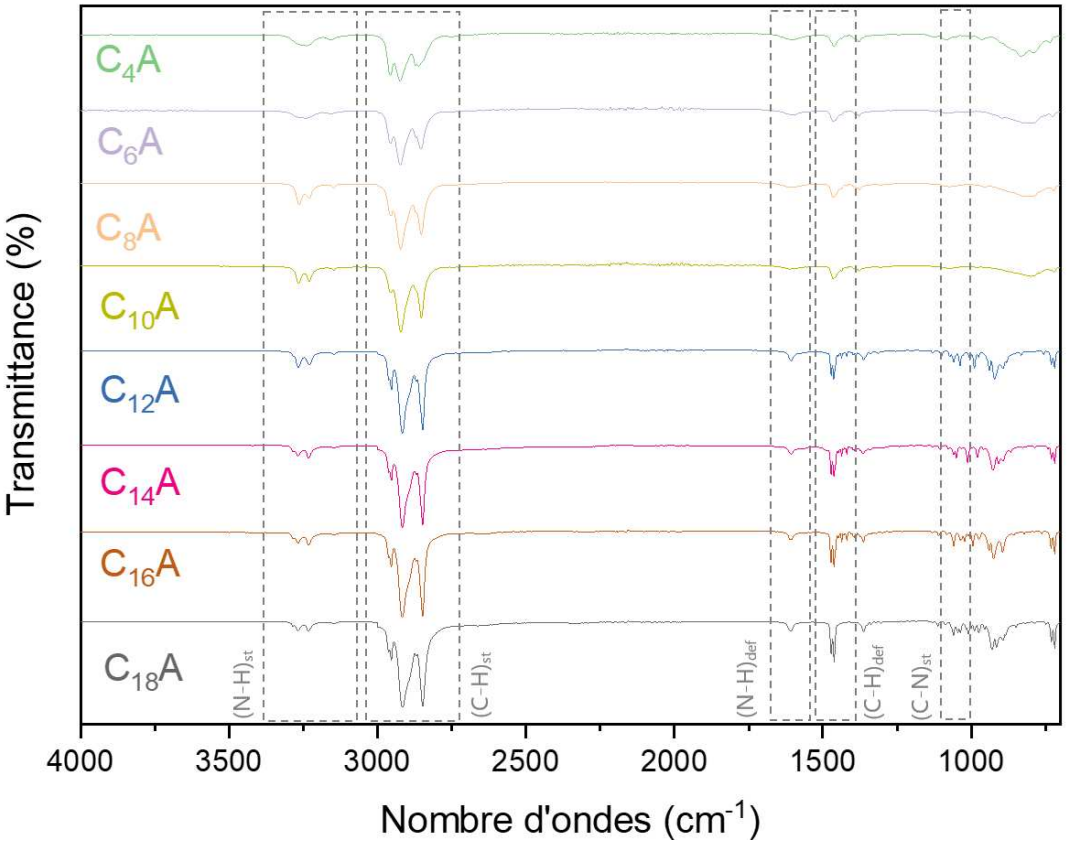


Figure A1 : Compilation des spectres FTIR des alkylamines primaires C_xA

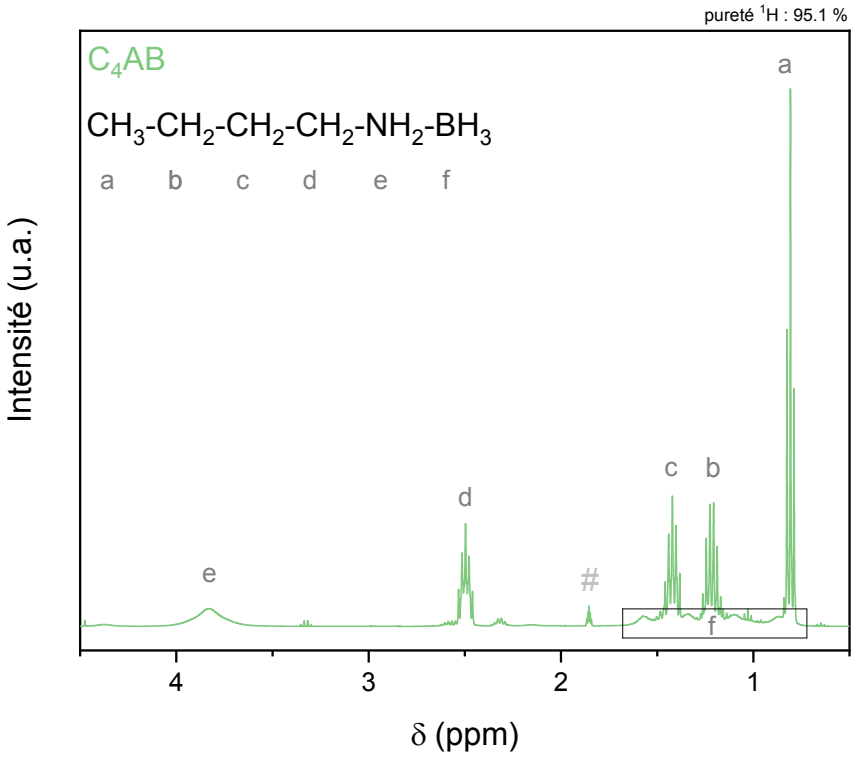


Figure A2 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du C_4AB solubilisé dans CD_3CN

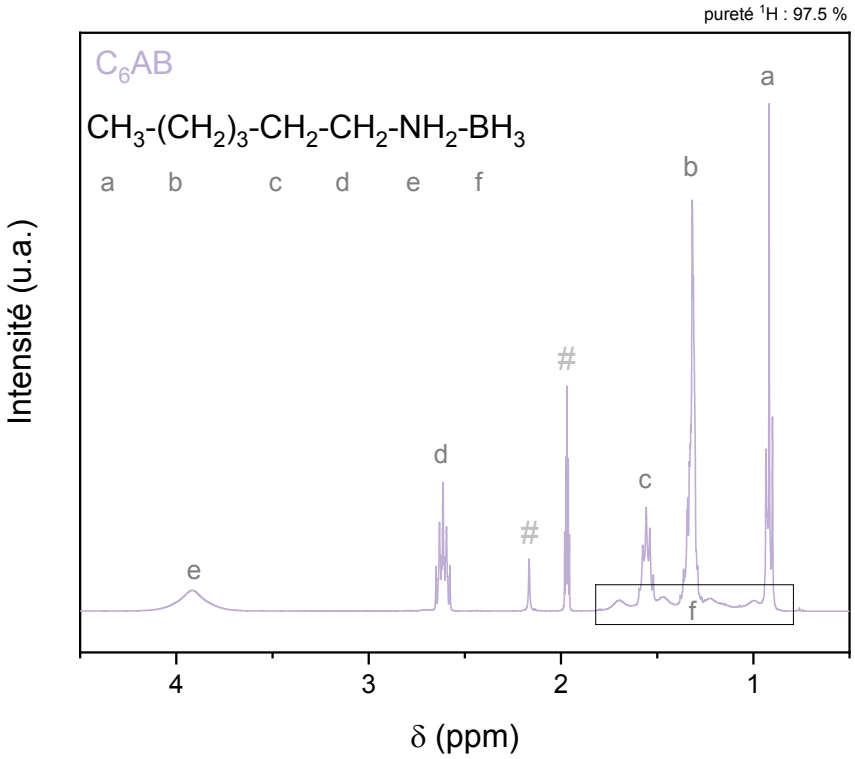


Figure A3 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du C_6AB solubilisé dans CD_3CN

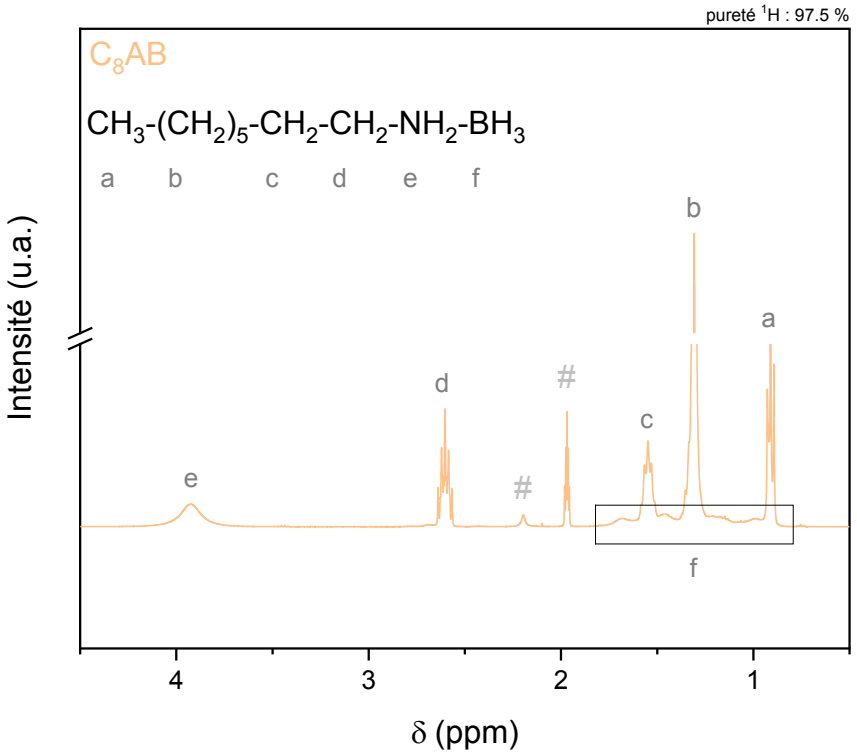


Figure A4 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du C_8AB solubilisé dans CD_3CN

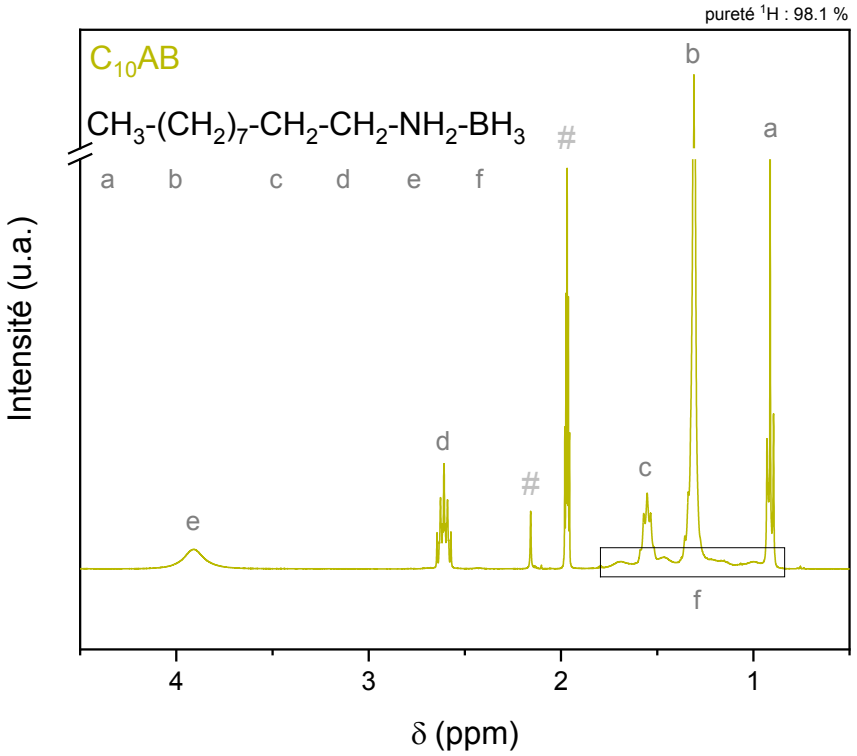


Figure A5 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{10}AB$ solubilisé dans CD_3CN

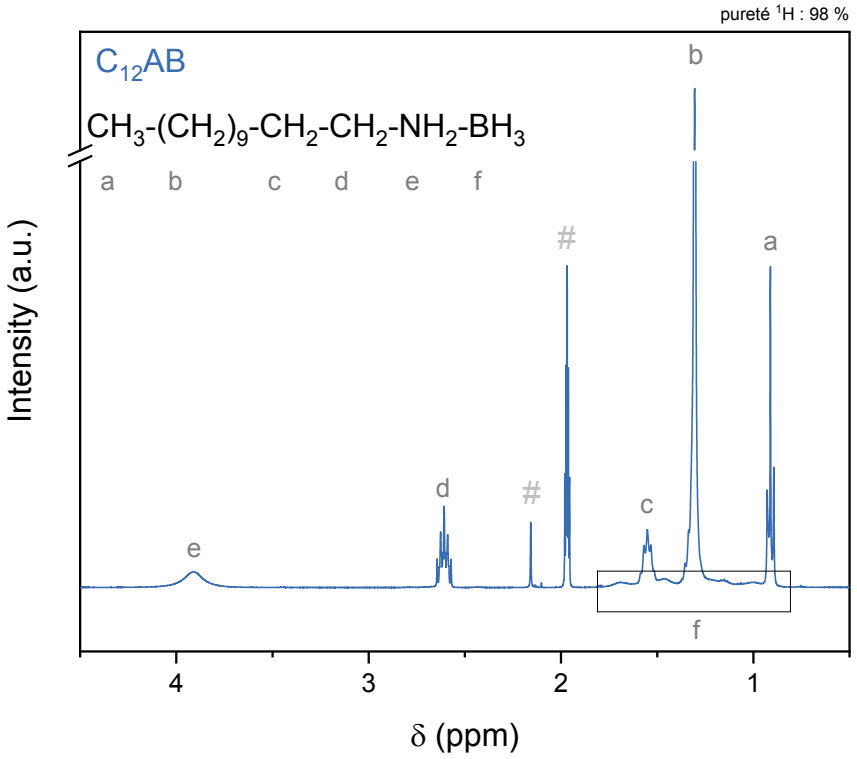


Figure A6 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{12}AB$ solubilisé dans CD_3CN

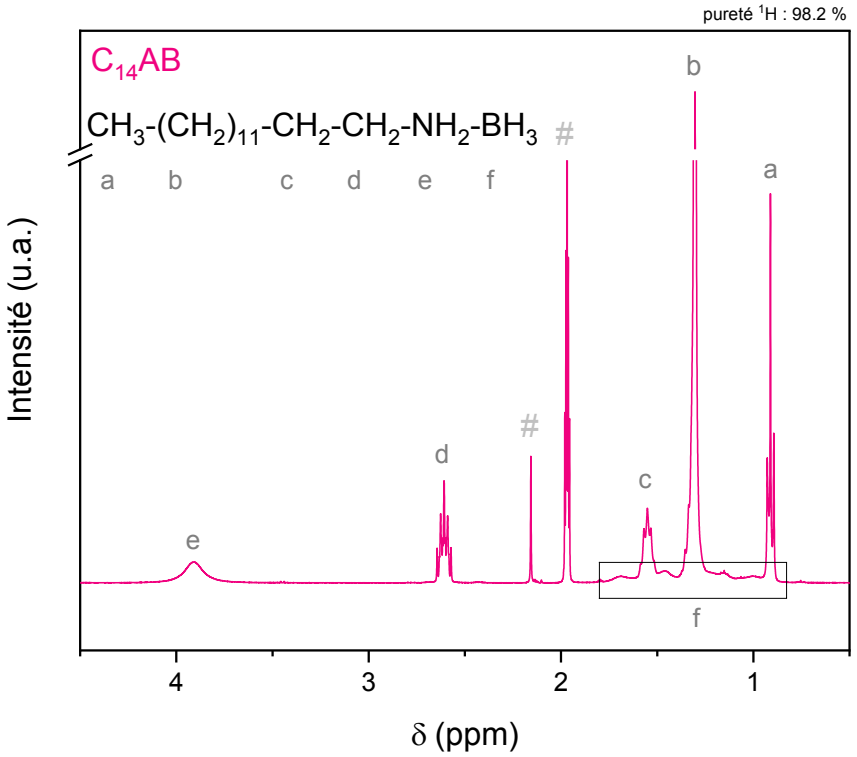


Figure A7 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{14}AB$ solubilisé dans CD_3CN

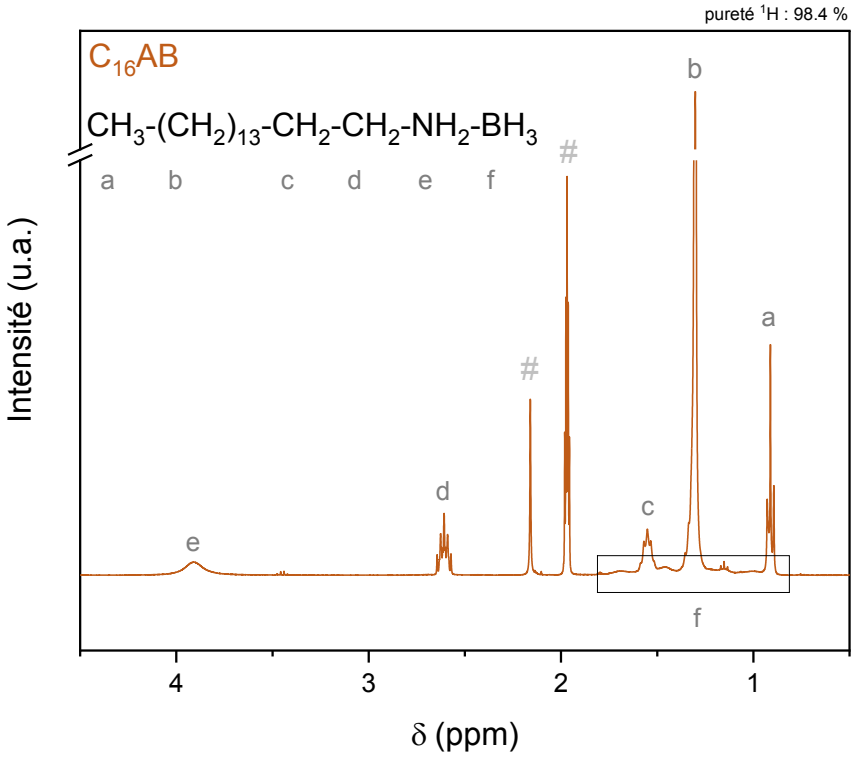


Figure A8 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{16}AB$ solubilisé dans CD_3CN

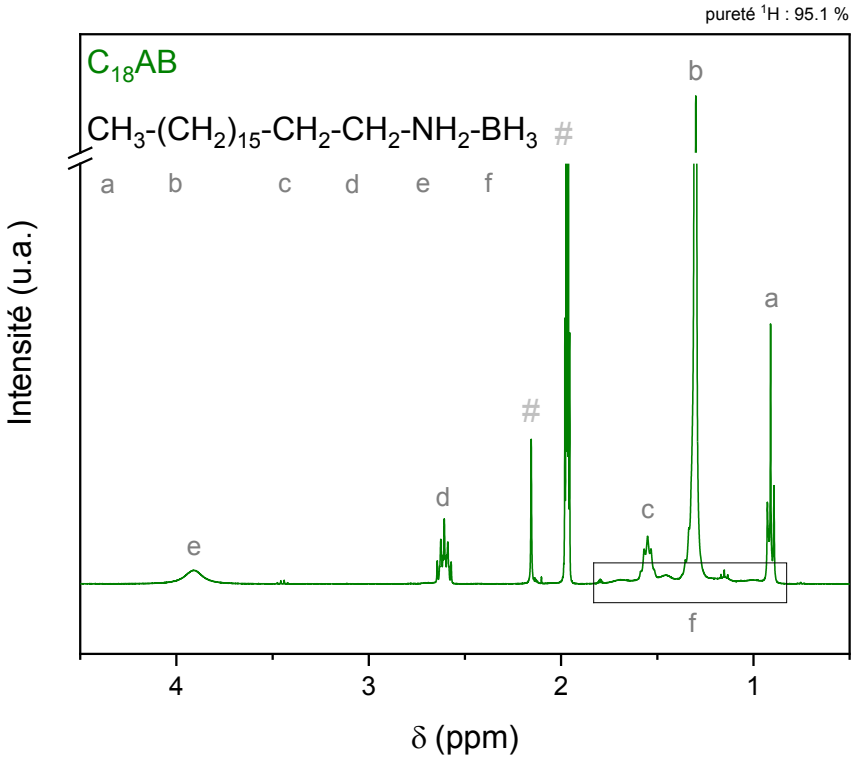


Figure A9 : Spectre RMN liquide du ^{1}H du $C_{18}AB$ solubilisé dans CD_3CN

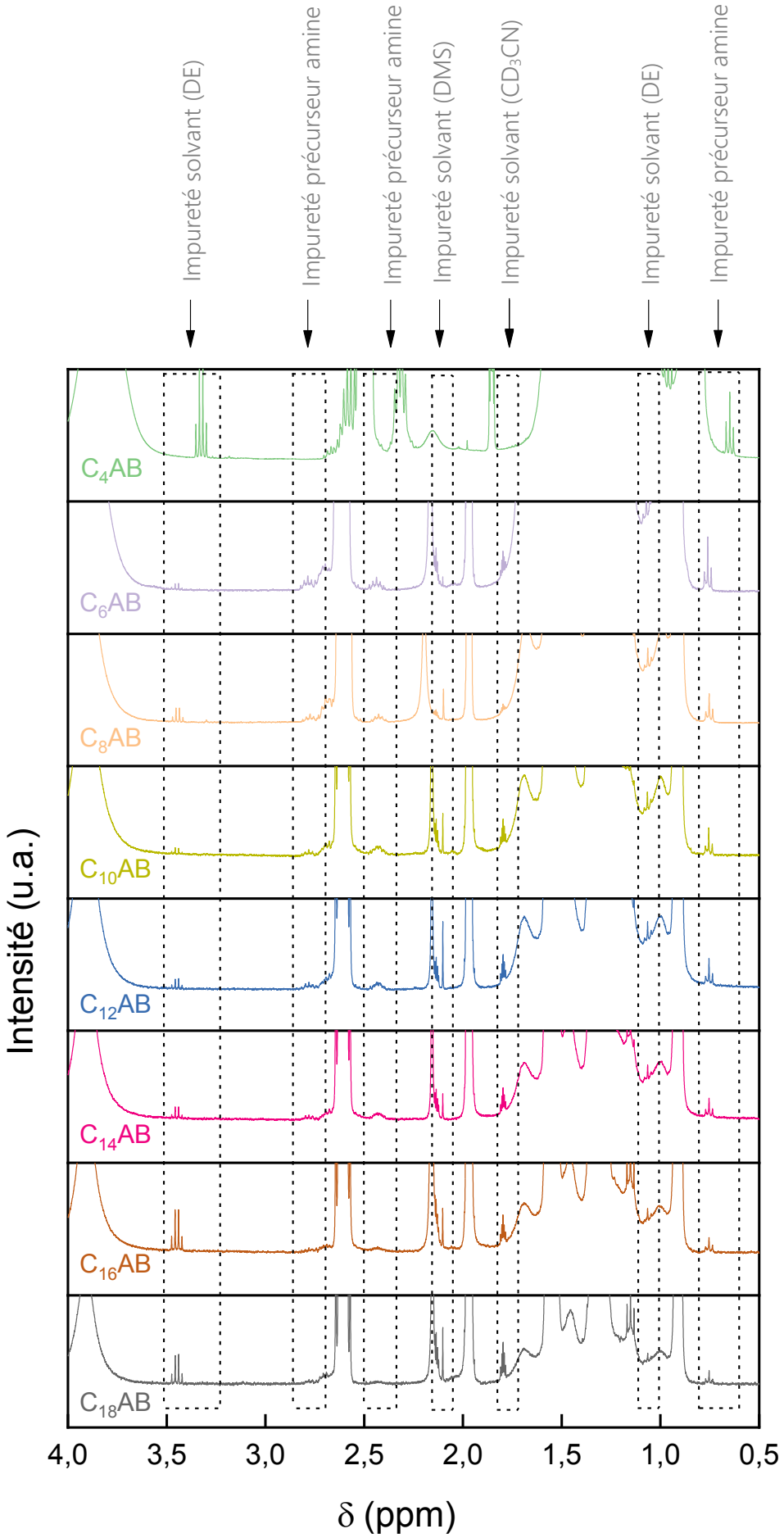


Figure A10 : Spectres RMN liquide du ^{1}H avec zoom sur les impuretés présentes dans les C_xAB solubilisés dans CD_3CN

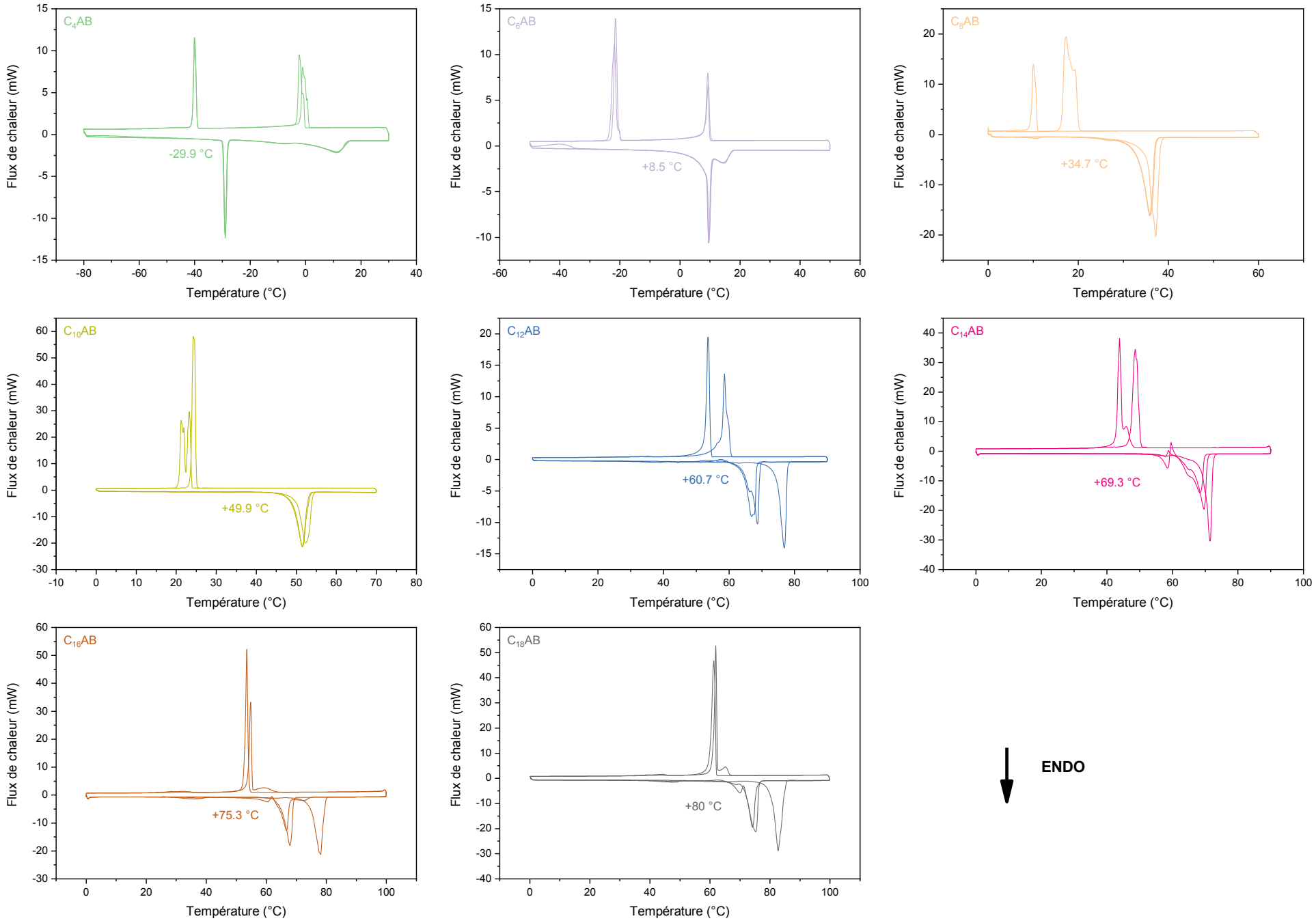


Figure A11 : Cycles de montée et de descente en température lors des ACD des C_xAB (2 cycles)

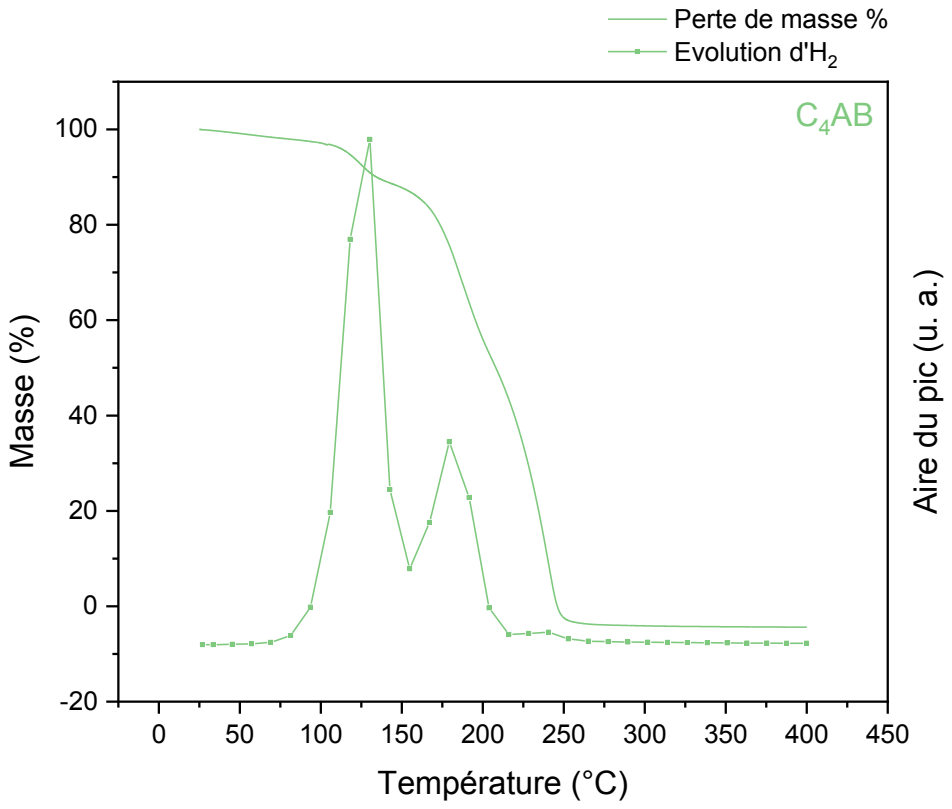


Figure A12 : Analyse ATG/µGC-MS du C_4AB de 25 à 400 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C4AB}=10,99 mg

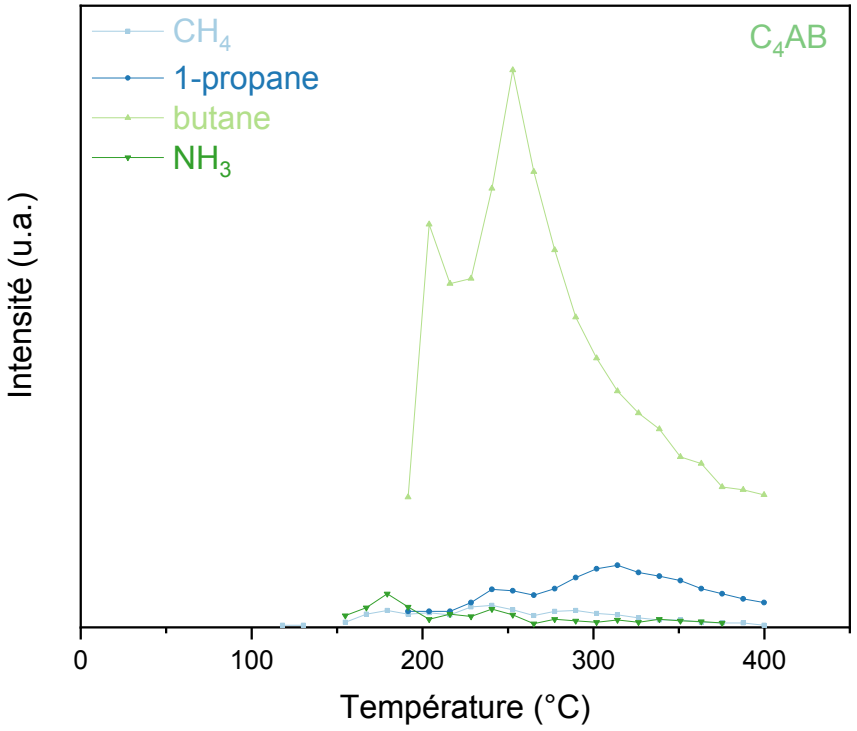


Figure A13 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du C_4AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

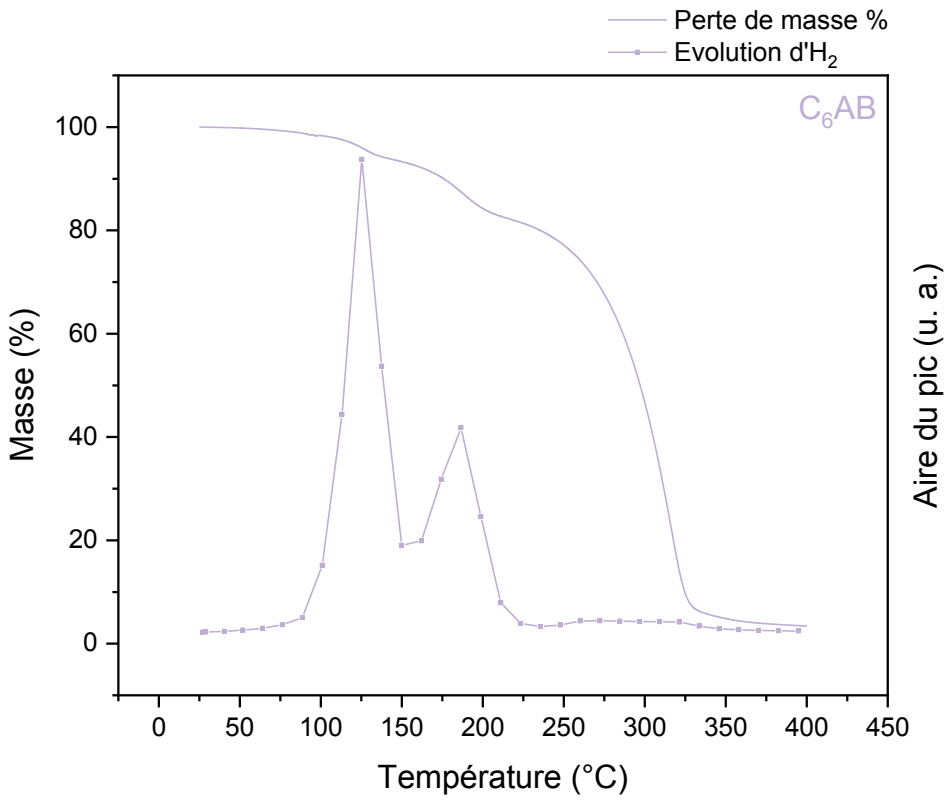


Figure A14 : Analyse ATG/µGC-MS du C_6AB de 25 à 400 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C6AB}=14,84 mg

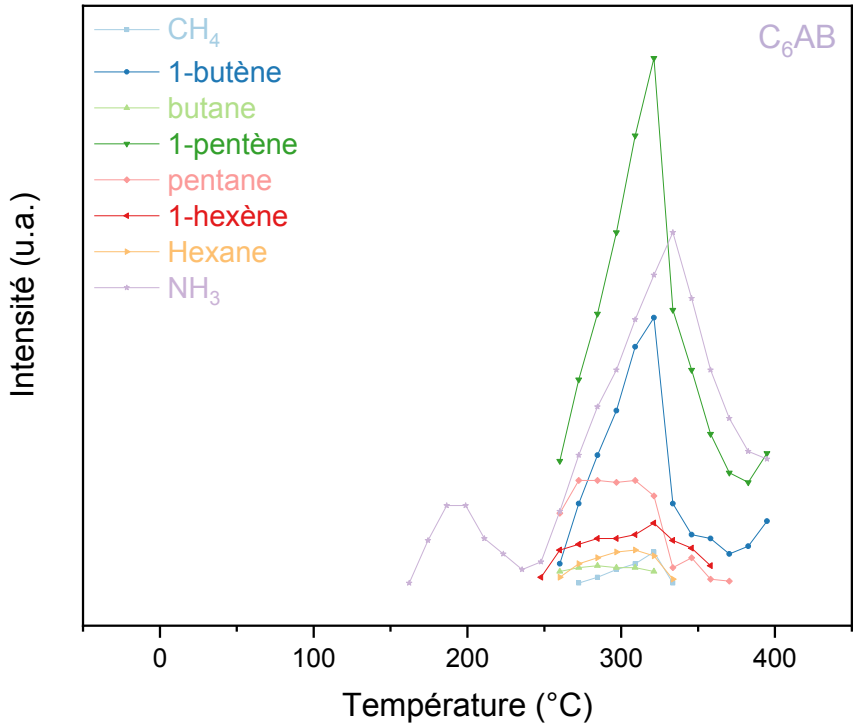


Figure A15 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du C_6AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

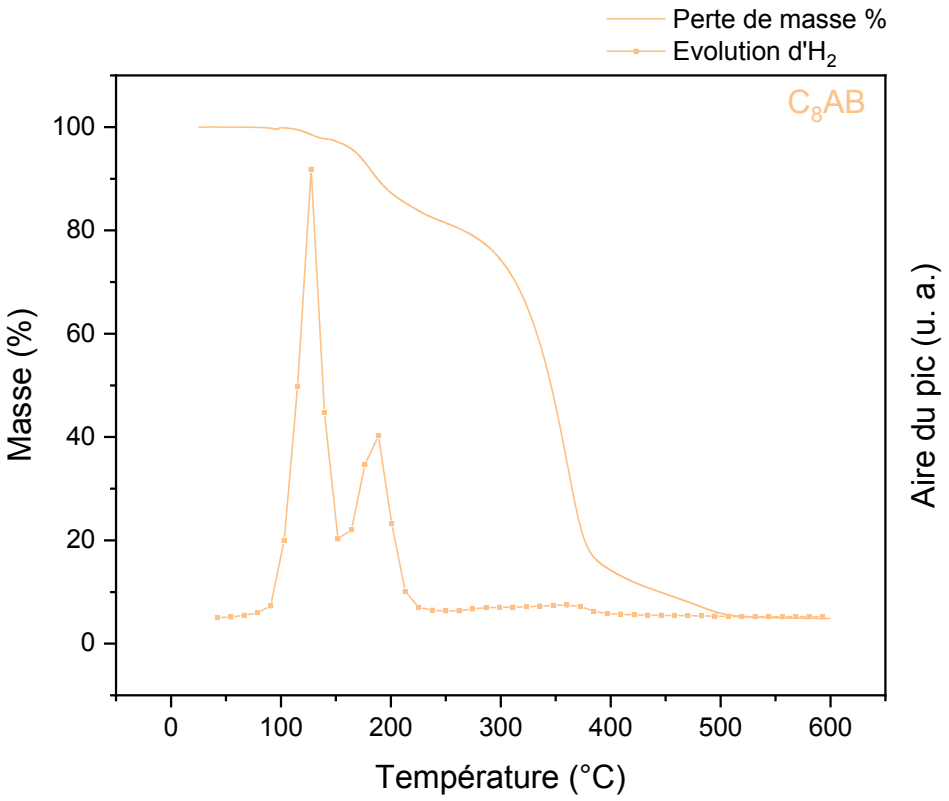


Figure A16 : Analyse ATG/µGC-MS du C_8AB de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C8AB}=13,85 mg

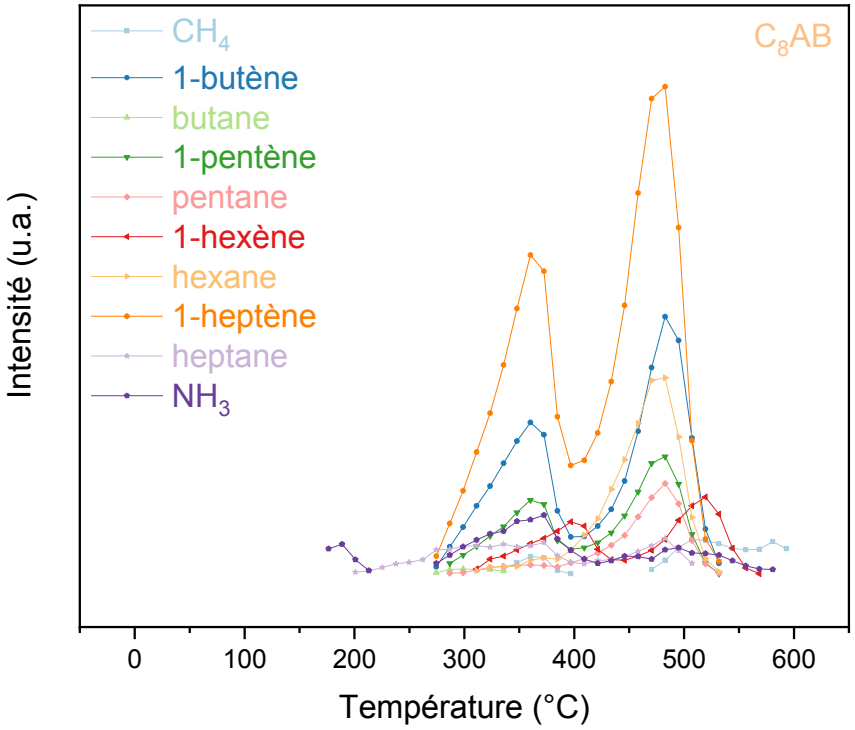


Figure A17 : Suivi de l'évolution des gaz de décomposition du C_8AB en fonction de la température, obtenu par ATG/µGC-MS

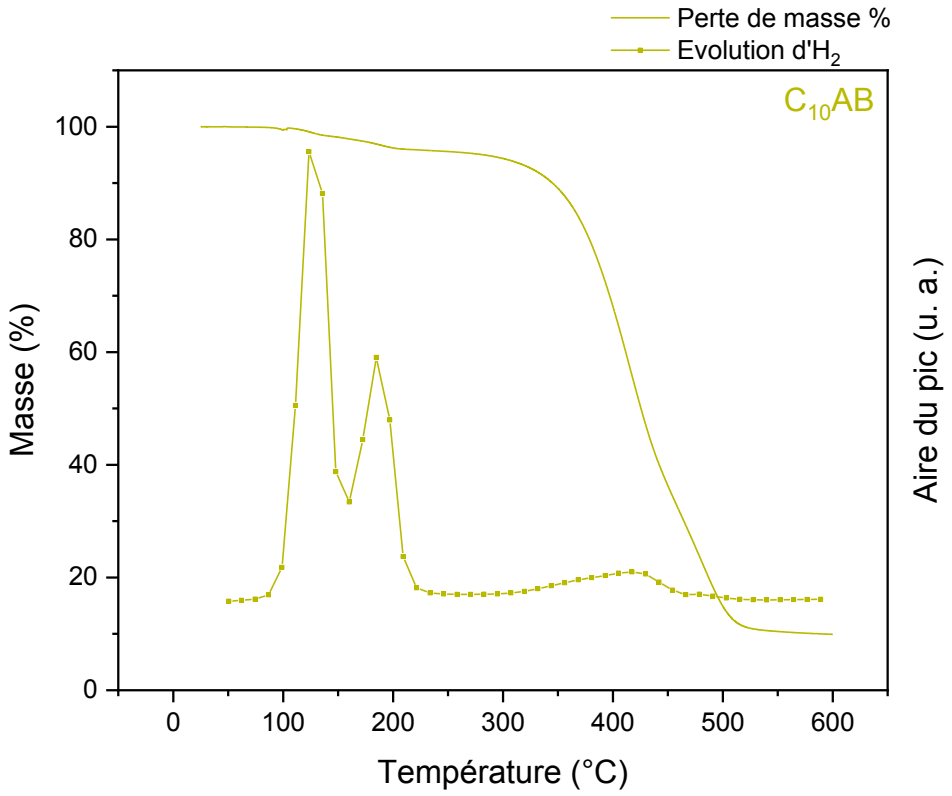


Figure A18 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{10}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C10AB}=11,96 mg

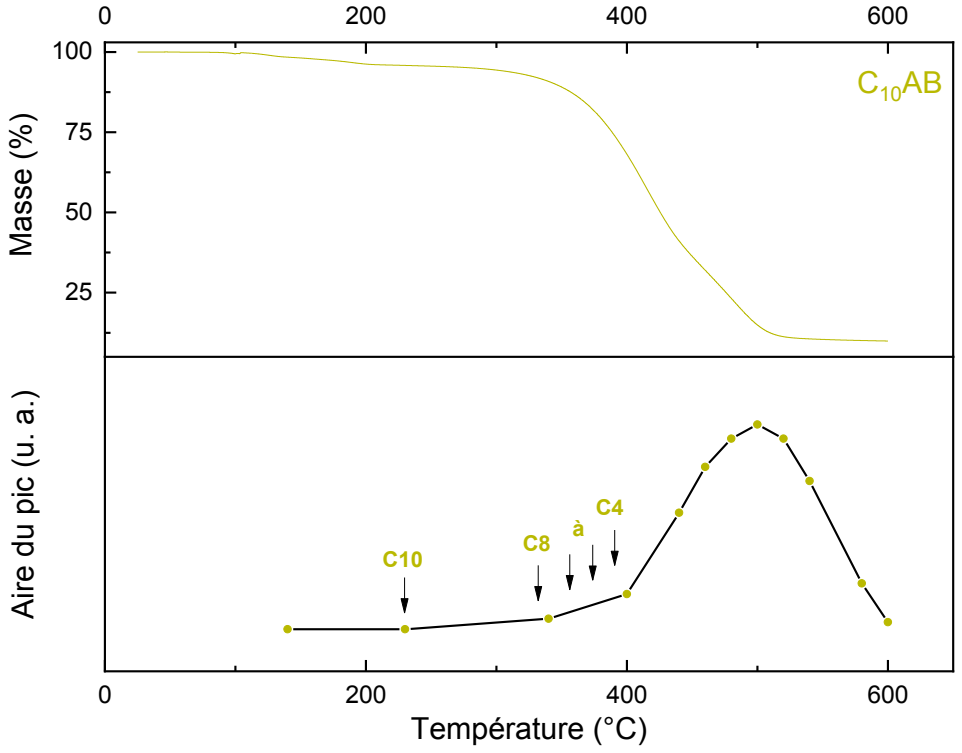


Figure A19 : Thermogramme ATG du $C_{10}AB$ (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température

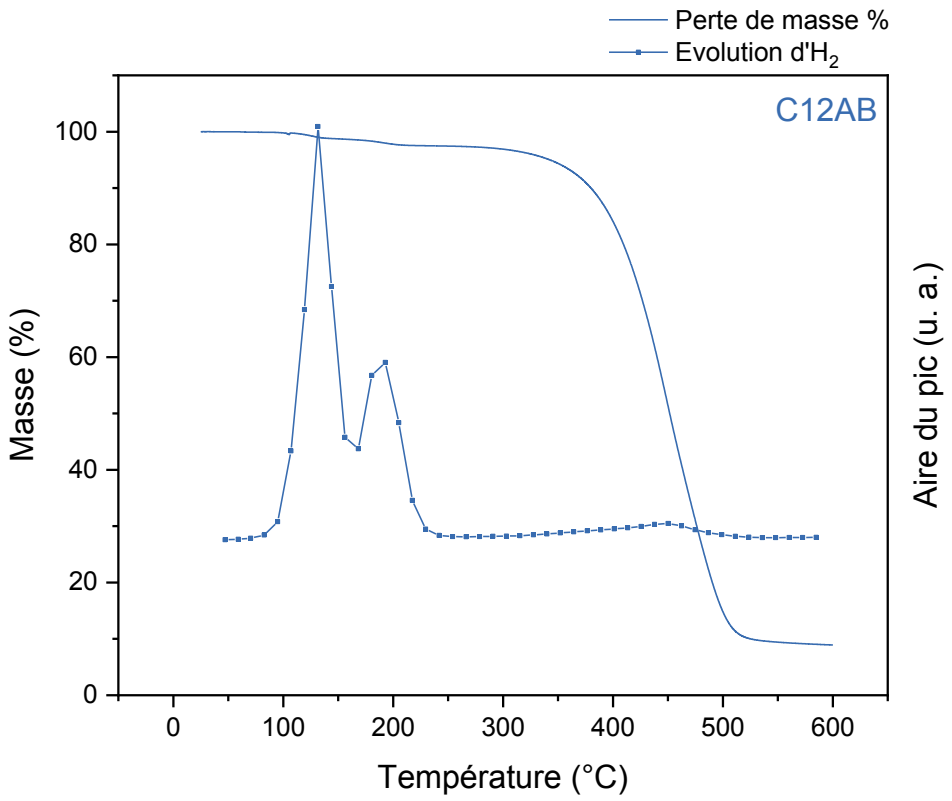


Figure A20 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{12}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C12AB}=12,48 mg

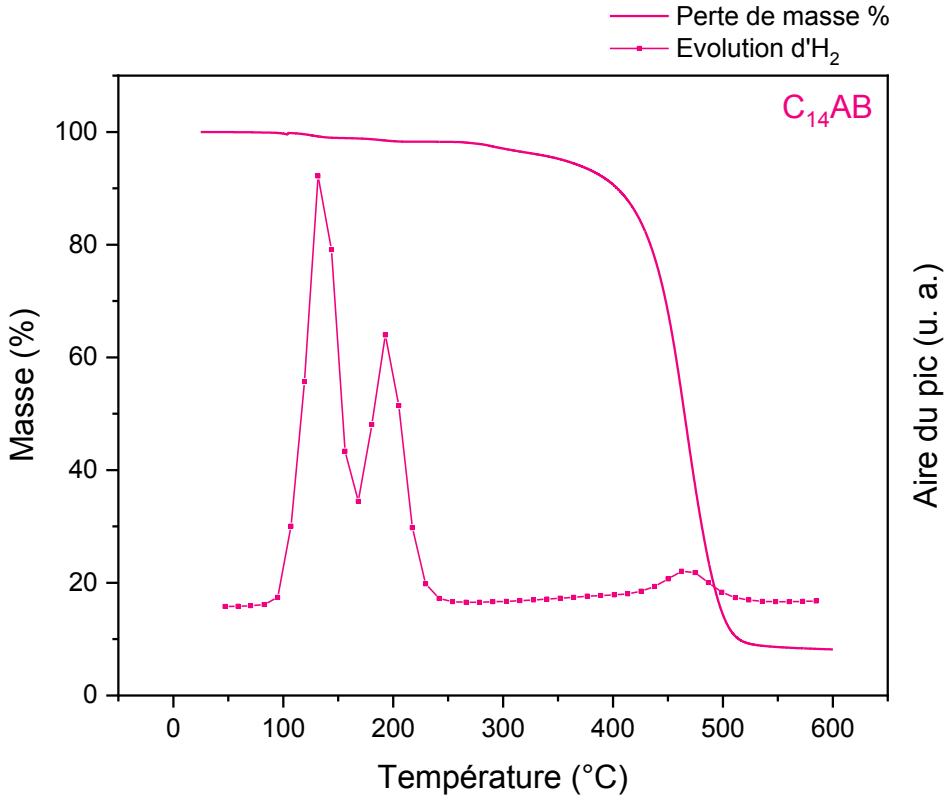


Figure A21 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{14}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C14AB}=14,52 mg

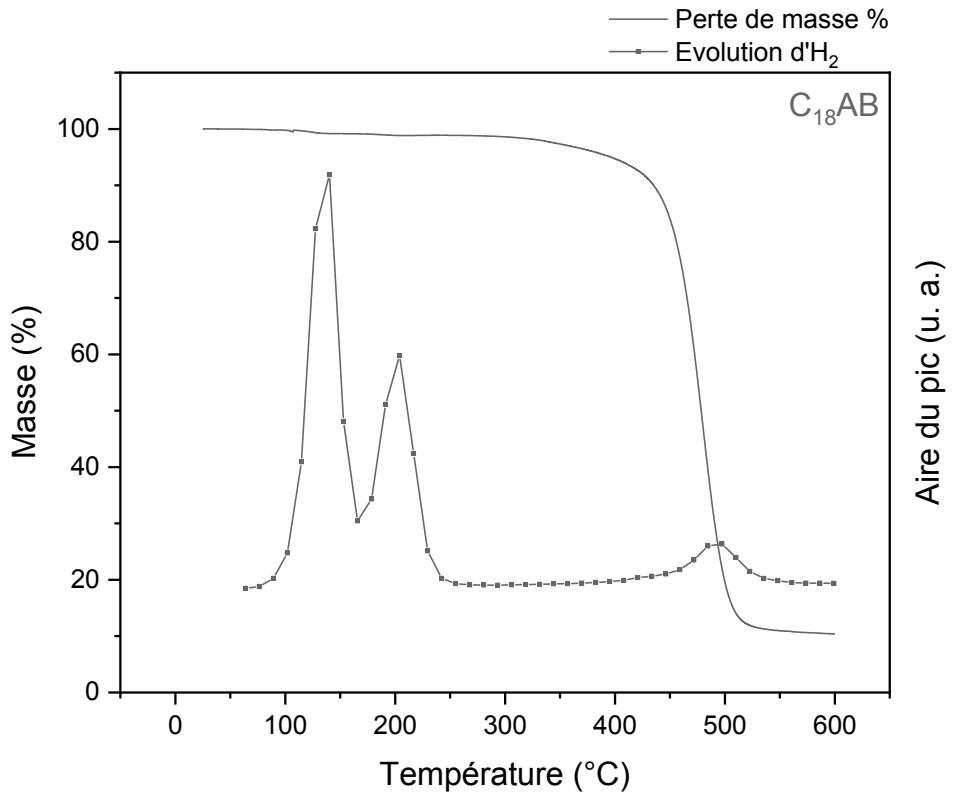


Figure A22 : Analyse ATG/µGC-MS du $C_{18}AB$ de 25 à 600 °C (5 °C.min^{-1}), m_{C18AB}=14,42 mg

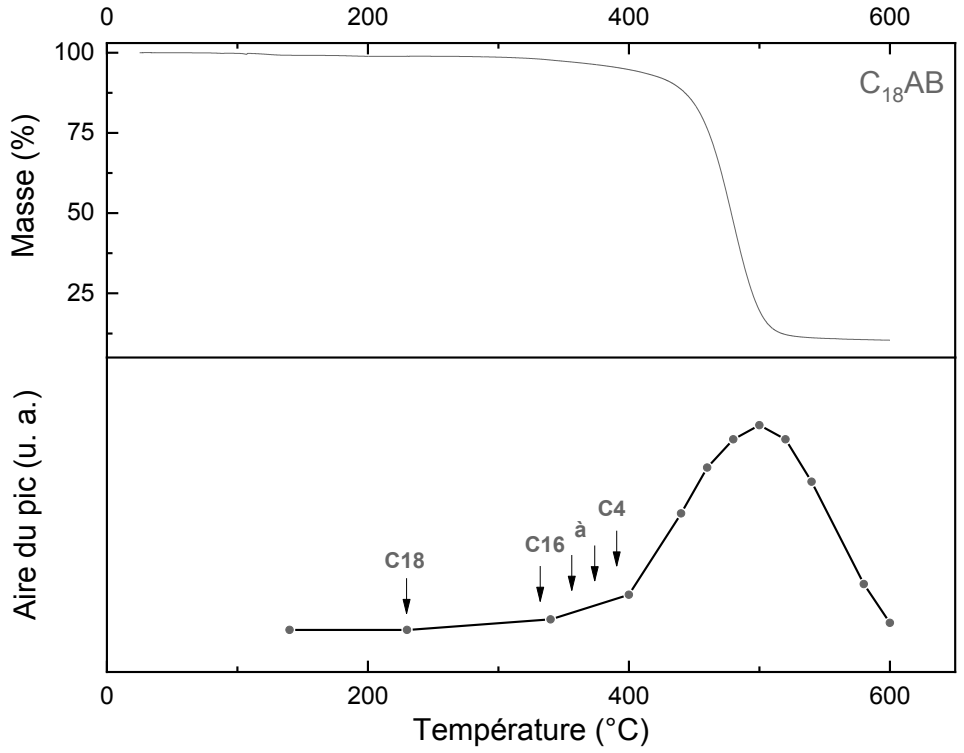


Figure A23 : Thermogramme ATG du $C_{18}AB$ (en haut) accompagné d'une représentation graphique (en bas) de l'apparition des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) en fonction de la température

butane	3-heptene
ethyl-cyclopropane	2-heptene E
Pentane	Z, 2-heptene
2-pentene, E	cis-1-butyl-2-methylcyclopropane
Cyclopropane, 1.2-dimethyl-,trans	3-octene
1.4-pentadiene	Octane
1.3-pentadiene	2-octene
cyclopentene	3-octene Z
1-hexene	1-nonene
n-hexane	4-nonene
2-hexene	nonane
3-hexene Z	cis-2-nonene
1.4-hexadiene	2-nonene
benzene	5-decene E
cyclohexene	decane
1-heptene	cis-3-decene
heptane	

Figure A24 : Liste des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) issus du C_{10}AB identifiés par GC-MS

butane	cis-2-nonene
ethyl-cyclopropane	5-decene E
Pentane	decane
2-pentene, E	cis-3-decene
Cyclopropane, 1.2-dimethyl-,trans	1-undecene
1-hexene	5-undecene E
n-hexane	undecane
2-hexene	2-undecene E
3-hexene Z	3-undecene Z
benzene	2-dodecene Z
1-heptene	3-dodecene Z
heptane	dodecane
3-heptene	3-dodecene Z
2-heptene E	1-tridecene
Z, 2-heptene	tridecane
cis-1-butyl-2-methylcyclopropane	2-tridecene E
3-octene	5-tetradecene E
Octane	tetradecane
2-octene	1-pentadecene
3-octene Z	pentadecane
1-nonene	cyclopentadecane
4-nonene	hexadecene
nonane	hexadecane

Figure A25 : Liste des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) issus du C_{16}AB identifiés par GC-MS

1-butène	4-nonene
butane	3-nonène E
2-methyl 1-propene	nonane
1-pentène	cis-2-nonene
Pentane	trans 2-nonène
2-pentene, E	1-decène
Cyclopropane, 1.2-dimethyl-,trans	4-decene
1,3 Pentadiène	trans 3-decène
ethylidene cyclopropane	decane
cyclopentène	2-decène E
1-hexene	2-decène Z
n-hexane	1-undecene
3-hexène E	5-undecene E
2-hexene	undecane
3-hexene Z	2-undecene E
benzene	3-undecene Z
cyclohexène	5-dodecene E
1-heptene	3-dodecene Z
heptane	dodecane
3-heptene	3-dodecene Z
2-heptene E	1-tridecene
Z, 2-heptene	6-tridecen E
2,3-dimethyl-1,3pentadiène	tridecane
1,3,5 cycloheptatriène	5-tridecene E
1-methyl-cyclohexène	5-tetradecene E
1-octène	tetradecane
4-octene Z	1-pentadecene
Octane	pentadecane
2-octene Z	hexadecane
2-octène E	1-Heptadecène
1-nonene	8-Heptadecène

Figure A26 : Liste des gaz de décomposition (alcanes et alcènes) issus du $C_{18}AB$ identifiés par GC-MS

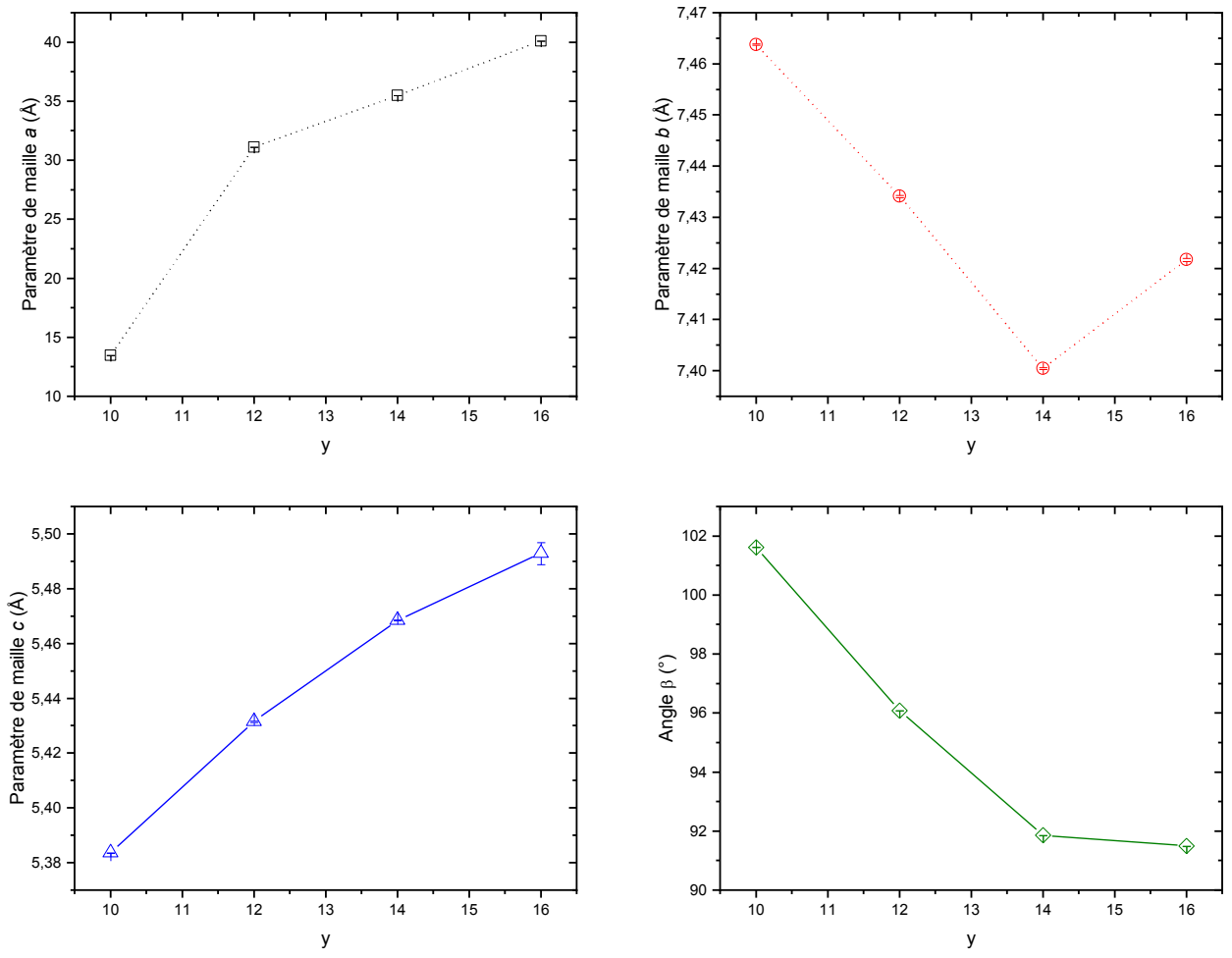


Figure A27 : Évolution des paramètres de maille en fonction de y pour C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$; y étant défini comme le nombre de carbone, azote et bore des C_xAB, avec y = x + 2

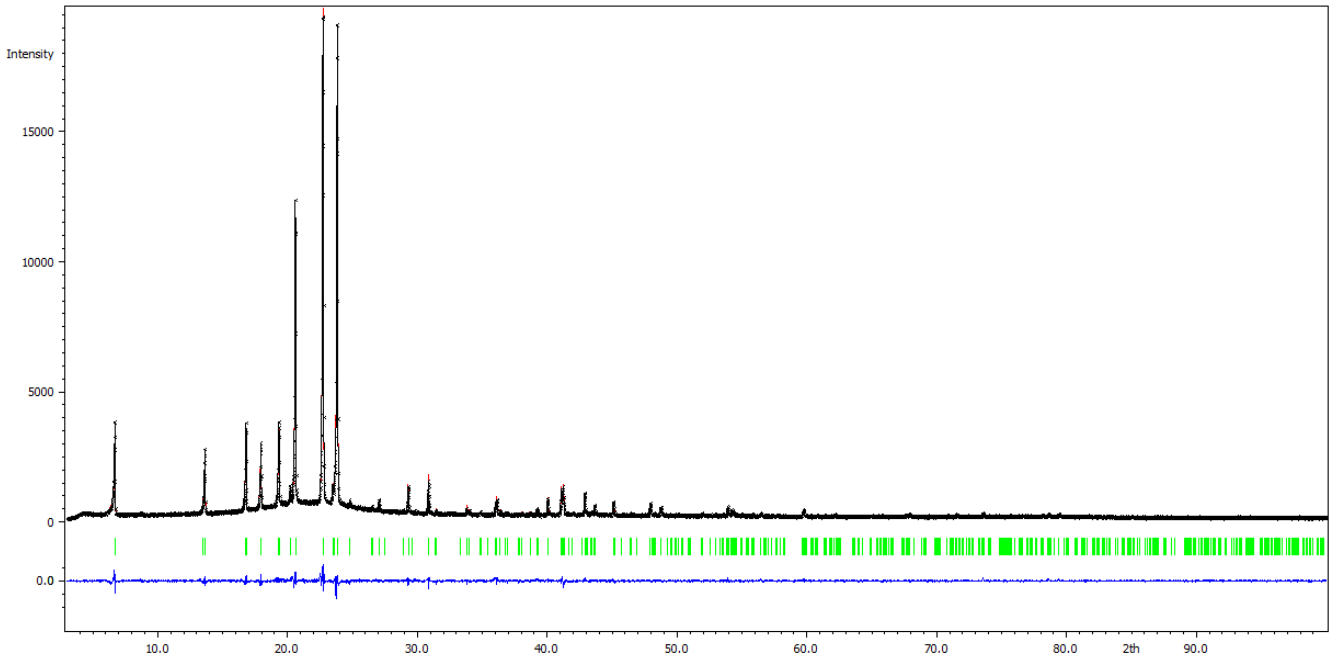


Figure A28 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld de C_8AB. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

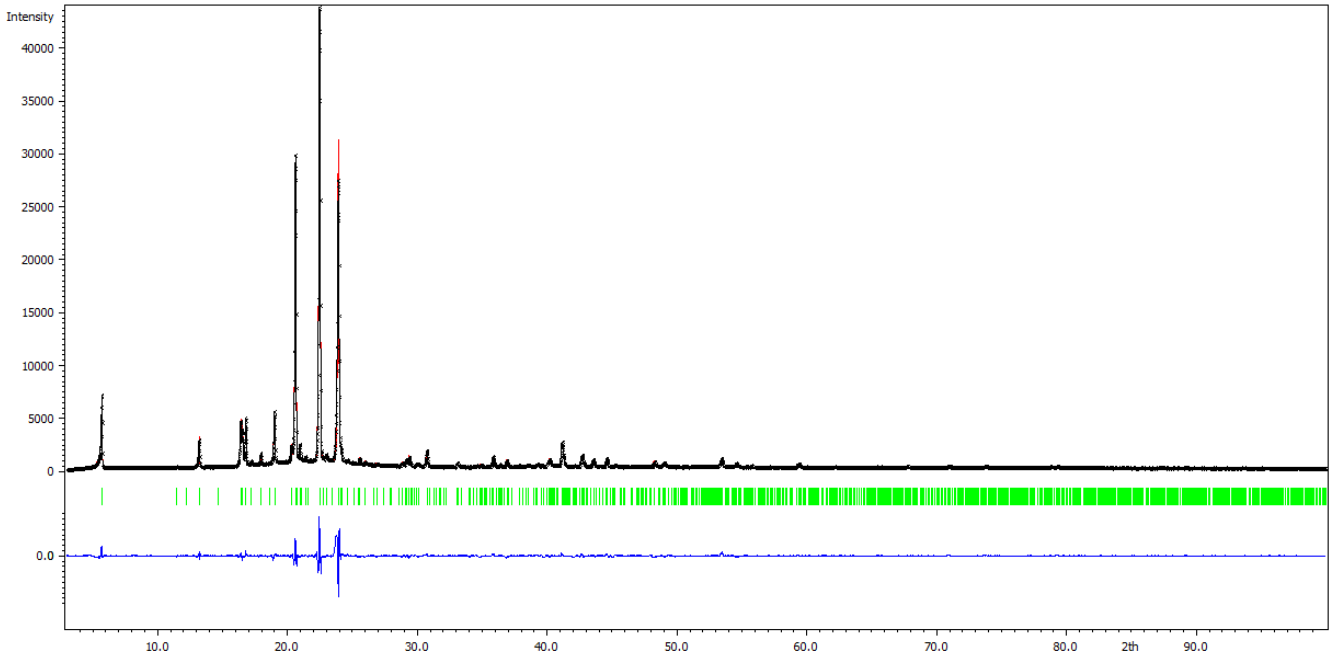


Figure A29 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld de $C_{10}AB$. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

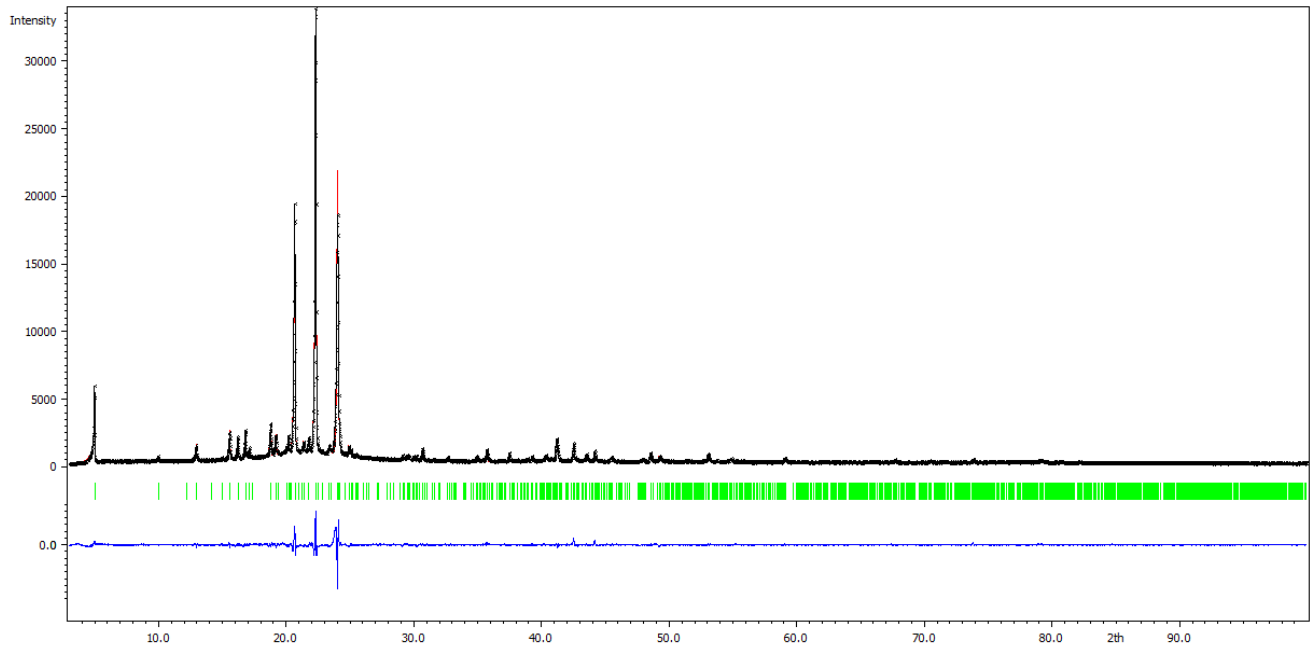


Figure A30 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld de $C_{12}AB$. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

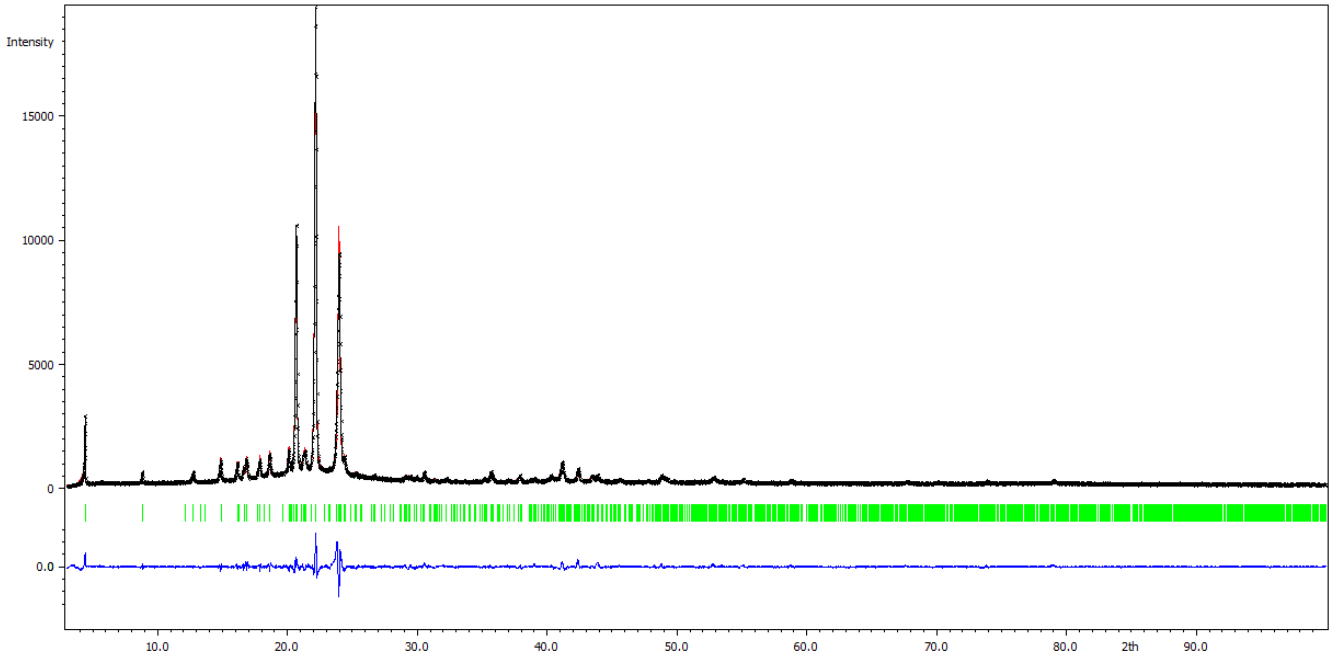


Figure A31 : Diffractogramme des rayons X observé (ligne noire) et calculé (ligne rouge) par affinement Rietveld de $C_{14}AB$. La courbe du bas (en bleu) est le tracé de leur différence sur la même intensité d'échelle et les repères (en vert) sont les angles calculés pour les pics de Bragg en 2θ

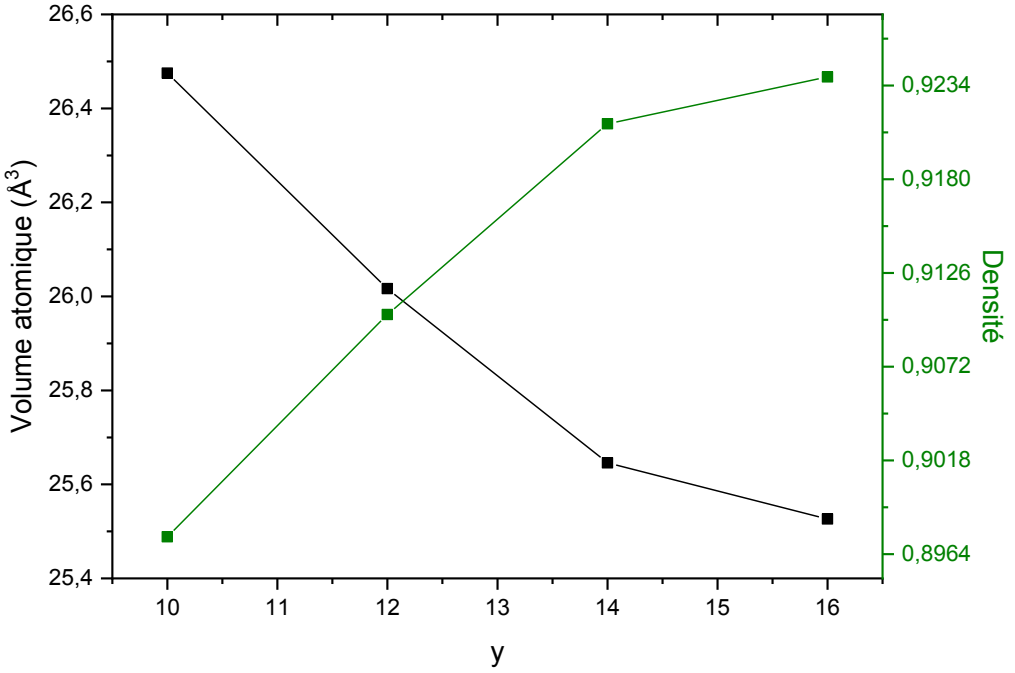


Figure A32 : Évolution du volume atomique moyen des atomes non hydrogène et de la densité, en fonction de y ; y étant défini comme le nombre de carbone, azote et bore des C_xAB, avec y = x + 2

$C_{10}AB$

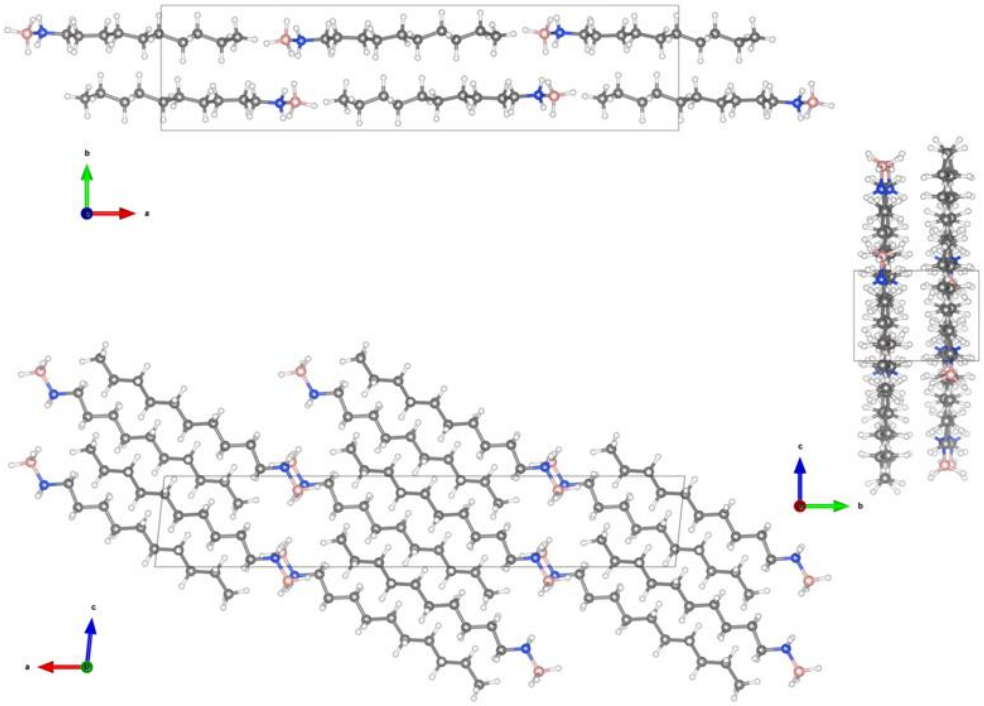


Figure A33 : Modèle structural du solide $C_{10}AB$; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

$C_{12}AB$

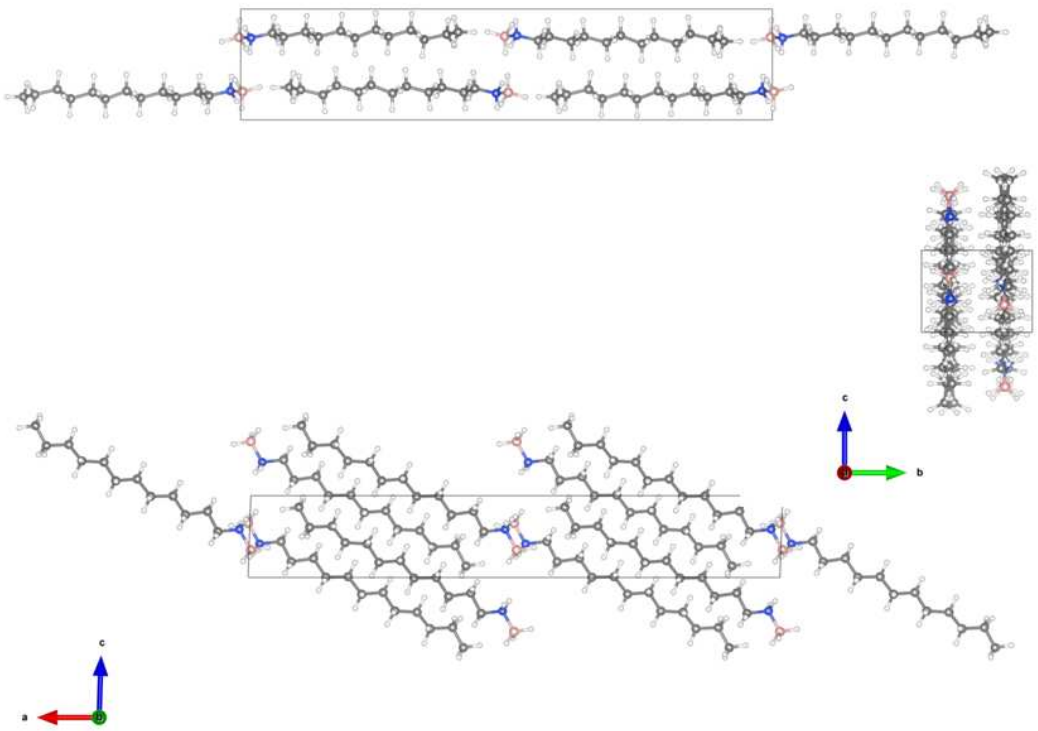


Figure A34 : Modèle structural du solide $C_{12}AB$; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

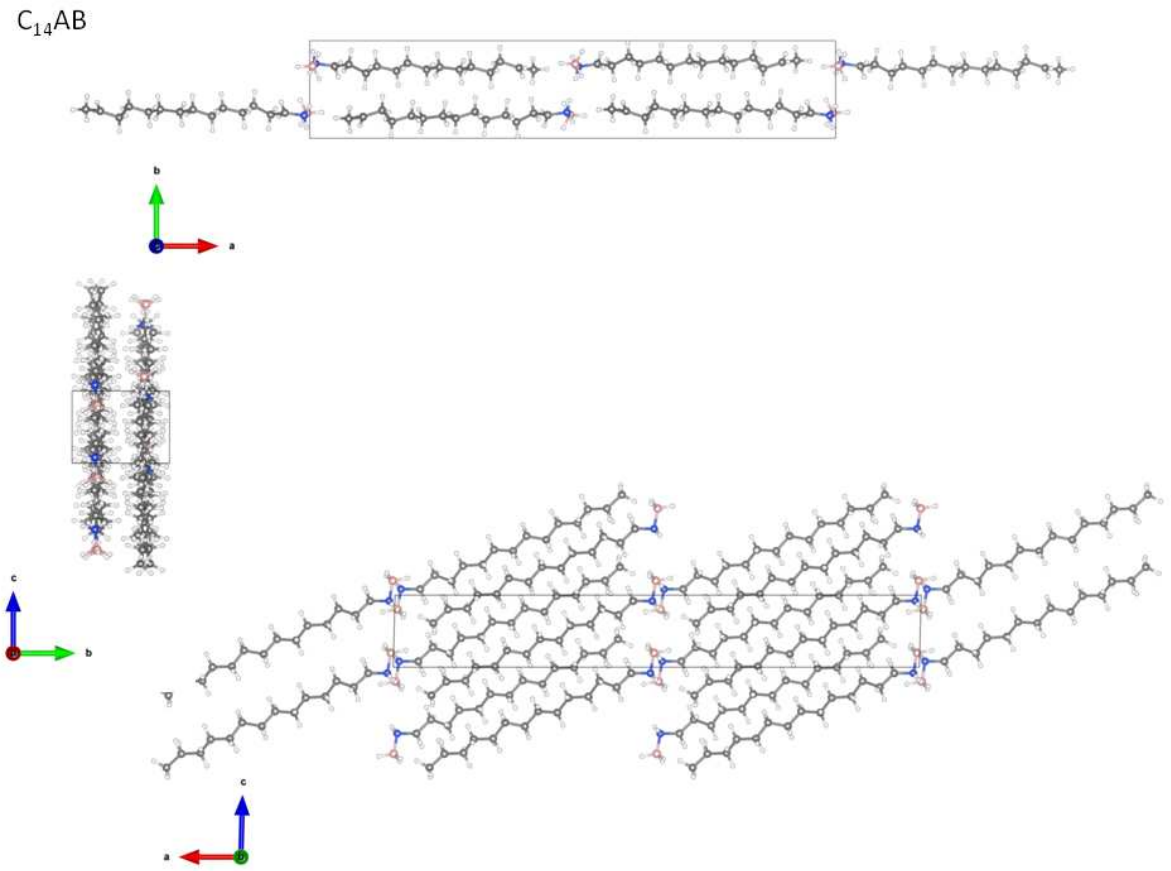


Figure A35 : Modèle structural du solide $C_{14}AB$; les atomes H, B, N et C sont représentés en blanc, rose, bleu et gris foncé respectivement

	Distance (Å)	C_8AB	$C_{10}AB$	$C_{12}AB$	$C_{14}AB$
Le long de l'axe *b*	C-C [a]	4.0(12)	4.27(3)	4.27(3)	4.07(3)
	B-C	4.00(9)	4.13(4)	4.07(4)	4.44(4)
	N-C	5.00(8)	4.97(2)	4.58(3)	4.44(4)
	B-N	4.141(3)	3.81(4)	3.88(4)	3.77(4)
Dans le plan *ac*	C-C [a]	4.140(19)	4.131(13)	4.21(2)	4.40(4)
	B-C	4.30(9) 4.0(9) [b]	4.015(14) 3.926(14) [b]	4.22(2) 4.009(17) [b]	4.25(3) 3.97(3) [b]
	N-C	4.820(19)	4.107(11)	4.248(18)	3.77(3)
	B–N	1.663(14)	1.579(13)	1.58(2)	1.58(3)

[a] Distance C-C intermoléculaire la plus courte.

[b] Distance B-C des molécules alignées.

Figure A36 : Distances intermoléculaires le long de l'axe cristallographique *b* et dans le plan *ac*, et longueur des liaisons BN, pour le C_8AB, $C_{10}AB$, $C_{12}AB$ et $C_{14}AB$