



HAL
open science

Étude et développement de substrats microporeux pour l'adsorption du radon et son application en physique du neutrino

Raymond Noel

► **To cite this version:**

Raymond Noel. Étude et développement de substrats microporeux pour l'adsorption du radon et son application en physique du neutrino. Chimie organique. UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE, 2015. Français. NNT: . tel-01521979

HAL Id: tel-01521979

<https://in2p3.hal.science/tel-01521979v1>

Submitted on 12 May 2017

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.



UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIÈRE
(ED352)

CPPM/CINaM

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Mention : Matière Condensée et Nanosciences

Étude et développement de substrats microporeux pour l'adsorption du radon et son application en physique du neutrino

NOËL Raymond

Soutenue le 30/11/2015 devant le jury :

PIQUEMAL Fabrice

GOEKJIAN Peter

FIERRO Vanessa

KAJFASZ Éric

BUSTO José

GINGRAS Marc

CENBG

Université Claude Bernard - Lyon 1

Institut Jean Lamour

CPPM

CPPM

CINaM

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche pour avoir financé ma thèse, mais également les écoles doctorales de Physique et Sciences de la Matière (ED 352) et de Sciences Chimiques (ED 250) qui ont aidé à faire aboutir ce projet.

Cette thèse n'aurait pas pu être aussi aboutie sans un grand nombre de collaboration. Je remercie donc l'ensemble des laboratoires qui ont m'ont prêté main forte lors de cette thèse :

- l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille et en particulier Didier GIGMES pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, Trang PHAN qui m'a tout appris sur la polymérisation et Didier SIRI à calculer les énergies d'interaction avec le radon.
- l'ETH de Zurich qui a bien voulu réaliser des tests de polymérisation et l'université de Bologne pour avoir effectué des tests de luminescence sur mes composés.
- l'Institut de Chimie, des Milieux et des Matériaux de Poitiers et surtout l'Institut Jean Lamour pour avoir mesuré toutes les caractéristiques physiques (volume de pores, surface spécifique, ...) d'un grand nombre de matériaux.
- le laboratoire MADIREL de Marseille et plus particulièrement Jean et Françoise ROUQUEROL qui m'ont aidé à comprendre l'adsorption du radon.
- le Groupe d'Andy Cooper de l'université de Liverpool qui nous a permis d'étudier l'adsorption du radon au sein du CC3.

Je remercie également les deux laboratoires et l'ensemble de leur personnel qui m'ont accueilli pendant ces trois années : le CPPM et son directeur Éric KAJFASZ et le CINAM et leurs deux directeurs qui se sont succédés, Claude HENRY et Frédéric FAGES.

Je voudrais également remercier mes deux directeurs de thèse, José BUSTO et Marc GINGRAS, car ils ont toujours été là pour m'aider à me diriger tout au long de ces trois années de recherche. J'ai également une pensée particulière pour Myriam ROY qui m'a toujours aidé et soutenue.

Enfin, j'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et qui m'ont toujours soutenu à commencer par mes compagnons d'infortune. Margaux (Gaston Lagaffe) avec qui j'ai pu partager mes malheurs. Fanny (la princesse gaussienne) avec qui j'ai eu de nombreux débats. Pierre (la colle, sissi) qui m'a donné l'envie de courir et avec qui j'ai pu regarder les satellites artificiels sur le toit du Corbusier. Aurore qui est toujours de bonne humeur. Je remercie également tous les non doctorants ou post-doc : Thomas (le faux), Thomas (le vrai), Mathieu, Martha, Jérôme, Adrien, Dorian, ainsi que toute les personnes que j'ai pu oublier. Je finirais simplement en vous promettant que non, nous ne nous désolidariserons pas !

Table des matières

| | |
|---|------------|
| <u>Remerciements</u> | <u>i</u> |
| <u>Table des matières</u> | <u>ii</u> |
| <u>Table des schémas</u> | <u>v</u> |
| <u>Table des figures</u> | <u>vii</u> |
| <u>Table des tableaux</u> | <u>xi</u> |
| <u>Introduction générale</u> | <u>1</u> |
| <u>A. Partie A : l'adsorption du radon, un enjeu majeur pour l'expérience SuperNEMO</u> | <u>3</u> |
| <u>1. Chapitre 1 - Le problème du radon dans l'expérience de double désintégration bêta SuperNEMO</u> | <u>3</u> |
| 1.1 Introduction | 3 |
| 1.2 La double désintégration bêta : un moyen de découvrir la nature du neutrino | 3 |
| 1.2.1 Le neutrino au sein du Modèle Standard de la physique des particules..... | 3 |
| 1.2.2 La double désintégration bêta | 5 |
| 1.3 Le projet NEMO | 10 |
| 1.3.1 La collaboration et le détecteur modulaire NEMO 3 | 10 |
| 1.3.2 Le bruit de fond dans NEMO 3 | 12 |
| 1.3.3 L'expérience SuperNEMO | 16 |
| 1.4 Le Radon | 19 |
| 1.4.1 Historique du radon | 19 |
| 1.4.2 Les propriétés physiques du radon | 19 |
| 1.4.3 Le radon dans les expériences à bas bruits..... | 22 |
| 1.5 La chimie des gaz nobles et du radon | 23 |
| 1.6 Conclusion | 24 |
| <u>2. Chapitre 2 - L'adsorption du radon</u> | <u>25</u> |
| 2.1 Introduction | 25 |
| 2.2 Le principe de l'adsorption | 25 |
| 2.2.1 Adsorption (chimisorption ou physisorption) | 25 |
| 2.2.2 Les différentes techniques pour mesurer l'adsorption | 28 |
| 2.2.3 Les principaux paramètres qui influence l'adsorption | 30 |
| 2.3 Comment quantifier l'adsorption du radon ? | 33 |
| 2.3.1 Les différentes méthodes existantes pour caractériser l'adsorption du radon | 34 |

| | | |
|------------|---|------------------|
| 2.3.2 | Le banc de mesure du CPPM..... | 36 |
| 2.3.3 | Cycle d'analyse d'un échantillon | 39 |
| 2.3.4 | Le facteur K..... | 43 |
| 2.3.5 | Vérification de la méthode..... | 44 |
| 2.4 | Les adsorbants étudiés..... | 49 |
| 2.4.1 | Les adsorbants contenant des métaux | 50 |
| 2.4.2 | Les adsorbants dépourvus de métaux | 52 |
| 2.5 | Conclusion..... | 58 |
| B. | <u>Partie B : Recherche et synthèse de matériaux innovants pour la capture du radon.....</u> | <u>60</u> |
| 3. | <u>Chapitre 3 : Stratégie pour le développement de nouveaux types d'absorbants organiques.....</u> | <u>60</u> |
| 3.1 | Introduction..... | 60 |
| 3.2 | Concept de polymère dendritique pour l'adsorption du radon | 61 |
| 3.2.1 | Les polymères..... | 61 |
| 3.2.2 | Les dendrimères | 66 |
| 3.2.3 | Les polymères dendritiques | 71 |
| 3.3 | Type de molécules envisagé pour la synthèse de polymères dendritiques | 75 |
| 3.3.1 | Composés Polyaromatiques soufrés | 76 |
| 3.3.2 | Composés polyaromatiques hydrocarbonés (polyphénylènes) | 81 |
| 3.4 | Conclusion..... | 82 |
| 4. | <u>Chapitre 4 : Synthèse et propriété des polymères d'astérisques.....</u> | <u>84</u> |
| 4.1 | Introduction..... | 84 |
| 4.2 | Synthèse des monomères | 84 |
| 4.2.1 | Monomères d'astérisques polyaromatiques soufrés..... | 84 |
| 4.2.2 | Monomère d'astérisques polyaromatiques entièrement hydrocarbonés..... | 95 |
| 4.2.3 | Conclusion | 96 |
| 4.3 | Polymérisation des monomères | 96 |
| 4.3.1 | Récapitulatif des monomères synthétisés | 97 |
| 4.3.2 | Polymérisation radicalaire..... | 98 |
| 4.3.3 | Polymérisation radicalaire contrôlée. | 101 |
| 4.3.4 | Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse | 112 |
| 4.3.1 | Conclusion sur la synthèse des polymères dendritiques | 115 |
| 4.4 | Polymères supramoléculaires par liaisons hydrogène | 115 |
| 4.4.1 | Introduction | 115 |
| 4.4.2 | Synthèse | 117 |
| 4.5 | Conclusion..... | 120 |

| | | |
|------------|--|-------------------|
| C. | <u>Partie C : Résultat et analyse de l'adsorption du radon</u> | <u>121</u> |
| 5. | <u>Chapitre 5 : résultats des mesures d'adsorption</u> | <u>121</u> |
| 5.1 | Introduction | 121 |
| 5.2 | Résultat de l'adsorption du radon dans l'azote de 20 °C à - 50 °C | 121 |
| 5.2.1 | Résultat de l'adsorption du radon par les composés carbonés | 122 |
| 5.2.2 | Les adsorbants contenant des métaux | 127 |
| 5.2.3 | Les molécules organiques | 128 |
| 5.3 | Compréhension du phénomène d'adsorption dans les principaux matériaux | 130 |
| 5.3.1 | Paramètres physiques des principaux charbons actifs et CMS | 130 |
| 5.4 | Adsorption du radon pour le gaz de la chambre de dérive de SuperNEMO | 138 |
| 5.4.1 | Étude et limite de l'adsorption du radon dans l'hélium | 138 |
| 5.4.2 | Étude de l'effet de la présence d'alcool dans le gaz | 139 |
| 5.4.3 | Construction d'une usine anti-radon préliminaire pour SuperNEMO | 140 |
| 5.5 | Effet du vieillissement d'un charbon actif | 142 |
| 5.6 | Conclusion | 143 |
| | <u>Conclusion générale</u> | <u>144</u> |
| | <u>Bibliographie</u> | <u>145</u> |
| | <u>Experimental procedures</u> | <u>156</u> |
| | <u>Nouvelles molécules synthétisées durant la thèse</u> | <u>198</u> |
| | <u>Résumé</u> | <u>202</u> |
| | <u>Abstract</u> | <u>202</u> |

Table des schémas

| | |
|--|-----|
| Schéma 1 : Exemple de polycondensation..... | 63 |
| Schéma 2 : Exemple de formation d'un PAFs ¹³⁷ | 65 |
| Schéma 3 : Exemple de synthèse divergente..... | 68 |
| Schéma 4 : Exemple de synthèse convergente..... | 69 |
| Schéma 5 : Principales voies de synthèse des polymères dendritiques..... | 72 |
| Schéma 6 : Synthèse du polymère dendritique décrit par Tomalia et al..... | 73 |
| Schéma 7 : Première synthèse de l'hexakis(phénylthio)benzène..... | 77 |
| Schéma 8 : Synthèse de molécules persulfurées par substitution aromatique nucléophile..... | 77 |
| Schéma 9 : Synthèse de molécules persulfurées par réduction puis alkylation..... | 78 |
| Schéma 10 : Mécanisme possible de la persulfuration par substitution nucléophile aromatique..... | 78 |
| Schéma 11 : Synthèse de dendrimère polyphénylique décrit par Miller et al..... | 81 |
| Schéma 12 : Exemple de synthèse de dendrimère phénylique par réaction de Diels-Alder..... | 82 |
| Schéma 13 : Persulfuration du pentafluorostyrène par substitution nucléophile aromatique..... | 85 |
| Schéma 14 : Synthèse du styrène persulfuré 12 à partir du pentafluorobenzaldéhyde 18 | 86 |
| Schéma 15 : Éthérification méthylique du pentafluorophénol en vue de sa persulfuration..... | 87 |
| Schéma 16 : Protection et persulfuration du pentafluorophénol..... | 88 |
| Schéma 17 : Déprotection du phénol persulfuré et formation de l'acrylate 13a et 13b | 89 |
| Schéma 18 : Synthèse du monomère acrylique dérivé de l'alcool benzylique persulfuré obtenu par réduction de l'aldéhyde 19 | 89 |
| Schéma 19 : Synthèse directe de l'alcool benzylique persulfuré..... | 90 |
| Schéma 20 : Synthèse du monomère 29 dérivé de l'alcool benzylique persulfuré..... | 91 |
| Schéma 21 : Synthèse du monomère acrylique avec une chaîne allongée, dérivée de l'alcool benzylique persulfuré..... | 92 |
| Schéma 22 : Synthèse du monomère acrylique avec une chaîne allongée, dérivé du phénol persulfuré..... | 93 |
| Schéma 23 : Formation des monomères acryliques moins soufrés dérivés de l'alcool benzylique..... | 94 |
| Schéma 24 : Persulfuration du tétrafluorophénol..... | 94 |
| Schéma 25 : Synthèse du monomère dendritique entièrement carboné..... | 95 |
| Schéma 26 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire..... | 98 |
| Schéma 27 : Décomposition thermique de l'AIBN..... | 99 |
| Schéma 28 : Polymérisation des monomères faite par l'équipe CROPS (en rouge) et par l'ETH de Zurich (en bleu)..... | 100 |
| Schéma 29 : Terminaison réversible justifiant le contrôle de la polymérisation radicalaire..... | 101 |
| Schéma 30 : Polymérisation de l'acrylate 14 | 103 |
| Schéma 31 : Illustration d'une réaction de transfert au sein de la polymérisation..... | 104 |
| Schéma 32 : Polymérisation du monomère entièrement carboné 47 | 104 |
| Schéma 33 : Polymérisation du dérivé styrénique 29 | 104 |
| Schéma 34 : Polymérisation de l'acrylate tetrasulfuré 39 | 105 |
| Schéma 35 : Copolymérisation de l'acrylate 30 avec du styrène..... | 108 |
| Schéma 36 : Copolymérisation de l'acrylate 14 et 30 avec du styrène le méthacrylate de glycidyle..... | 110 |
| Schéma 37 : Réticulation du polymère par action d'une diamine sur un époxyde..... | 111 |
| Schéma 38 : Exemple général d'une ROMP..... | 112 |
| Schéma 39 : Mécanisme en chaîne d'une ROMP proposé par Chauvin ²²⁴ | 113 |
| Schéma 40 : Synthèse de l'oxanorbornène 48 | 114 |
| Schéma 41 : Polymérisation de type ROMP du monomère 13a | 115 |
| Schéma 42 : Persulfuration de l'hexafluorobenzène par l'acide 2-mercaptobenzoïque..... | 117 |

| | |
|--|-----|
| Schéma 43 : Synthèse du 4-mercaptobenzoate de méthyle..... | 118 |
| Schéma 44 : Persulfuration complète de l'hexafluorobenzène par le 4-mercaptobenzoate de méthyle | 118 |
| Schéma 45 : Saponification de l'astérisque 56 | 119 |
| Schéma 46 : Synthèse des composés 57a , 57b et 57c | 120 |

Table des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Représentation des douze fermions du Modèle Standard, (en bleu et en vert) ainsi que des forces les régissant (en rouge) | 4 |
| Figure 2 : a) Désintégration bêta ; b) Double désintégration bêta avec émission de neutrinos, $(\beta\beta^-)_{2\nu}$ | 6 |
| Figure 3 : a) Représentation sous la forme de série de Racah de la double désintégration bêta sans émission de neutrino..... | 6 |
| Figure 4 : Distribution de la somme des énergies des électrons pour une désintégration $\beta\beta_{2\nu}$ en gris et une désintégration $\beta\beta_{0\nu}$ en noir ⁸ | 8 |
| Figure 5 : Représentation d'une chambre de dérive : en jaune au centre la feuille source, en gris la chambre de dérive, et en vert les scintillateurs reliés aux photomultiplicateurs..... | 10 |
| Figure 6 : Photo et structure de NEMO 3 | 11 |
| Figure 7 : Emplacement du Laboratoire Souterrain de Modane | 12 |
| Figure 8 : Chaîne de désintégration de l' ²³⁸ U ²⁷ | 13 |
| Figure 9 : Première mesure de double désintégration bêta obtenue avec NEMO 3. Le radon constitue la principale source de bruit de fond | 14 |
| Figure 10 : À gauche schéma du système anti-radon utilisé pour purifier l'air autour de NEMO 3, à droite photo de l'usine anti-radon | 15 |
| Figure 11 : Activité du radon mesurée dans la chambre à fils grâce à la cascade $\beta^- \alpha$ du ²¹⁴ Bi vers le ²¹⁴ Po puis vers le ²¹⁴ Pb. La réduction du taux de radon est d'un facteur 7 environ entre la phase 1 et la phase 2. | 16 |
| Figure 12 : Vue explosée du module 0 de SuperNEMO | 17 |
| Figure 13 : Chaîne de désintégration de l' ²³⁸ U, de l' ²³⁵ U et du ²³² Th ⁷ | 20 |
| Figure 14 : Mesure du taux de radon en France ³⁵ | 21 |
| Figure 15 : Mécanisme simplifié de la diffusion du radon dans l'air à partir d'un milieu poreux, en rouge émanation du radon, en vert diffusion du radon au sein du milieu poreux, en bleu diffusion du radon dans l'air | 21 |
| Figure 16 : Chaîne de désintégration du radon 222..... | 22 |
| Figure 17 : Exemple d'isotherme représentant la quantité de matière adsorbée en fonction de la pression partielle..... | 26 |
| Figure 18 : Classification IUPAC des isothermes ⁵¹ | 27 |
| Figure 19 : Appareil d'adsorption volumétrique utilisé par Emmett en 1942 ⁵⁴ | 28 |
| Figure 20 : Balance d'adsorption utilisée par McBain ⁵⁵ | 29 |
| Figure 21 : Exemple de chromatographie | 30 |
| Figure 22 : Coupe d'un matériau poreux montrant les différents types de pores - fermé (C), traversant (T), interconnecté (I), non connecté (B) - et la rugosité du matériau (R) ⁵¹ | 31 |
| Figure 23 : Apport d'énergie d'adsorption dans des pores cylindriques ⁵⁸ | 31 |
| Figure 24 : Coefficient d'adsorption du radon dans un charbon actif à différentes températures au sein de différents gaz..... | 33 |
| Figure 25 : Exemple simple d'adsorption statique..... | 35 |
| Figure 26 : Exemple d'une analyse dynamique de l'adsorption du radon | 35 |
| Figure 27 : Usine à gaz fonctionnant en circuit ouvert | 37 |
| Figure 28 : Usine à gaz en circuit fermé | 38 |
| Figure 29 : Photo de la trappe en cuivre | 39 |
| Figure 30 : À gauche schéma du montage de régénération, à droite photo du montage de régénération | 40 |

| | |
|---|-----|
| Figure 31 : Courbe typique de percée obtenue lors de la radonisation d'un échantillon, ici du charbon actif mesuré à - 30 °C avec de l'azote comme gaz porteur. Un palier est observé au bout de 60 h de mesure..... | 40 |
| Figure 32 : Photographie du détecteur germanium avec son blindage en plomb..... | 41 |
| Figure 33 : Spectre en énergie des rayonnements gamma classiques obtenu après radonisation..... | 42 |
| Figure 34 : Photographie de la source de radon | 44 |
| Figure 35 : Évolution de la concentration de radon en fonction du flux de gaz ⁷² | 45 |
| Figure 36 : Suivi de l'émanation de la source sur trois mois sous un flux de 10 L/h..... | 46 |
| Figure 37 : Courbe de percée du charbon actif K48 en rouge et du Carboxen 1000 en bleu à - 30 °C. | 47 |
| Figure 38 : Fit gaussien de la courbe de percée obtenue à température ambiante..... | 49 |
| Figure 39 : Structure de la basolite C300 ⁸⁵ | 52 |
| Figure 40 : Charbons actifs, de gauche à droite, en granulé, en morceau, et en poudre..... | 53 |
| Figure 41 : Photo du Carbosieve SIII et du Carboxen 1000 à droite sous microscope optique | 55 |
| Figure 42 : Représentation des cucurbiturils utilisés les distances données prennent en compte les rayons de Van Der Waals ¹¹⁴ | 57 |
| Figure 43 : a) Structure RX du CC3, b) Représentation du CC3 avec un atome de xénon présent dans sa cavité, c) Représentation des cavités du CC3, la cavité du principale en violet foncé et la cavité secondaire en violet clair ¹²³ | 58 |
| Figure 44 : Principales classes de polymères | 62 |
| Figure 45 : Principales formes de polymères | 62 |
| Figure 46 : Structure du PIM-1 linéaire et le trip-PIM tridimensionnel ¹³³ | 64 |
| Figure 47 : Exemples de réseaux CMPs produits par réaction de réticulation de type Sonogashira-Hagihara ¹³⁶ | 65 |
| Figure 48 : Structure cristalline 2D du réseau microporeux polyboroxine COF-1 ¹⁴⁰ | 66 |
| Figure 49 : Structure proposée du CTF-1 synthétisé par voie ionothermale ¹⁴¹ | 66 |
| Figure 50 : Parallèle entre un arbre à gauche et un dendrimère à droite | 67 |
| Figure 51 : Structure générale d'un dendrimère..... | 67 |
| Figure 52 : Représentation des propriétés des dendrimères en fonction de leurs structures ¹⁶⁴ | 70 |
| Figure 53 : Capture de petites molécules dans la structure d'un dendrimère | 71 |
| Figure 54 : Exemples de macromonomères présents dans la littérature | 74 |
| Figure 55 : Illustration de polymères dendritiques réticulés | 75 |
| Figure 56 : Monomères persulfurés existants dans la littérature..... | 79 |
| Figure 57 : Structure RX de l'hexakis((4-méthylphényl)thio)benzène ¹⁹⁵ | 80 |
| Figure 58 : Macromonomères envisagés | 80 |
| Figure 59 : Exemples de différents cœurs existants pour la synthèse de dendrimères polyphényliques | 82 |
| Figure 60 : Conformation en hélice de l'hexaphénylbenzène..... | 82 |
| Figure 61 : Structure de la première série de monomères | 85 |
| Figure 62 : Trace LC du brut réactionnel, à 3,165 min thiol, à 5,813 min disulfure, à 6,301 min phénol trisubstitué, à 7,528 min phénol substitué 4 fois, à 7,878 min phénol substitué 5 fois, la détermination des composés a été réalisée grâce au spectre de masse | 88 |
| Figure 63 : Différentes structures possibles de l'alcool benzylique partiellement substituées..... | 90 |
| Figure 64 : Structures des composés ayant une fonction polymérisable éloignée du cœur de l'astérisque | 91 |
| Figure 65 : Précurseurs achetés pour la synthèse de monomères moins soufrés..... | 93 |
| Figure 66 : Récapitulatif des monomères synthétisés | 97 |
| Figure 67 : Liste des monomères utilisés pour la polymérisation radicalaire..... | 98 |
| Figure 68 : Structure de l'alcoxyamine blocbuilder..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figure 69 : Profil GPC du polymère 1 à différents temps de réaction à gauche, et son suivi cinétique à droite : $\ln (M_0/M)$ en fonction du temps de réaction à la puissance 3/2 ; M_0 étant la quantité de monomères initiale et M la quantité de monomères restant au temps t . | 103 |
| Figure 70 : Résultat de l'analyse GPC du polymère 2 . À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du polymère, calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC du polymère transcrit en masse molaire grâce à sa calibration. | 105 |
| Figure 71 : Conditions de polymérisation et analyse GPC de polymère 3 . En haut polymérisation de l'acrylate trisulfuré 41 , à gauche masse moléculaire moyenne M_n , M_w et indice de polydispersité D du polymère calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC du polymère transcrit en masse molaire grâce à sa calibration. | 106 |
| Figure 72 : Copolymérisation de l'acrylate 14 avec du styrène | 107 |
| Figure 73 : Profil GPC brut des copolymères 1a et 1b , en rouge pour 40 % d'acrylate, en bleu pour 60 % d'acrylate | 107 |
| Figure 74 : Profil GPC brut des copolymères 2a , 2b , 2c , 2d . En bleu pour 60 % d'acrylate, en rouge pour 40 % d'acrylate, en vert clair pour 20 % d'acrylate, en vert foncé pour 10 % d'acrylate | 109 |
| Figure 75 : Analyse GPC du copolymère 3a À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du copolymère, calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC brut des copolymères | 110 |
| Figure 76 : Analyse GPC du copolymère 4a . À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du copolymère calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC brut des copolymères | 111 |
| Figure 77 : Oléfines cycliques synthétisées pour la polymérisation de type ROMP | 114 |
| Figure 78 : Exemples de liaisons hydrogène | 116 |
| Figure 79 : Exemple d'astérisque persulfuré décoré avec des acides carboxyliques | 116 |
| Figure 80 : Structure de pyrènes tétrasubstitués pour la formation de polymères par liaisons hydrogènes | 119 |
| Figure 81 : Coefficient d'adsorption du radon K en fonction de l'inverse de la température | 126 |
| Figure 82 : Coefficient d'adsorption K en fonction du type d'adsorbant à - 50 °C et - 30 °C. En vert charbon actif, en bleu CMS, en jaune aérogel, en rouge Carboact | 127 |
| Figure 83: Facteur de réduction du radon pour une trappe de 1 kg à - 50 °C sous un flux de 1 m ³ /h | 130 |
| Figure 84 : Distribution de la taille de pore du Carbosieve SIII et du charbon K48 | 131 |
| Figure 85 : Coefficient d'adsorption K en fonction de la surface spécifique des composés (numérotation des échantillons selon le tableau 24) | 133 |
| Figure 86 : Coefficient d'adsorption K en fonction du volume microporeux total des composés | 134 |
| Figure 87 : Coefficient d'adsorption K à - 50 °C en fonction du volume de pore cumulé pour un diamètre de pore : | 135 |
| Figure 88 : Facteur K mesuré à 20 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm. | 136 |
| Figure 89 : Facteur K mesuré à 0 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm. | 136 |
| Figure 90 : Facteur K mesuré à - 30 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm. | 137 |
| Figure 91 : Coefficient d'adsorption en fonction du volume de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm pour les échantillons ne possédant pas de soufre | 138 |
| Figure 92 : Usine anti-radon composée de deux modules | 141 |
| Figure 93 : Photographie de l'usine anti-radon | 141 |
| Figure 94 : Photographie de l'usine anti-radon installée à l'UCL reliée au tracker de SuperNEMO pour des tests d'émanation | 142 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Principaux atomes émetteurs $\beta\beta$ | 8 |
| Tableau 2 : Mesure la plus précise du temps de demi-vie de la désintégration $\beta\beta_{2\nu}$. La première erreur correspond à l'erreur statistique et la deuxième à l'erreur systématique. | 9 |
| Tableau 3 : Meilleures limites de demi-vie obtenues pour différents isotopes $\beta\beta_{0\nu}$ | 9 |
| Tableau 4 : Comparaison des performances de NEMO 3 avec les performances attendues pour SuperNEMO | 18 |
| Tableau 5 : Structures d'hydrures de gaz rares identifiées expérimentalement ⁴² | 24 |
| Tableau 6 : Diamètre moléculaire minimum et diamètre cinétique de différents gaz | 32 |
| Tableau 7 : Coefficient d'adsorption K pour le K48 à - 30 °C sous un flux d'azote de 10 L/h | 48 |
| Tableau 8 : Tailles de pore et formules brutes des zéolithes utilisées..... | 50 |
| Tableau 9 : Liste des charbons actifs utilisés..... | 53 |
| Tableau 11 : Radiopureté de charbons actifs mesurée par spectroscopie gamma au Laboratoire Souterrain de Modane | 54 |
| Tableau 12 : Caractéristiques des CMS étudiés | 55 |
| Tableau 13 : Récapitulatif des aérogels carbonés utilisés..... | 56 |
| Tableau 14 : Optimisation de la synthèse du benzaldéhyde persulfuré | 86 |
| Tableau 15 : Optimisation de la réaction de Wittig | 87 |
| Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques des copolymères obtenus | 107 |
| Tableau 17 : Récapitulatif des caractéristiques des copolymères obtenus | 108 |
| Tableau 18 : Liste des matériaux testés | 122 |
| Tableau 19 : Coefficient d'adsorption K des charbons actifs à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N ₂ | 123 |
| Tableau 20 : Coefficient d'adsorption K des charbons de sucre à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N ₂ | 123 |
| Tableau 21 : Coefficient d'adsorption K des tamis moléculaires organiques à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N ₂ | 124 |
| Tableau 22 : Coefficient d'adsorption K des aérogels carbonés à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N ₂ | 125 |
| Tableau 23 : Coefficient d'adsorption des zéolithes - 30 °C sous flux de N ₂ | 128 |
| Tableau 24 : Coefficient d'adsorption des molécules organiques à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N ₂ | 129 |
| Tableau 25 : Volumes des pores pour une taille < à x nm ou pour l'intervalle x1-x2 nm en cm ³ /g. Ces valeurs proviennent de l'analyse combinée des données d'adsorption d'N ₂ et de CO ₂ par NLDF | 132 |
| Tableau 26 : Analyse élémentaire de différents charbons et CMSs..... | 137 |
| Tableau 27 : Coefficient d'adsorption K à - 50 °C et - 80 °C sous flux d'hélium | 139 |
| Tableau 28 : Coefficient d'adsorption K du charbon Shirasagi G2x4 sous un flux d'hélium contenant des traces d'éthanol..... | 140 |
| Tableau 29 : Concentration en radon contenu dans l'azote et l'hélium | 141 |
| Tableau 30 : Coefficient d'adsorption du charbon de la colonne de l'usine anti-radon mesuré sous azote à - 30 °C avec et sans régénération | 143 |

Introduction générale

Le neutrino est une particule élémentaire électriquement neutre du modèle standard. De nombreuses expériences ont été conçues afin d'étudier leurs propriétés. Mais malgré les avancées effectuées jusqu'à présent, la nature du neutrino est encore aujourd'hui inconnue. La mise en évidence de la double désintégration bêta sans émission de neutrino est reconnue comme étant le moyen expérimental le plus efficace pour déterminer la nature du neutrino. La collaboration NEMO (Neutrino Ettore Majorana Observatory) étudie ce phénomène radioactif très rare.

Actuellement, la collaboration NEMO est construit un nouveau détecteur baptisé SuperNEMO, ce dernier requiert un bruit de fond encore plus bas par rapport aux anciens détecteurs (NEMO 1, NEMO 2, et particulièrement NEMO 3). La réduction du bruit de fond passe par la réduction du taux radon, un gaz rare radioactif naturellement présent dans l'air, au sein du détecteur.

Un moyen pour purifier un gaz contenant du radon est de le faire passer dans un substrat qui va le fixer temporairement grâce au phénomène d'adsorption physique. Des composés sont déjà connus pour adsorber le radon, mais aucune étude n'a été réalisée pour comprendre pourquoi certains matériaux sont plus efficaces que d'autres. De plus, les composés déjà existants ne sont souvent pas radiopurs, c'est-à-dire exempt de toute radioactivité ou émanant eux-mêmes du radon.

Dans ce contexte, ce travail a pour but de mesurer et de comprendre l'adsorption du radon au sein de matériaux microporeux déjà existants. Mais également, de tenter de réaliser de nouveaux composés organiques radiopurs. Ce travail est le fruit d'une collaboration unique entre la physique des particules du CPPM et la chimie organique du CINaM.

Ce rapport est scindé en trois grandes parties : une partie physique, une partie chimique et une partie résultat.

Le premier chapitre constitue une brève introduction à la physique des particules avec le cas particulier du neutrino. Il décrit également le projet NEMO à travers quelques résultats de l'expérience NEMO 3 et les spécifications de la prochaine expérience baptisée SuperNEMO. Dans ce cadre, les différentes sources de bruit de fond nocives à l'expérience seront évoquées, ainsi que la contribution du radon à ce bruit de fond.

Le deuxième chapitre est dédié à l'adsorption physique. Dans un premier temps, le phénomène d'adsorption sera revu en détail, et en particulier, les différents paramètres influençant l'adsorption. Puis, nous verrons comment mesurer l'adsorption. Les techniques d'adsorption usuelles utilisant un gaz pur ne peuvent pas être utilisées pour le cas du radon en raison de la très forte activité spécifique de celui-ci. En se basant sur des procédés déjà connus, nous détaillerons le montage conçu et utilisé au sein du CPPM pour mesurer l'adsorption du radon extrêmement dilué dans un gaz porteur. Nous discuterons également des limites de cette technique. Dans la fin de ce chapitre, nous décrirons brièvement les différentes classes matériaux étudiées à travers un bref historique, leurs principales voies de synthèse, et leurs applications les plus courantes. La partie physique regroupe ces deux chapitres.

La deuxième partie regroupe elle-aussi deux chapitres. Le premier décrit le type de composés envisagés pour créer des nouveaux matériaux poreux : les polymères dendritiques. Afin, de mieux

cerner cette classe de composés un rappel sera fait sur les polymères et les dendrimère. Enfin, le type de molécules choisies pour réaliser ces polymères dendritiques sera expliqué.

Toute la synthèse des composés réalisés dans cette étude est expliquée dans le deuxième chapitre de cette partie.

Enfin, la dernière partie contient les résultats d'adsorption de tous les matériaux mesurés lors de cette étude. Grâce à la collaboration de l'Institut Jean Lamour, le début d'un modèle d'adsorption a pu être établi. Et finalement, une usine anti-radon préliminaire a été réalisée pour les premiers tests du module 0 de SuperNEMO.

A. Partie A : l'adsorption du radon, un enjeu majeur pour l'expérience SuperNEMO

1. Chapitre 1 - Le problème du radon dans l'expérience de double désintégration bêta SuperNEMO

1.1 Introduction

La double désintégration bêta est un processus radioactif très rare. Son étude est un excellent moyen de mieux connaître la nature du neutrino. Cependant, la rareté de ce phénomène implique d'avoir un bruit de fond très bas. Le projet NEMO (Neutrino Ettore Majorana Observatory) étudie la double désintégration bêta depuis le début des années 1990 à travers diverses expériences. La dernière en date, NEMO 3, a permis d'obtenir plusieurs informations concernant la double désintégration bêta. Aujourd'hui la collaboration conçoit une nouvelle expérience baptisée SuperNEMO qui requiert un bruit de fond encore plus bas que NEMO 3.

Dans ce chapitre, nous expliquerons brièvement le phénomène de double désintégration beta. Nous verrons ensuite comment étudier ce phénomène ; enfin, nous examinerons l'origine du bruit de fond de l'expérience NEMO 3 et la façon de le réduire pour l'expérience SuperNEMO.

1.2 La double désintégration bêta : un moyen de découvrir la nature du neutrino

Dès 1914, il a été observé que l'émission d'un électron au sein d'une désintégration bêta présente un spectre d'énergie continu. Ce n'est pas avant 1930 que Pauli suppose l'émission d'une autre particule afin de conserver l'énergie et le moment de spin lors de la désintégration.¹ Cette particule fut appelée neutron puis renommé neutrino par Fermi en 1933 pour la distinguer du neutron découvert par Chadwick.² Les années suivantes, Bethe et Peierls ont montré à partir de la théorie de Pauli que le neutrino n'était sensible qu'à l'interaction faible.

Aujourd'hui, la masse et la nature du neutrino sont toujours mal connues. La recherche de la double désintégration bêta pourrait permettre d'en savoir plus sur cette particule.

1.2.1 Le neutrino au sein du Modèle Standard de la physique des particules

Le Modèle Standard (MS) de physique des particules définit le cadre actuel dans lequel les propriétés et les interactions des particules élémentaires sont interprétées. Le MS est divisé en douze particules élémentaires qui constituent la matière, les fermions, et quatre qui portent les forces, les

bosons (ou fermions sans structure). Dans cette représentation, le neutrino est considéré comme un constituant à part au sein des douze fermions de base (Figure 1). En effet la charge électrique du neutrino est nulle et sa masse, très faible, est encore mal déterminée contrairement aux autres particules de matière. De plus, la nature même du neutrino, qui permet de différencier une particule de son antiparticule, n'est pas définie. C'est pour toutes ces raisons que le neutrino est une particule élémentaire unique en son genre. Afin d'avoir une meilleure connaissance de la physique des particules, une meilleure compréhension des propriétés physiques du neutrino est par conséquent nécessaire.

| | | | | |
|----------|--|--|--|--------------------------------------|
| Mass : | 2.4 MeV | 1.27 GeV | 171.2 GeV | 0 |
| Charge : | $\frac{2}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0 |
| Spin : | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| | u up | c charm | t top | γ photon |
| Quarks | 4.8 MeV | 104 MeV | 4.2 GeV | 0 |
| | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | 0 |
| | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| | d down | s strange | b bottom | g gluon |
| Leptons | <2.2 eV | <0.17 MeV | <15.5 MeV | 91.2 GeV |
| | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| | ν_e electron neutrino | ν_μ muon neutrino | ν_τ tau neutrino | Z⁰ weak force |
| | 0.511 MeV | 105.7 MeV | 1.777 GeV | 80.4 GeV |
| | -1 | -1 | -1 | ± 1 |
| | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| | e electron | μ muon | τ tau | W[±] weak force |
| | | | | Bosons (Forces) |

Figure 1 : Représentation des douze fermions du Modèle Standard, (en bleu et en vert) ainsi que des forces les régissant (en rouge)

Au-delà de la physique des particules élémentaires, le neutrino, noté ν , joue un rôle particulier dans l'univers. Cette particule est la deuxième plus abondante après le photon³ avec environ $300 \nu/\text{cm}^3$. La compréhension des propriétés physiques des neutrinos est donc également fondamentale pour mieux cerner les propriétés et l'évolution de l'univers dans son ensemble.

Parmi les grandes questions sur la physique du neutrino, il y a celle de sa nature avec la possibilité, ou pas, pour un neutrino d'être identique à son antiparticule. Une telle particule est appelée particule de Majorana.⁴ Les fermions chargés sont obligatoirement différents de leurs antiparticules, ce sont des particules de Dirac. Le neutrino peut être une particule de type Dirac. Mais il peut également être du type Majorana et être identique à son antiparticule, du fait qu'il est neutre.

La meilleure manière d'étudier la nature du neutrino est établie depuis longtemps : elle est associée à la mise en évidence d'un processus radioactif très rare, la double désintégration bêta sans neutrino.

1.2.2 La double désintégration bêta

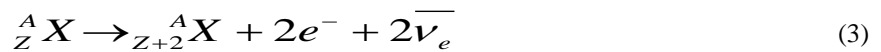
La désintégration β transforme le noyau d'un atome en un autre élément. Cette désintégration est régie par la force faible et produit toujours l'émission d'un neutrino ou d'un antineutrino. Ce processus est généralement de deux formes différentes selon les particules émises. La désintégration β^- est accompagnée de l'émission d'un électron et d'un antineutrino. Dans ce cas, un neutron est converti en proton.



Dans la désintégration β^+ , c'est l'inverse : un proton est converti en neutron en émettant un positron (antiparticule de l'électron) et un neutrino.



La double désintégration bêta est un processus isobarique (conservation du nombre de masse A) au cours duquel deux neutrons du même noyau se transforment en deux protons avec émission de deux électrons et deux antineutrinos électroniques ($\beta\beta^-$)_{2ν}.



Dans la nature, 35 noyaux sont connus pour pouvoir effectuer cette désintégration⁵. Il existe aussi le processus inverse, qui transforme deux protons avec émission de deux positrons et deux neutrinos électroniques. Dans la suite de ce texte, pour simplifier, seule la décroissance double bêta avec émission d'électrons ($\beta\beta^-$)_{2ν} est considérée. Comme il s'agit d'un processus de second ordre par rapport à la désintégration bêta simple, la double désintégration bêta avec émission de neutrinos est un processus très peu probable mais tout à fait possible dans le cadre du MS (Figure 2). En 1935 Goeppert-Mayer a étudié la probabilité que ce type de radioactivité extrêmement rare puisse exister⁶. Puis en 1987, le groupe de Mike Moe a pu l'observer pour la première fois dans le ⁸²Se. Depuis cette désintégration $\beta\beta$ a été identifiée dans un grand nombre d'autres noyaux, en particulier grâce à la collaboration NEMO 3.

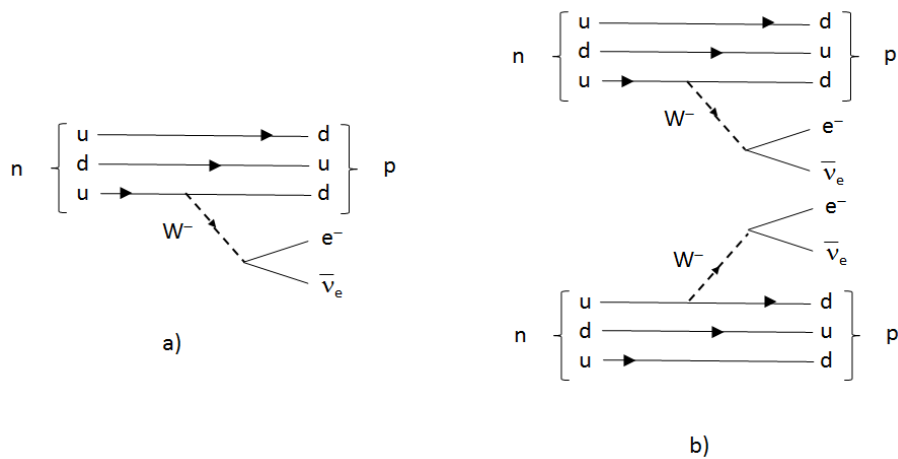


Figure 2 : a) Désintégration bêta ; b) Double désintégration bêta avec émission de neutrinos, $(\beta\beta^-)_{2\nu\bar{\nu}}$

Un mode de double désintégration bêta particulièrement intéressant est celui où les deux électrons sont émis seuls, sans émission de neutrino (Figure 3). Ce mode de désintégration $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ a été proposé en 1939 par W.H. Furry ⁷. Il peut être interprété d'une manière simplifiée à travers une série de Rahca (Figure 3, a). Celle-ci est formée par une décroissance bêta simple suivie par une capture de neutrino par un autre neutron du même noyau. Dans le cadre du Modèle Standard, le neutrino émis est un **antineutrino** tandis que celui capturé est un **neutrino**. Par conséquent, pour que la série de Rahca puisse avoir lieu, il est nécessaire que le neutrino et l'antineutrino soient identiques, c'est-à-dire que le neutrino soit du type Majorana. Une telle éventualité est interdite dans le MS. La présence d'un neutrino Majorana ne permet pas de conserver le nombre leptonique, et nécessite l'introduction d'une nouvelle physique, au-delà du MS. La recherche de la double désintégration bêta sans neutrino, est donc l'un des processus les plus abondamment recherché actuellement en physique du neutrino comme en physique des particules.

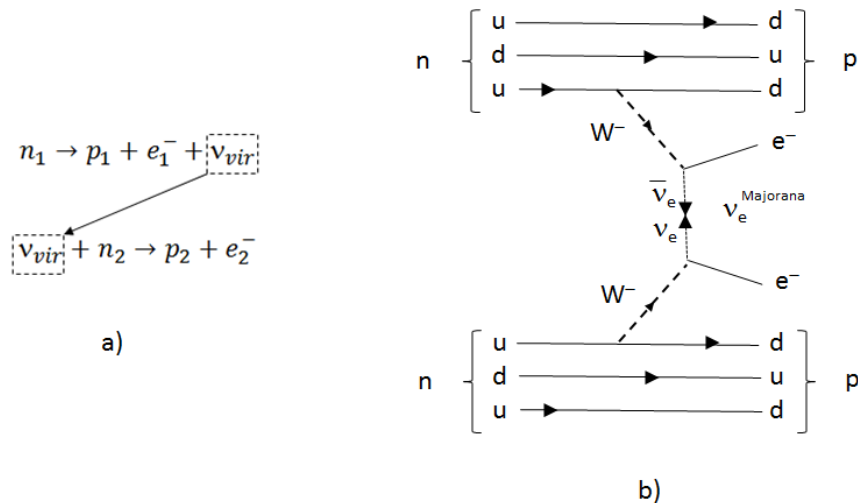


Figure 3 : a) Représentation sous la forme de série de Rahca de la double désintégration bêta sans émission de neutrino

Comme toute décroissance radioactive, la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ est caractérisée par sa période de semi-désintégration $T_{1/2}$. Dans le cas de neutrinos Majorana massifs¹, cette période s'écrit :

¹ D'autres modes de désintégration sans neutrino sont également possibles comme la $\beta\beta$ à travers des courants droits ou avec émission de Majorons.

$$[\mathbf{T}_{1/2}^{0\nu}]^{-1} = \langle m_\nu \rangle^2 |M_{0\nu}|^2 G^{0\nu}(Q_{\beta\beta}, Z) \quad (4)$$

avec

$M_{0\nu}$: élément de matrice nucléaire

$G^{0\nu}(Q_{\beta\beta}, Z)$: facteur de phase

$\langle m_\nu \rangle$: masse effective du neutrino.

Le principal paramètre quantitatif extrait de la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ est la masse effective $\langle m_\nu \rangle$. Cette dernière, combinée aux données provenant des expériences d'oscillations de neutrinos, permet également de mettre des contraintes sur l'échelle et la hiérarchie de masse du neutrino.

Dans la réalisation d'une expérience, la sensibilité de celle-ci correspond à sa capacité à extraire le signal recherché. Dans le cas d'une expérience $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ la période du processus cherché est reliée aux différents paramètres expérimentaux par l'expression :

$$\mathbf{T}_{1/2}^{0\nu} \propto \frac{N \times \alpha \times \varepsilon \times \ln(2)}{1.64 \times A} \sqrt{\frac{M \times t}{\Delta E \times N_{bdf}}} \quad (5)$$

où

N est le nombre d'Avogadro

ε est l'efficacité de détection

α est l'enrichissement isotopique

A est le nombre de masse

M est la masse de l'échantillon étudié

t est le temps de mesure

ΔE est la résolution en énergie

N_{bdf} est le nombre d'événements du bruit de fond

C'est en optimisant ces paramètres, comme la masse de l'échantillon, le temps d'acquisition, l'efficacité de détection, la résolution en énergie, ou le bruit de fond, qu'il est possible d'accroître la sensibilité de l'expérience. Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous centrer sur le bruit de fond dû à la radioactivité ambiante, qui est l'un des aspects les plus importants dans la réalisation d'une expérience $\beta\beta$.

S'agissant d'un processus nucléaire, l'énergie caractéristique de la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ se situe dans la gamme de quelques MeV. Le tableau 1 donne une liste des principaux noyaux émetteurs $\beta\beta$ avec les valeurs de l'énergie disponible ($Q_{\beta\beta}$) et de l'enrichissement isotopique naturel.⁵

| Isotope | $Q_{\beta\beta}$ (KeV) | Abondance isotopique (%) |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| ^{48}Ca | 4272 | 0,187 |
| ^{76}Ge | 2039 | 7,8 |
| ^{82}Se | 2995 | 8,73 |
| ^{96}Zr | 3350 | 2,8 |
| ^{100}Mo | 3034 | 9,63 |
| ^{116}Cd | 2814 | 7,49 |
| ^{124}Sn | 2287 | 5,79 |
| ^{130}Te | 2527 | 33,8 |
| ^{136}Xe | 2458 | 8,9 |
| ^{150}Nd | 3371 | 5,64 |

Tableau 1 : Principaux atomes émetteurs $\beta\beta$

Les noyaux les plus étudiés sont ceux qui possèdent un $Q_{\beta\beta}$ fort (pour diminuer l'importance du bruit de fond radioactif) tout en ayant un enrichissement isotopique naturel important comme, par exemple le, ^{76}Ge , le ^{82}Se , le ^{100}Mo , le ^{130}Te ou le ^{136}Xe .

Lors de la réalisation d'une expérience $\beta\beta$, le signal recherché est donné par l'émission simultanée de deux électrons issus du même point et dont le spectre en énergie est continu pour la $(\beta\beta^-)_{2\nu}$ et discret pour la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ (Figure 4). Toutes ces caractéristiques, spectre discret, émission simultanée, etc., sont à la base d'un grand nombre de techniques expérimentales utilisées pour étudier la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$.

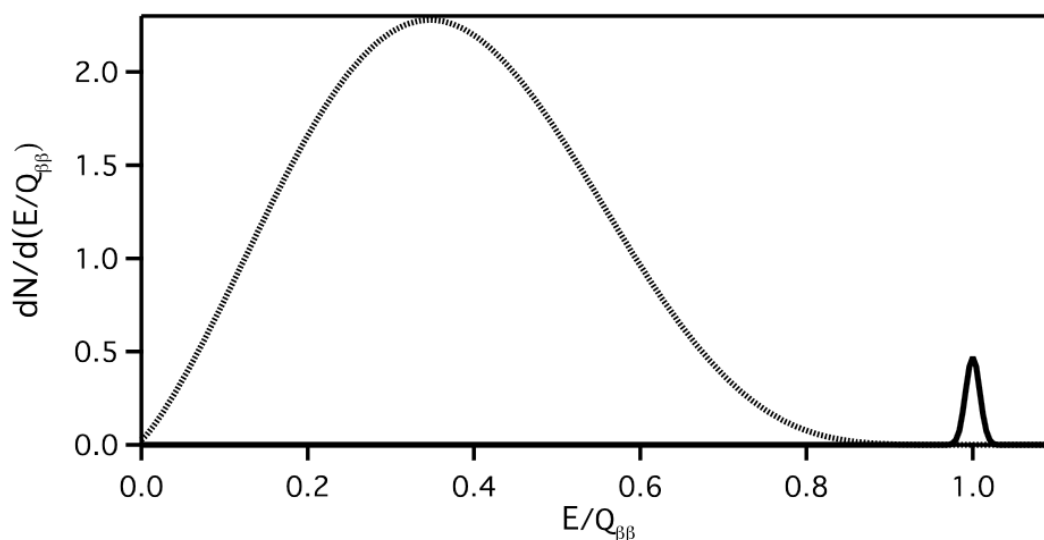


Figure 4 : Distribution de la somme des énergies des électrons pour une désintégration $\beta\beta_{2\nu}$ en gris et une désintégration $\beta\beta_{0\nu}$ en noir ⁸

Les Tableau 2 et Tableau 3 résument quelques-unes des expériences actuelles avec la technique utilisée et les résultats obtenus.

| Technique | Isotope | Expérience | $T_{1/2}^{\nu} / 10^{19}$ ans | Réf. |
|--------------------------|-------------------|------------|-------------------------------------|------|
| Tracko-calorimétrique | ^{48}Ca | NEMO-3 | $4,4^{+0,5}_{-0,4} \pm 0,4$ | 9 |
| Scintillation ionisation | ^{76}Ge | GERDA-I | $184^{+9}_{-8} \text{ }^{+11}_{-6}$ | 10 |
| Tracko-calorimétrique | ^{82}Se | NEMO-3 | $9,6 \pm 0,3 \pm 1,0$ | 11 |
| Tracko-calorimétrique | ^{96}Zr | NEMO-3 | $2,35 \pm 0,14 \pm 0,16$ | 12 |
| Tracko-calorimétrique | ^{100}Mo | NEMO-3 | $0,711 \pm 0,002 \pm 0,054$ | 13 |
| Tracko-calorimétrique | ^{116}Cd | NEMO-3 | $2,88 \pm 0,04 \pm 0,16$ | 9 |
| Tracko-calorimétrique | ^{130}Te | NEMO-3 | $70 \pm 9 \pm 11$ | 14 |
| TPC-liquide | ^{136}Xe | EXO-200 | $217,2 \pm 1,7 \pm 6,0$ | 15 |
| Tracko-calorimétrique | ^{150}Nd | NEMO-3 | $0,911^{+0,025}_{-0,022} \pm 0,063$ | 16 |

Tableau 2 : Mesure la plus précise du temps de demi-vie de la désintégration $\beta\beta_{2\nu}$. La première erreur correspond à l'erreur statistique et la deuxième à l'erreur systématique.

| Isotope | expérience | kg.an | $T_{1/2}^{0\nu}$ limite/ans | $\langle m_{\beta\beta} \rangle / \text{eV}$ | Réf. |
|-------------------|-------------|-------|-----------------------------|--|------|
| ^{48}Ca | ELEGANT VI | 0,015 | $5,8 \times 10^{22}$ | $< 3,5 - 22$ | 17 |
| ^{76}Ge | H-M | 35,5 | $1,9 \times 10^{25}$ | $< 0,25 - 0,50$ | 18 |
| ^{76}Ge | IGEX | 8,9 | $1,6 \times 10^{25}$ | $< 0,28 - 0,55$ | 19 |
| ^{76}Ge | GERDA-I | 16,4 | $2,1 \times 10^{25}$ | $< 0,24 - 0,48$ | 20 |
| ^{82}Se | NEMO-3 | 4,9 | $3,2 \times 10^{23}$ | $< 1,0 - 2,8$ | 21 |
| ^{96}Zr | NEMO-3 | 0,031 | $9,2 \times 10^{21}$ | $< 7,2 - 19,5$ | 12 |
| ^{100}Mo | NEMO-3 | 34,5 | $1,0 \times 10^{24}$ | $< 0,3 - 0,8$ | 9 |
| ^{116}Cd | Solotvina | 0,14 | $1,7 \times 10^{23}$ | $< 1,4 - 2,8$ | 22 |
| ^{130}Te | CUORICINO | 19,75 | $2,8 \times 10^{24}$ | $< 0,3 - 0,7$ | 23 |
| ^{136}Xe | EXO-200 | 32,5 | $1,6 \times 10^{25}$ | $< 0,17 - 0,36$ | 24 |
| ^{136}Xe | KamLAND-Zen | 89,5 | $1,9 \times 10^{25}$ | $< 0,16 - 0,33$ | 25 |
| ^{150}Nd | NEMO-3 | 0,093 | $1,8 \times 10^{22}$ | $< 4,0 - 6,3$ | 16 |

Tableau 3 : Meilleures limites de demi-vie obtenues pour différents isotopes $\beta\beta_{0\nu}$

1.3 Le projet NEMO

Le projet NEMO (Neutrino Ettore Majorana Observatory) est l'un des plus anciens projets dans la recherche de la désintégration $(\beta\beta^-)_{0\nu}$. Lancé au début des années 1990, le projet est passé par plusieurs phases : NEMO 1, NEMO 2 et, en particulier, l'expérience NEMO 3 qui a permis d'étudier un grand nombre d'isotopes émetteurs $\beta\beta$ et d'obtenir des contraintes importantes sur la masse effective du neutrino ainsi que d'autres paramètres associés à la désintégration $(\beta\beta^-)_{0\nu}$.²⁶

La technique expérimentale utilisée dans le projet NEMO met en avant les caractéristiques cinématiques de la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ (émission simultanée de deux électrons issus d'un même point). Pour cela, une source émettrice $\beta\beta$ sous la forme d'une feuille très fine (environ 50 mg/cm²) est placée au centre d'une chambre de dérive ou trajectographe. Cette dernière est remplie avec un mélange d'hélium et d'alcool et instrumentée avec des cellules de dérive fonctionnant en régime Geiger. L'ensemble est enveloppé par des blocs de scintillateurs plastiques couplés à des photomultiplicateurs (le calorimètre). Finalement, le tout est soumis à un champ magnétique pour distinguer électrons et positrons et protégeant de la radioactivité extérieure par un blindage passif. (Figure 5)

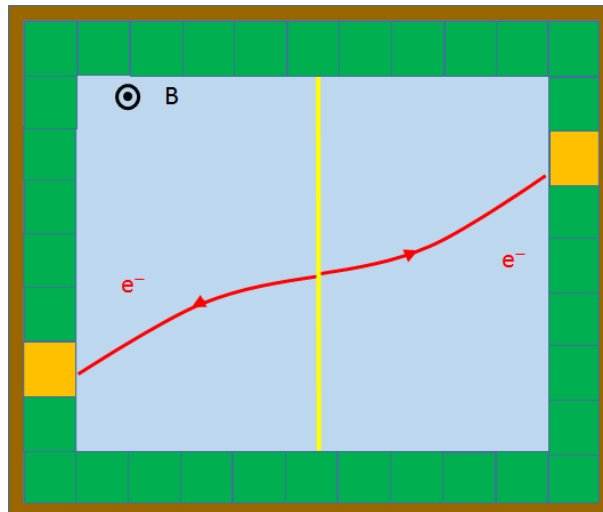


Figure 5 : Représentation d'une chambre de dérive : en jaune au centre la feuille source, en gris la chambre de dérive, et en vert les scintillateurs reliés aux photomultiplicateurs

Avec une telle structure, la trajectoire des deux électrons produits dans la feuille source est reconstruite dans le trajectographe (ou tracker), ce qui permet de déterminer l'origine des électrons sur la feuille source. L'énergie de ceux-ci est donnée par les scintillateurs du calorimètre. Cette technique, appelée tracko-calorimétrie, optimise la réduction du bruit de fond grâce à la possibilité d'étudier précisément la trajectoire et les caractéristiques des particules provenant de la source $\beta\beta$. Elle permet également d'accéder à la distribution des deux électrons $\beta\beta$ et, ainsi, de distinguer les différents modes de désintégration.

1.3.1 La collaboration et le détecteur modulaire NEMO 3

La collaboration NEMO, actuellement constituée par une centaine de physiciens repartis dans une dizaine de pays, principalement européens, mais aussi aux USA, au Japon et en Russie, a réalisé entre 2003 et 2011 l'expérience NEMO 3. Le détecteur, basé sur la technique tracko-calorimétrie

précédemment décrite, était de géométrie cylindrique afin d'optimiser le volume du détecteur par rapport à la surface de la source (Figure 6). Le détecteur était formé par vingt secteurs identiques avec chacun une feuille source, une région pour le tracking et un calorimètre. La surface totale de la source était de 20 m² pour une masse d'environ 10 kg. Les sources étaient constituées principalement de ¹⁰⁰Mo (6914 g), ⁸²Se (932 g), ¹³⁰Te (454 g), ¹¹⁶Cd (405 g), ainsi que de quelques grammes d'autres noyaux $\beta\beta$ (⁹⁶Zr, ¹⁵⁰Nd, ⁴⁸Ca) et de feuilles de Cu ultra pur et Te naturel pour l'évaluation du bruit de fond. Le tracking était assuré par 6 180 cellules à dérive fonctionnant en régime Geiger et distribuées sur trois grandes régions de part et d'autre de la source. Le gaz utilisé, à 1 bar de pression, était formé par un mélange comprenant 95 % d'hélium, 4 % d'éthanol et 1 % d'argon. Le flux de gaz dans le détecteur de traces était continu avec une valeur d'environ 500 L/h et était directement rejeté dans l'atmosphère. Concernant le calorimètre, celui-ci était constitué par 1 940 blocs de scintillateurs couplés à des photomultiplicateurs (PM) de 5 et 3 pouces.

Pendant les huit années de fonctionnement le détecteur NEMO 3 a permis de reconstruire de manière précise le spectre $(\beta\beta^-)_{2\nu}$ de six isotopes $\beta\beta$ et d'obtenir les meilleures limites pour la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$ dans quatre noyaux. Les principales performances, du point de vue expérimental, du détecteur NEMO 3 étaient une résolution en énergie de 8 % à 3 MeV (largeur à mi-hauteur, FWHM) et un bruit de fond de 0,003 coups/(kg.keV.an). Cet important aspect du bruit de fond va être détaillé dans le point suivant.

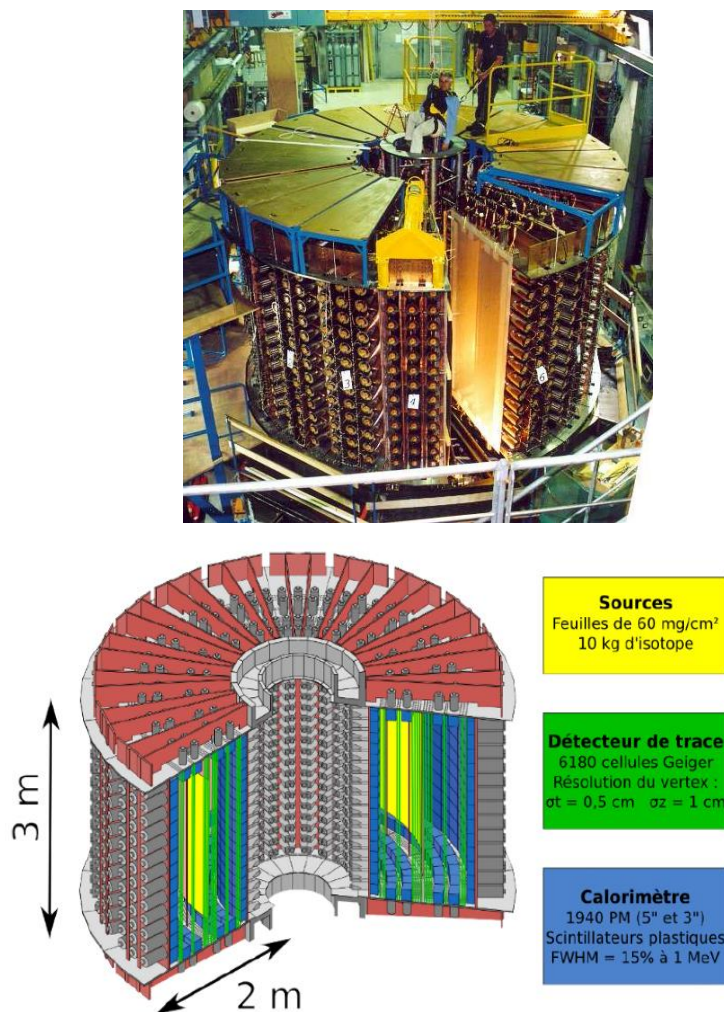


Figure 6 : Photo et structure de NEMO 3

1.3.2 Le bruit de fond dans NEMO 3

Le bruit de fond au sein d'une telle expérience peut être dû à la radioactivité interne ou externe ainsi qu'à la radioactivité d'origine cosmique. Afin de réduire au maximum ce bruit de fond, différentes solutions ont été mises en place pour NEMO 3.

Le détecteur était situé au sein du Laboratoire Souterrain de Modane (LSM). Ce laboratoire se trouve au milieu du tunnel routier du Fréjus reliant la France et l'Italie (Figure 7) et est recouvert de 1 700 m de roche (soit 4 800 m d'équivalent eau). Cela permet une réduction du flux de muons à 5.10^{-5} muons/m²/s (réduction d'un facteur 10^6 par rapport au niveau de la mer).

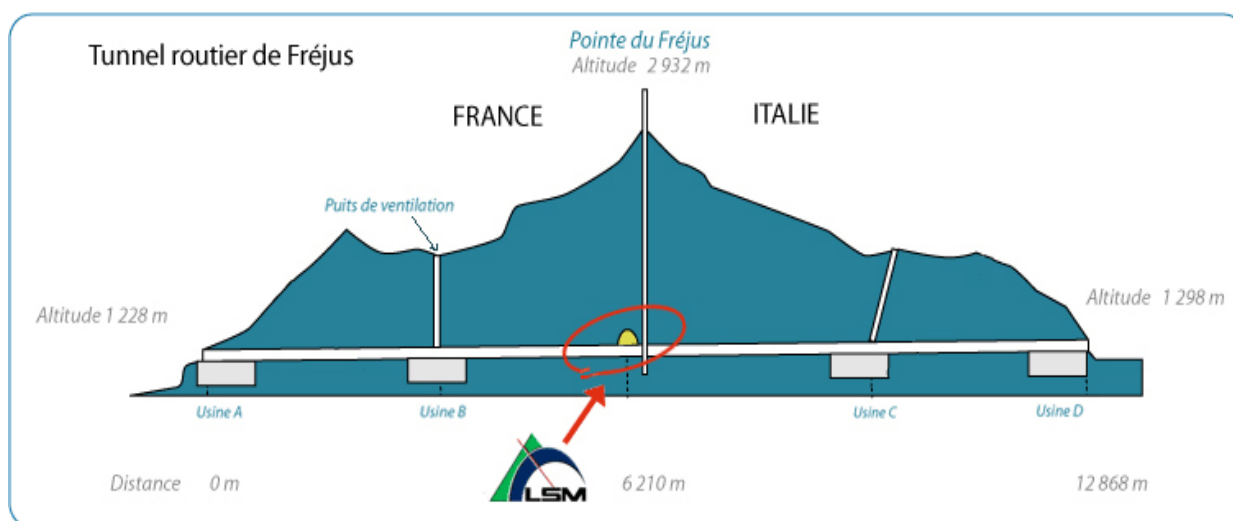


Figure 7 : Emplacement du Laboratoire Souterrain de Modane

NEMO 3 bénéficiait d'une protection magnétique afin d'identifier plus facilement les particules au sein du tracker. Pour cela, une bobine est placée autour du détecteur produisant un champ magnétique de 2,5 mT parallèle aux cellules de dérive. Cette bobine de 5,3 m de diamètre et de 2,7 m de hauteur pesait cinq tonnes. L'utilisation d'un champ magnétique a permis le rejet de 95 % des paires électron/positron à 1 MeV.

177 tonnes de fer sélectionné par rapport à sa faible radioactivité interne ont été utilisées pour réaliser un blindage de 20 cm autour du détecteur afin de supprimer les rayons gamma causés par la décroissance radioactive naturelle au sein du laboratoire. Un autre blindage, constitué lui de 20 cm de paraffine, de 35 cm d'eau borée et de 28 cm de bois, entourait le blindage en fer pour protéger l'expérience du flux de neutrons.

Une autre source de bruit de fond lors de cette expérience provient de la radioactivité naturelle interne. Comme évoqué dans le Tableau 1, les principaux noyaux $\beta\beta$ étudiés sont ceux pour lesquels l'énergie disponible ($Q_{\beta\beta}$) est relativement élevée (> 2 MeV). Cela réduit l'influence de processus radioactifs capables de simuler les deux électrons de la décroissance $\beta\beta$. L'Uranium et le Thorium et plus précisément l'²³⁸U le ²³²Th font partie des radioéléments les plus problématiques. La concentration de ces isotopes est relativement importante dans la plupart des matériaux. Même si eux-mêmes ne posent pas de problèmes directs pour les expériences $\beta\beta$, certains de leurs descendants possèdent un

Q_β important. Il s'agit du ^{214}Bi ($Q_\beta = 3,1 \text{ MeV}$), descendant de l' ^{238}U (Figure 8), et du ^{208}Tl ($Q_\beta = 5,0 \text{ MeV}$), descendant du ^{208}Tl .

La décroissance radioactive de ces noyaux peut induire, par diffusion électron-électron, gamma-électron, ou par conversion gamma-électron, un deuxième électron dans la feuille source qui ajouté au β de la décroissance du noyau radioactif, simulera les deux électrons de la $(\beta\beta^-)_{0\nu}$.

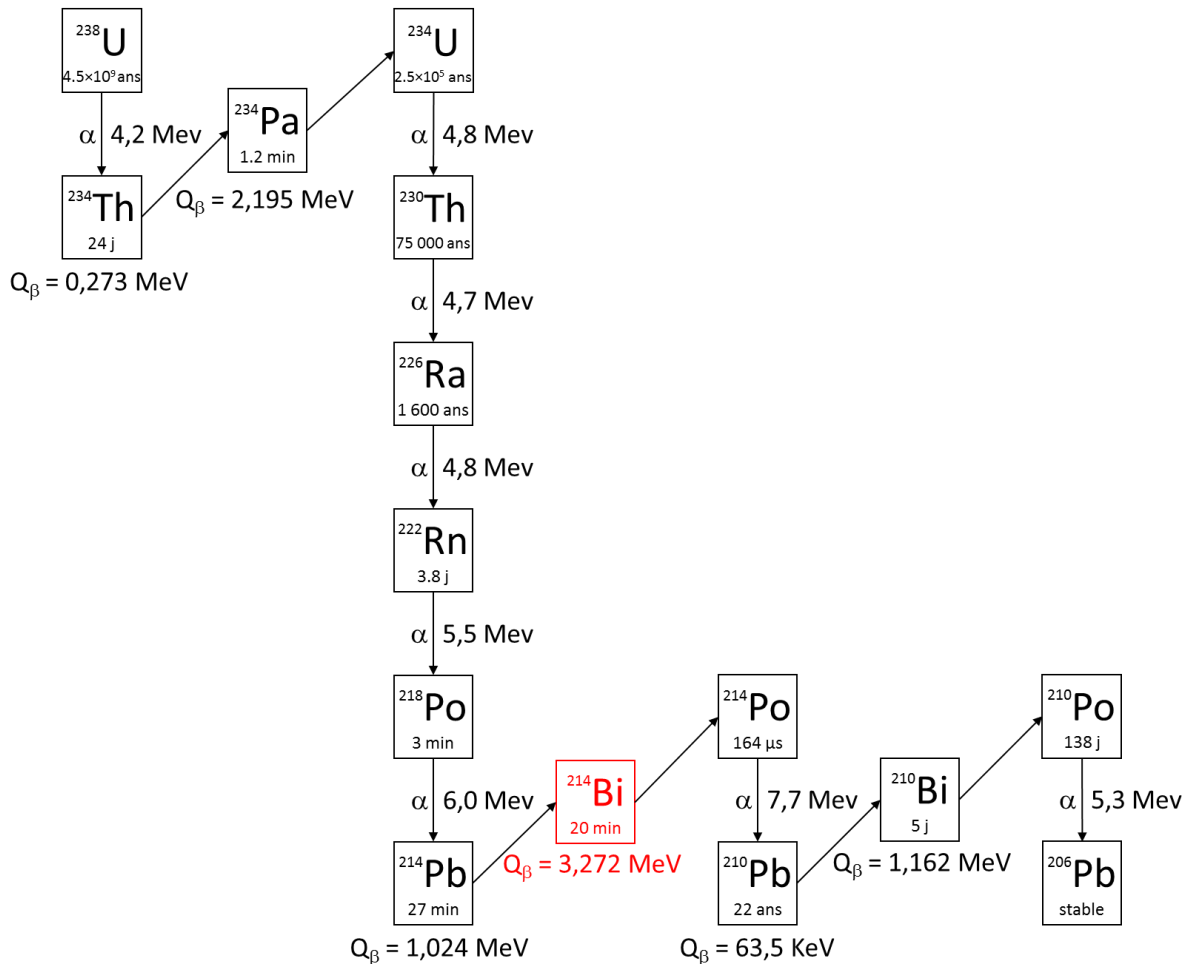


Figure 8 : Chaîne de désintégration de l' ^{238}U 27

Deux origines sont possibles pour la présence de ^{214}Bi et ^{208}Tl dans le détecteur. Soit des isotopes de longue période (^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ...), soit du radon dans le gaz du trajectographe, produit par émanation de différentes parties du détecteur. La question du radon est un point central dans cette thèse, c'est pourquoi nous allons insister d'une manière un peu plus importante sur le bruit de fond dû au radon dans NEMO 3.

Le détecteur NEMO 3 a commencé à prendre des données en 2003. Il avait été conçu de manière à assurer une bonne étanchéité entre le gaz du trajectographe et l'air du laboratoire. Une première phase de prise de données a montré que la présence de radon dans le détecteur était la principale limitation dans la sensibilité de l'expérience (Figure 9).

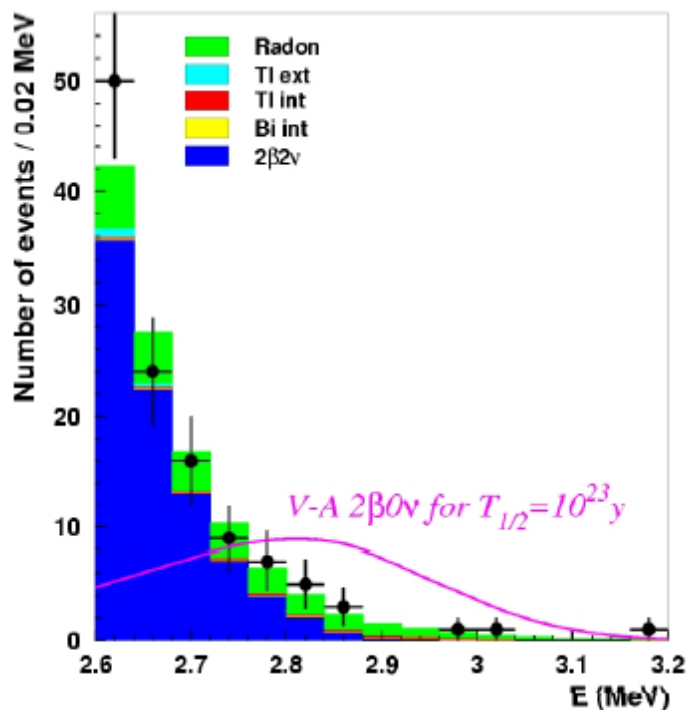


Figure 9 : Première mesure de double désintégration bêta obtenue avec NEMO 3. Le radon constitue la principale source de bruit de fond

Par la suite, le détecteur a été enveloppé par une tente formée par une double feuille de polyéthylène de 200 μm d'épaisseur à l'intérieur de laquelle on introduisait de l'air du laboratoire dé-radonisé. Cet air était obtenu à l'aide d'une usine anti-radon formée par deux colonnes de 0,5 m de diamètre et de 3 m de haut contenant chacune 500 kg de charbons actifs refroidies à - 40 °C. Une seule de ces colonnes a été utilisée la deuxième servant de colonne de secours. L'activité en radon dans le laboratoire était de 15 Bq/m³ et de seulement 18 mBq/m³ à l'intérieur de la tente. Cette usine traitait un débit de 150 m³/h (Figure 10).

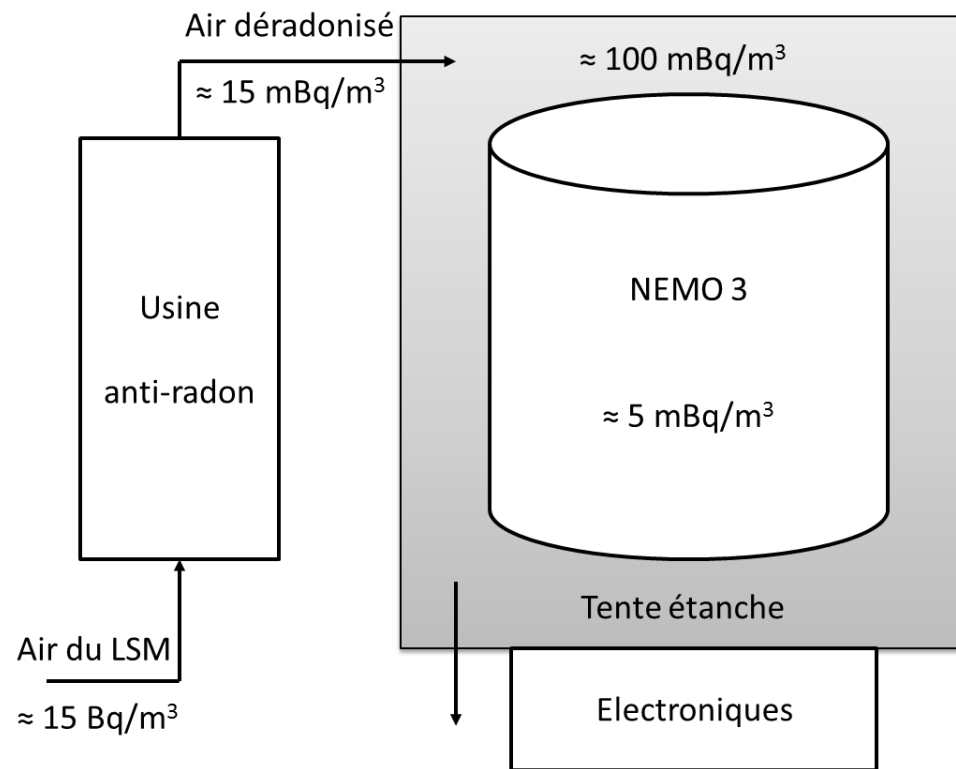


Figure 10 : À gauche schéma du système anti-radon utilisé pour purifier l'air autour de NEMO 3, à droite photo de l'usine anti-radon

La Figure 11 donne la concentration de radon dans le trajectrographe avant et après l'installation de l'usine anti-radon. On observe une réduction moyenne de 37,7 à 6,46 mBq/m³.¹² Avec cette nouvelle concentration de radon dans le détecteur, il a été possible d'étudier et d'obtenir les meilleurs résultats pour un grand nombre d'émetteurs ββ comme nous l'avons vu dans le Tableau 2.

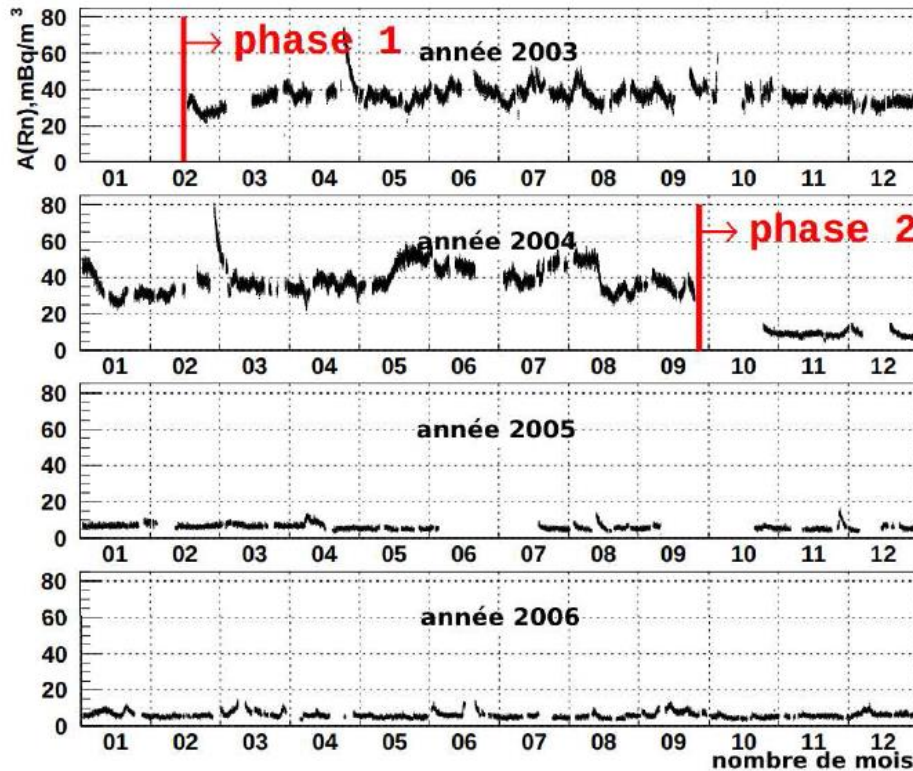


Figure 11 : Activité du radon mesurée dans la chambre à fils grâce à la cascade β- α du ²¹⁴Bi vers le ²¹⁴Po puis vers le ²¹⁴Pb. La réduction du taux de radon est d'un facteur 7 environ entre la phase 1 et la phase 2.

L'importance du bruit de fond du radon dans un détecteur comme NEMO 3 a été l'un des grands enseignements sur le bruit de fond qu'on a pu tirer de cette expérience.

1.3.3 L'expérience SuperNEMO

Le succès obtenu avec NEMO 3 a poussé la collaboration à proposer une expérience ββ basée sur la technique tracko-calorimétrique et dont la sensibilité permet d'atteindre $T_{1/2}(0\nu) > 10^{26}$ ans. Le détecteur proposé est modulaire. Chaque module a une géométrie plane et peut contenir jusqu'à 7 kg de source avec une sensibilité similaire à celle de NEMO 3. Il est composé d'un cadre source placé au milieu d'un trajectrographe et entouré par un calorimètre fabriqué à l'aide de scintillateurs plastique couplés à des PM (Figure 12). Le projet final sera formé de 20 modules pouvant contenir jusqu'à 100 kg d'un émetteur ββ tel le ⁸²Se.

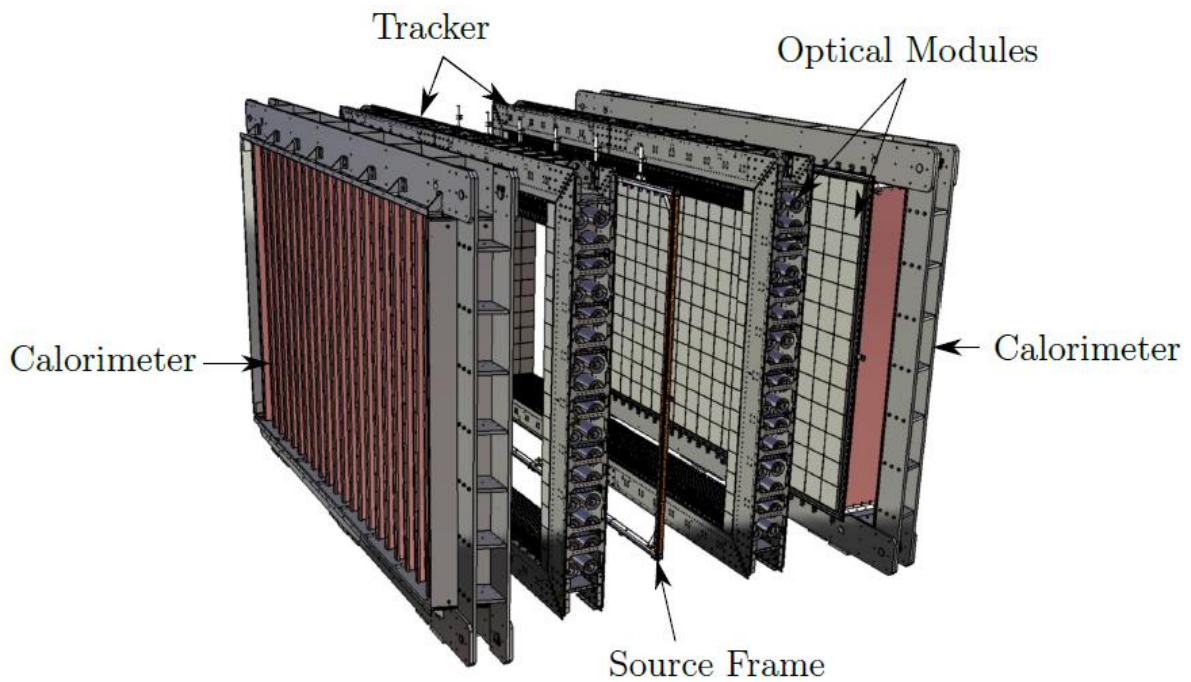


Figure 12 : Vue explosée du module 0 de SuperNEMO

La chambre à fils d'un seul module est constituée d'approximativement 2 000 cellules de dérive fonctionnant en régime Geiger ; elles sont arrangées de façon à former neuf rangs parallèles de chaque côté des feuilles sources. Comme pour NEMO 3, elle est remplie avec un mélange d'hélium comprenant 4 % d'éthanol et 1 % d'argon à une pression de 1 bar. Le flux de gaz est prévu de l'ordre de 1 m³/h et devrait être recyclé. Environ 700 blocs de scintillateurs plastiques couplés à des PM basse radioactivité forment le calorimètre. Leurs profondeurs ont été augmentées par rapport à NEMO 3 (environ 15 cm maintenant) ce qui augmente l'efficacité de détection des gammas et réduit le bruit de fond venant du ²⁰⁸Tl des PM, par exemple. Les deux grands plans latéraux sont dédiés à la mesure précise des énergies des électrons, tandis que les parties hautes, basses, et latérales restantes sont consacrées au veto, permettant ainsi une couverture de presque 4 π pour détecter les rayons gammas. La résolution en énergie des parties latérales est meilleure et permet de mesurer aussi l'énergie des électrons.

Trois axes ont été particulièrement étudiés pour l'amélioration des performances de l'expérience SuperNEMO :

- résolution en énergie
- radiopureté des feuilles sources
- radiopureté en radon du gaz dans le détecteur de trace.

Les performances attendues pour SuperNEMO sont comparées à celles de NEMO 3 dans le Tableau 4 suivant :

| | Paramètres | NEMO 3 | SuperNEMO |
|---|------------------------|-------------------------------|---|
| Source | Masse | 7 kg | 100 kg |
| | Isotope | ^{100}Mo | ^{82}Se (^{150}Nd , ^{48}Ca) |
| | Demi-vie $2\beta 2\nu$ | $7,1 \cdot 10^{18}$ ans | $9,6 \cdot 10^{19}$ ans |
| Résolution en énergie du calorimètre | FWHM à 1MeV | 15 % | 8 % |
| | FWHM à 3MeV | 8 % | 4 % |
| Contamination des sources | A(^{208}Tl) | < 100 $\mu\text{Bq/kg}$ | < 2 $\mu\text{Bq/kg}$ |
| | A(^{214}Bi) | < 300 $\mu\text{Bq/kg}$ | < 10 $\mu\text{Bq/kg}$ |
| Gaz du tracker | ^{222}Rn | $\approx 5,0 \text{ mBq/m}^3$ | < 0,1 mBq/m^3 |
| Sensibilité attendue en 5 ans de prise de données | $T_{1/2}^{0\nu}$ | > 10^{24} ans | > 10^{26} ans |

Tableau 4 : Comparaison des performances de NEMO 3 avec les performances attendues pour SuperNEMO

La réduction du bruit de fond est l'un des défis les plus importants pour le projet SuperNEMO. Le niveau de radiopureté requis pour la feuille source de sélénium est de 2 $\mu\text{Bq/kg}$ en ^{208}Tl et 10 $\mu\text{Bq/kg}$ en ^{214}Bi . Pour pouvoir atteindre ce niveau de sensibilité, la collaboration SuperNEMO a dû développer le détecteur BiPo qui, à partir de la coïncidence $^{214}\text{Bi}/^{214}\text{Po}$ dans un intervalle de 164 μs , est capable de mesurer des contaminations en ^{214}Bi extrêmement faibles dans la feuille source.²⁸

Une autre condition nécessaire pour la réussite du projet, également liée au bruit de fond, est la réduction d'un facteur 50 de la concentration du radon dans le gaz du trajectographe. Trois sources de radon dans le gaz de la chambre de dérive du détecteur NEMO 3 ont été identifiées. La première est causée par l'émanation des matériaux internes au détecteur. La seconde provient de la diffusion du radon venant des PM ou du laboratoire diffusant à travers les joints fermant la chambre. La dernière provient du gaz utilisé qui contient lui-même du radon.

Afin de réduire le bruit de fond dû au radon dans SuperNEMO, la chambre de dérive est isolée du reste du calorimètre grâce à un film étanche au radon. Tous les matériaux placés à l'intérieur du détecteur doivent être radiopurs, c'est-à-dire ne pas posséder de traces d'éléments radioactifs (^{226}Ra). Pour cela leur radioactivité est mesurée par spectroscopie gamma et leurs émanations en radon sont mesurées grâce à une chambre d'émanation situé au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG).²⁹ Comme pour NEMO 3, le détecteur sera enfermé sous une tente imperméable au radon dans laquelle de l'air dé-radonisé sera envoyé. Le gaz de la chambre à fils doit également être purifié. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la manière dont la concentration de radon dans le gaz de SuperNEMO peut être réduite de manière optimale.

1.4 Le Radon

1.4.1 Historique du radon

En 1899, Pierre et Marie Curie ont observé un dépôt actif provenant du radium qui persistait pendant près d'un mois en l'absence de radium.³⁰ Un an plus tard, le chercheur allemand Friedrich Ernst Dorn découvrit l'émanation d'un gaz radioactif provenant du radium et le baptisa « émanation de radium » (RaEm).³¹

En 1899 et 1900, des expériences réalisées par Robert Owens et par Ernest Rutherford sur les radiations d'oxydes de thorium ont également révélé l'émission d'un gaz radioactif subsistant plusieurs minutes. Ce gaz fut nommé tout d'abord « émanation » puis « émanation de thorium » (ThEm).³² En 1903, André-Louis Debierne découvrit des émanations semblables provenant de l'actinium et les baptisa « émanation d'actinium » (AcEm).

De 1904 à 1910, William Ramsay étudia les propriétés de ces gaz et déduisit qu'il s'agissait d'un nouvel élément appartenant aux gaz rares³³. Plus tard, il réussit à isoler et à mesurer sa densité : il s'agissait du gaz le plus dense connu à l'époque. Après toute une série de suggestions, en 1923, ces trois émanations furent nommées radon (Rn), thoron (Tn) et actinon (An), en raison de leur émanation. Par la suite, l'élément reçut le nom de l'isotope le plus stable, le radon 222. L'isotope Tn devint le ²²⁰Rn, et l'isotope An devint le ²¹⁹Rn.

1.4.2 Les propriétés physiques du radon

Le radon (Rn) possède une trentaine d'isotopes connus, et sont tous radioactifs. Cependant, seuls trois d'entre eux sont naturels : le ²¹⁹Rn, le ²²⁰Rn et le ²²²Rn produits respectivement à partir de la chaîne de désintégration de l'²³⁵U, du ²³²Th et de l'²³⁸U (Figure 13). Dans ce travail, seul le plus abondant et qui a le temps de demi-vie le plus long, le radon 222 (²²²Rn), sera étudié et sera simplement appelé radon.

Le radon est un gaz rare situé juste en-dessous du xénon dans la classification périodique des éléments. C'est le seul radioélément à se trouver sous forme gazeuse à l'état naturel. Dans les conditions normales de température et de pression, le radon possède une masse volumique de 9,73 kg/m³ (environ huit fois la densité de l'air). Sa température d'ébullition est de - 61,7 °C et sa température de fusion est de - 71 °C.

Le radon 222 possède un temps de demi-vie de 3,823 jours et se transforme en polonium 218 par désintégration α . C'est un des éléments fils de la chaîne de désintégration de l'uranium 238 (Figure 13). Sa durée de vie étant courte, le radon est donc un élément extrêmement radioactif et représente une grande partie de la radioactivité naturelle. La présence du ²¹⁴Bi dans sa chaîne de désintégration pose un réel problème pour les expériences $\beta\beta_{0\nu}$ comme nous l'avons vu précédemment.

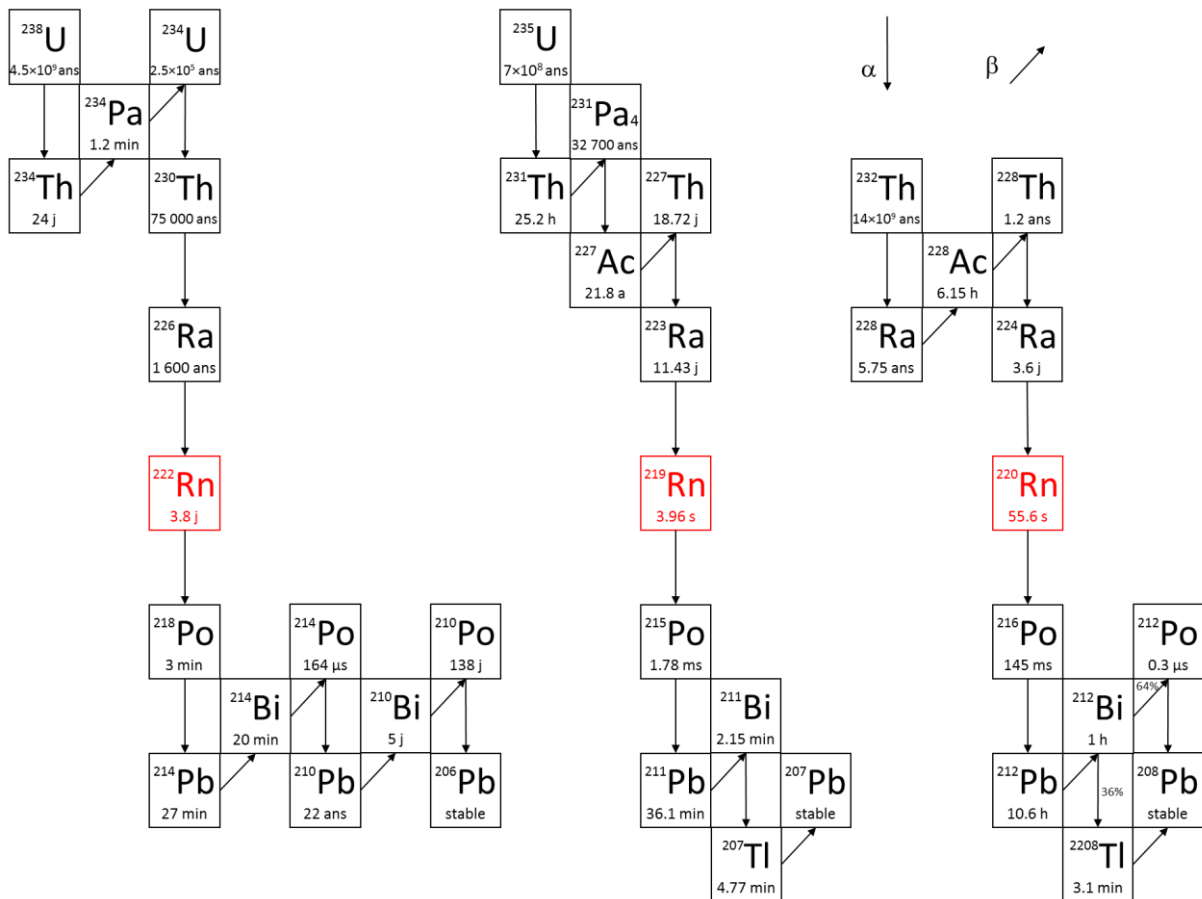


Figure 13 : Chaîne de désintégration de l' ^{238}U , de l' ^{235}U et du ^{232}Th ⁷

Le radon est naturellement présent dans l'air à des taux allant d'environ 10 Bq/m^3 pour une pièce bien ventilée à plus de 1000 Bq/m^3 pour certaines pièces closes. Ces taux correspondent à environ 5.10^6 à 5.10^8 atomes/ m^3 . Le radon présent dans l'air est principalement dû à l'émanation de certaines roches possédant de l'uranium 238. Les régions possédant des sols granitiques comme la Bretagne, le Massif Central et la Corse, ont les plus forts taux de radon³⁴. (Figure 14).

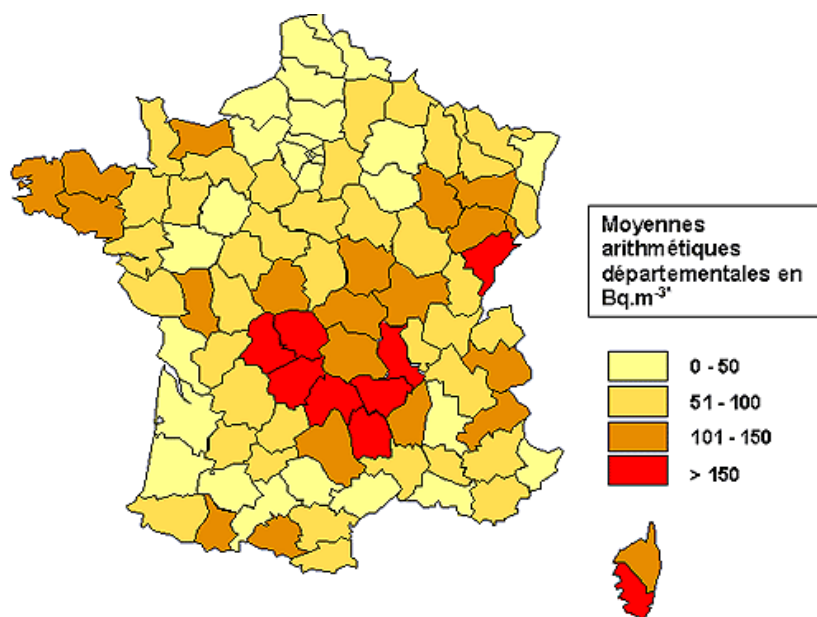


Figure 14 : Mesure du taux de radon en France ³⁵

Le processus d'émanation du radon dans l'atmosphère est relativement complexe et dépend de nombreux paramètres environnementaux et physiques tels que l'humidité, la pression, la température, la concentration en radium, la granulométrie et la porosité du milieu... La Figure 15 représente de manière simplifiée l'émanation du radon dans un milieu poreux à l'atmosphère. Ce phénomène comprend trois processus successifs : l'émanation microscopique, la diffusion dans le milieu poreux et, enfin, la dispersion dans l'atmosphère.

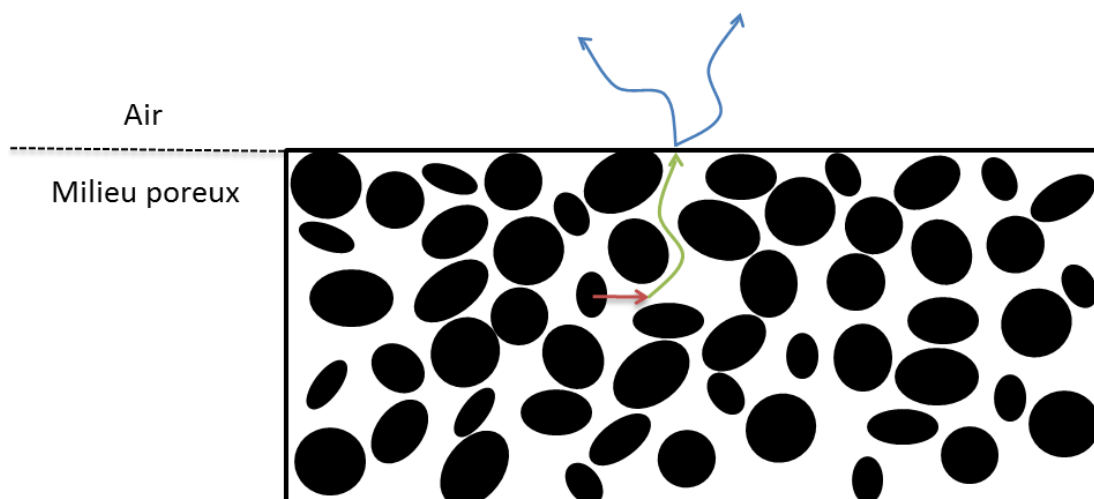


Figure 15 : Mécanisme simplifié de la diffusion du radon dans l'air à partir d'un milieu poreux, en rouge émanation du radon, en vert diffusion du radon au sein du milieu poreux, en bleu diffusion du radon dans l'air

Les premières études sur la toxicité du radon ont été réalisées dans le cadre des mines d'uranium. D'autres études ont été faites par la suite dans la région du sud-est des États-Unis durant la guerre froide. Le radon n'a été reconnu cancérigène pulmonaire pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) qu'à partir de 1987. L'atome de radon en lui-même n'est pas très nocif pour l'organisme humain. En revanche, ce sont les descendants à vie courte du radon, non gazeux, qui vont se fixer dans les poumons, et sont à l'origine d'irradiations. Les effets du radon sur l'organisme peuvent devenir significatifs si sa concentration devient trop importante. Le

radon est la principale source d'exposition aux rayons ionisants et représente la deuxième cause de cancer du poumon juste derrière le tabagisme. ³⁶⁻³⁸

L'Union européenne recommande la mise en œuvre d'actions correctives lorsque la concentration moyenne annuelle en radon dans un bâtiment dépasse 400 Bq/m³. De plus, elle recommande une concentration moyenne annuelle n'excédant pas 200 Bq/m³ pour les bâtiments neufs. Les pouvoirs publics français, ont retenu la valeur de 1 000 Bq/m³ en moyenne annuelle comme seuil d'alerte et également la valeur indicative de 400 Bq/m³ en moyenne annuelle comme objectif de précaution.

1.4.3 Le radon dans les expériences à bas bruits

Le ²²²Rn et ses descendants (voir figure 16) apparaissent comme une source de bruit de fond radioactif non seulement dans SuperNEMO mais d'une manière plus générale dans beaucoup d'expériences à bas bruit. Nous allons voir comment dans ce paragraphe.

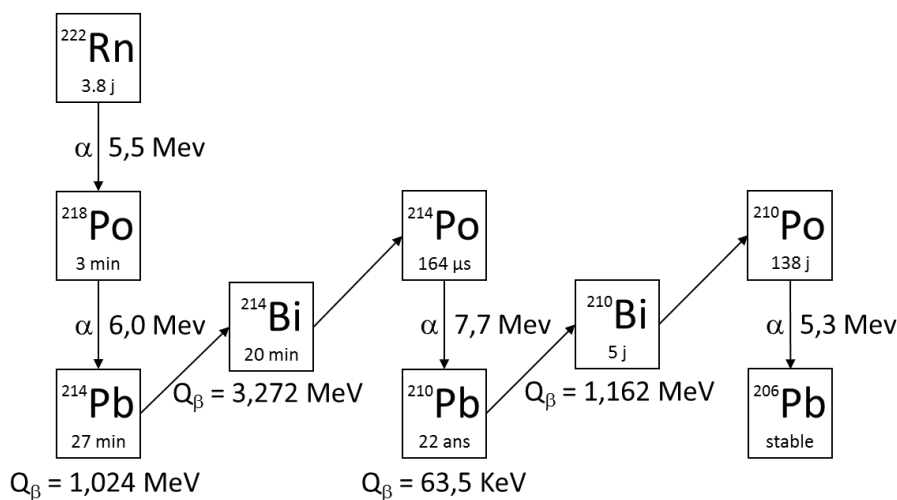


Figure 16 : Chaîne de désintégration du radon 222

Le ²²²Rn est un émetteur alpha pratiquement pur. De plus, s'agissant d'un gaz noble, il n'est pas une source très importante de bruit de fond car il se trouve dilué dans l'atmosphère entourant les photomultiplicateurs et ne va pas se fixer dessus.

La décroissance alpha du ²²²Rn donne naissance à du ²¹⁸Po, lequel se présente à 88 % sous forme d'ions positifs ²¹⁸Po⁺ ou ²¹⁸Po²⁺. Dans un gaz ne présentant pas d'humidité ou d'autres molécules avec un faible potentiel d'ionisation (alcool), les ions du polonium, possédant une période de 3,1 minutes, peuvent rester chargés suffisamment de temps pour migrer sous l'effet des champs électriques vers les surfaces chargées ou se coller à des grains de poussière. C'est principalement de cette manière que les descendants du radon migrent et se déposent sur les surfaces sensibles du détecteur.

La décroissance du ²¹⁸Po donne ensuite lieu à deux émetteurs bêta, d'une période d'une vingtaine de minutes chacun. Tout d'abord le ²¹⁴Pb, possédant un Q_β de 1,02 MeV, et ensuite le ²¹⁴Bi dont le Q_β est de 3,27 MeV avec une probabilité de 20 % de transition vers le niveau fondamental.

Dans ces conditions, le ^{214}Bi peut apparaître comme une source de bruit de fond majeure pour beaucoup d'expériences à bas bruit, en particulier pour les expériences de double désintégration bêta.

Vient ensuite le ^{214}Po , émetteur alpha pur avec une énergie de 7,7 Mev. La décroissance de ce noyau est rarement problématique, bien au contraire. En effet, la coïncidence à 164 μs avec la décroissance du ^{214}Bi permet de reconnaître la présence de descendants du Rn avec une très grande précision (détecteur BiPo évoqué précédemment).

Les nuisances du radon, dans les expériences sensibles au bruit de fond radioactif, se terminent souvent avec le ^{210}Pb . Ce noyau, produit par la désintégration du ^{214}Po , est un émetteur bêta de petite énergie (63 keV) et possède une période de 22 ans. Sa décroissance donne lieu successivement à du ^{210}Bi ($Q_\beta = 1,16$ MeV à 100 %) et du ^{210}Po ($Q_\alpha = 3$ MeV à 100 %). Avec sa période de 22 ans, le ^{210}Pb est un véritable goulot d'étranglement dans la chaîne de décroissance du radon. Ainsi, les détecteurs gardés à l'air libre pendant des jours ou des semaines accumulent suffisamment de poussières chargées en ^{210}Po pour constituer une véritable source de bruit de fond, en particulier pour les expériences de recherche de matière noire.

1.5 La chimie des gaz nobles et du radon

La chimie des gaz rares bien que difficile, est tout de même possible à température ambiante. La première synthèse de composés comprenant un gaz rare a été réalisée en 1962 par Neil Bartlett. Il s'agit de l'hexafluoroplatinate de xénon. Sa structure n'est cependant confirmée qu'une vingtaine d'années plus tard.³⁹ La liaison chimique entre l'atome de gaz rare et les autres atomes est souvent faible. Aujourd'hui, il est possible de synthétiser des halogénures de gaz rare tels que KrF_2 , XeCl_2 , et XeClF , ainsi que des hydrures de gaz rares (Tableau 5).^{40,41}

| Hydrures d'argon | Hydrures de krypton | Hydrures de xénon |
|------------------|---------------------|-------------------|
| | | HXeH |
| | | HXeI |
| | | HXeBr |
| | HKrCl | HXeCl |
| HArF | HKrF | |
| HKrCN | | HXeCN |
| | | HXeNC |
| | | HXeOH |
| | | HXeO |
| | | HXeOXeH |
| | | HXeSH |
| | | HXeNCO |
| | HKrCCH | HXeCCH |
| | HKrCCCN | HXeCCCN |
| | | HXeCCXeH |
| | | HXeCC |
| | HKrCCCCH | HXeCCCCH |

Le radon est le dernier gaz rare du tableau périodique. En suivant la tendance de réactivité des gaz rares de l'argon jusqu'au xénon, le radon doit être le plus réactif de tous les gaz rares. Cependant, à cause de sa radioactivité et de son temps de vie relativement court, il est difficile d'étudier sa chimie. Quelques composés ont toutefois été synthétisés par Stein *et al.* dans les années 70, tous à base d'oxydant fort comme le fluor ou l'antimoine.⁴³⁻⁴⁶ Aucun autre composé comprenant du radon, tels que les hydrures analogues à ceux synthétisés pour le xénon, n'a été depuis synthétisé. Cependant, plusieurs articles récents prédisent la structure et la stabilité de ces composés.⁴⁷⁻⁵⁰

1.6 Conclusion

Le radon et ses éléments fils sont actuellement la source la plus importante du bruit de fond dans l'expérience de double désintégration bêta. La réduction de ce bruit de fond passe par l'étude de la radiopureté des éléments composant le détecteur mais aussi par la purification des gaz utilisés lors de l'expérience. Le radon étant un gaz noble il va être difficile de le faire réagir. Cependant, il est possible de le ralentir suffisamment longtemps pour qu'il décroisse (usine anti-radon). Ce phénomène appelé adsorption est détaillé dans le chapitre suivant.

2. Chapitre 2 - L'adsorption du radon

2.1 Introduction

Le radon est un gaz noble radioactif naturellement présent dans l'air. S'agissant d'un gaz inerte il réagit difficilement avec le milieu ambiant. Il est donc très difficile de s'en débarrasser. Un moyen pour purifier un gaz contenant du radon va être de le faire passer dans un substrat qui va le fixer temporairement grâce au phénomène d'adsorption physique. Le radon n'est pas capturé mais juste ralenti, passant successivement de la phase adsorbée (sur le solide) à la phase gazeuse. Le radon va être plus ou moins retenu selon les composés utilisés et va alors décroître, s'il est retenu assez longtemps. Les descendants du radon n'étant pas gazeux (Figure 16), ils vont rester piégés dans le substrat jusqu'à se transformer en plomb 206 stable.

L'adsorption du gaz sur un solide est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres tel que la température, la porosité du solide, le rayon atomique du gaz à adsorber, la pression partielle, et la compétition avec le gaz porteur. Différentes techniques sont couramment utilisées pour mesurer l'adsorption mais la radioactivité spécifique du radon est trop importante pour pouvoir les utiliser. Le radon ne peut être manipulé qu'à très faible concentration, et nécessite un protocole adapté. Si les quantités de radon à adsorber sont très faibles, sa détection, même sous forme de traces, est facile précisément grâce à la mesure de la radioactivité de l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous commencerons par détailler le principe d'adsorption ou physisorption. Nous verrons les différentes méthodes pour quantifier l'adsorption des matériaux poreux, détaillerons le protocole utilisé pour évaluer l'adsorption du radon dans divers matériaux et discuterons de la stabilité des mesures. Enfin, nous décrirons les différents matériaux qui ont été utilisés pour adsorber le radon.

2.2 Le principe de l'adsorption

La capture d'un fluide, liquide ou gaz, par un solide peut concerner soit son volume soit exclusivement sa surface. Lorsque les molécules du fluide pénètrent à l'intérieur du solide le phénomène de capture est appelée absorption. En revanche, si les molécules du fluide restent confinées à sa surface on parle alors d'adsorption. Il ne faut pas confondre adsorption et absorption. Le phénomène d'adsorption est caractérisé par l'augmentation de la concentration d'un fluide (liquide ou gaz) en contact avec un solide. C'est un phénomène en surface, ne concernant pas toute la masse du solide.⁵¹

2.2.1 Adsorption (chimisorption ou physisorption)

Au cours de l'adsorption, les interactions possibles entre le solide (adsorbant) et le fluide (adsorbable) sont variables. Suivant l'intensité des interactions mise en jeu, deux types d'adsorptions différents sont distingués : l'adsorption chimique (ou la *chimisorption*) pour des interactions fortes

(liaisons chimiques) et l'adsorption physique (ou *physisorption*) dans le cas d'interactions faibles (forces électrostatiques)

Dans le cas de la chimisorption, le fluide réagit chimiquement avec la surface du solide. Ainsi, les molécules du fluide adsorbées adhèrent à la surface du solide par échange d'électrons avec celle-ci, créant ainsi des liaisons chimiques. Ce type d'adsorption, mettant en jeu des liaisons fortes à caractère covalent ou ionique, modifie les propriétés du solide. Seule la première couche est liée chimiquement à la surface de l'adsorbant. Les autres couches retenues le seront par l'adsorption physique. La chimisorption est caractérisée par des énergies d'interactions élevées, de l'ordre de grandeur de celles des liaisons chimiques (supérieures à la centaine de kJ/mol).

La physisorption est en revanche régie par la formation de liaisons de plus faible énergie que celle de la chimisorption. Ces interactions proviennent généralement de forces électrostatiques (forces de Van der Waals). Les énergies mises en jeu dans le cas de l'adsorption physique sont en général inférieures à 40 kJ/mol. Ce phénomène ne s'accompagnant pas de formation de liaison covalente, aucune modification de la structure moléculaire de l'adsorbant n'est observée ; ce phénomène est donc réversible. La surface adsorbante peut être recouverte de plusieurs couches moléculaires.

Lors de l'adsorption, quand les forces fluide-solide se trouvent être supérieures aux forces existantes entre les molécules du fluide, ce dernier peut se condenser à la surface du solide et, cela, même si la pression de travail est inférieure à la pression de vapeur du gaz. De plus, si le solide est poreux, le fluide adsorbé peut pénétrer dans les pores de ce dernier. Cette condensation libère une quantité de chaleur légèrement supérieure à la chaleur de liquéfaction du soluté.

L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que la pression partielle du fluide ou la température du milieu. L'adsorption d'un fluide sur un solide est fréquemment représenté sous forme de graphique donnant la quantité de matière (ou masse) de fluide adsorbé en fonction de la pression partielle l'adsorbé à une température donnée (Figure 17). Ces courbes sont appelées diagrammes isothermes (ou isothermes). Les isothermes sont utilisées pour caractériser le type d'adsorption d'un gaz sur un solide.

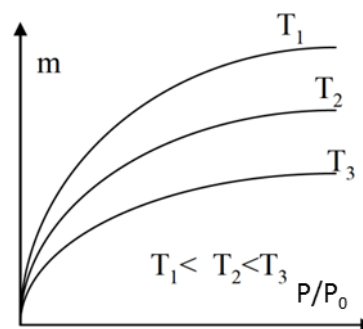


Figure 17 : Exemple d'isotherme représentant la quantité de matière adsorbée en fonction de la pression partielle

Ces isothermes ont été classées en cinq types par S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller (classification BDDT) en 1940.⁵² En 1985, un sixième type d'isotherme a été ajouté et, aujourd'hui, d'autres isothermes sont distinguées provenant de la combinaison des isothermes déjà connues (Figure 18). Ces dernières sont caractéristiques des matériaux mesurés. Leur étude permet également de calculer les propriétés physiques des matériaux analysés (surface spécifique, densité et taille de pores).

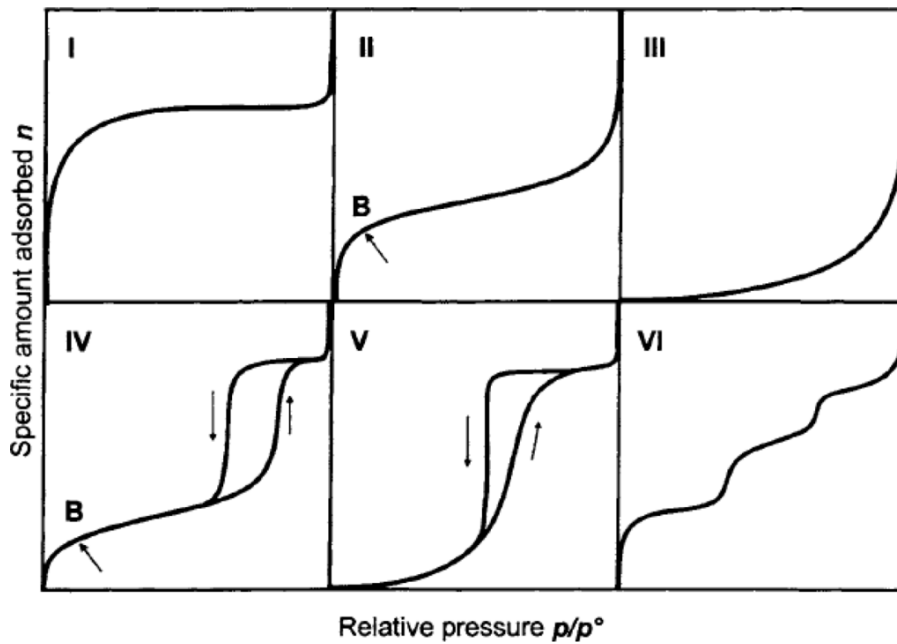


Figure 18 : Classification IUPAC des isothermes ⁵¹

D'après cette classification (Figure 18), l'isotherme de *type I* augmente rapidement pour atteindre un plateau. La quantité de matière adsorbée se rapproche alors d'une valeur maximale quand p/p° tend vers 1. Cette isotherme est caractéristique de matériaux microporeux.

L'isotherme de *type II* est concave par rapport à l'axe p/p° puis linéaire pour finalement être convexe vers la fin de la courbe. Elle représente l'adsorption sur un matériau non poreux ou macroporeux permettant une adsorption multimoléculaire non restreinte à haute pression. Le point B représente une adsorption monocouche sur l'ensemble du matériau et le début de l'adsorption multicouche.

L'isotherme de *type III* est convexe par rapport à l'axe des abscisses sur toute la gamme de pression et ne possède pas de point B. Cette courbe marque les faibles interactions entre le fluide adsorbé et l'adsorbant pour des matériaux non poreux ou macroporeux.

Le *type IV* est caractéristique de matériaux mésoporeux, sa forme est proche de celle du type II mais présente un plateau de saturation caractéristique à haute pression. Il présente également une boucle d'hystérésis, *i. e.* l'isotherme de désorption ne suit pas le même chemin que l'isotherme d'adsorption.

L'isotherme de *type V* est un mélange entre le type III et IV. Elle représente l'adsorption au sein de matériaux mésoporeux avec de faibles interactions adsorbant-adsorbant.

Enfin, le *type VI* en forme d'escalier représente l'adsorption couche par couche sur une surface homogène.

Le palier observé dans l'isotherme de type I correspond à une adsorption monocouche sur toute la surface du solide. En connaissant la taille de la molécule adsorbée, il est possible de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant. La surface spécifique d'un adsorbant n'est pas absolue, elle dépend de l'obtention de l'isotherme. Une surface spécifique est donc donnée en fonction du gaz et de la méthode utilisée. La méthode BET (Brunauer - Emmett - Teller) permettant d'étudier l'adsorption du diazote à 77 K est la plus courante pour calculer la surface spécifique d'un matériau.

Comme l'adsorption est un phénomène de surface, il faut, en général, des matériaux avec une grande surface spécifique pour avoir une bonne adsorption. La surface spécifique d'un matériau est l'aire totale de ce dernier, c'est-à-dire qui prend en compte sa porosité par unité de poids. Elle

s'exprime en m^2/g . Les adsorbants usuels ont souvent une surface spécifique supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ qui, dans certains cas, peut dépasser les $3\,000 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2.2 Les différentes techniques pour mesurer l'adsorption

De manière traditionnelle, pour mesurer l'adsorption d'un gaz sur un solide, deux méthodes sont couramment utilisées : l'étude manométrique (ou volumétrique) et l'étude gravimétrique. D'autres méthodes d'analyse sont également possibles telles que la méthode par chromatographie inverse. Cette dernière se rapproche de celle utilisée ici pour caractériser l'adsorption du radon.

La méthode manométrique est basée sur la mesure de la pression du gaz adsorbé dans un volume fixe et à température constante. L'expression d' « adsorption de gaz volumétrique » pour ce type d'expériences est toujours utilisée aujourd'hui. Elle provient du fait qu'historiquement le manomètre était constitué d'une burette de mercure. La pression était donc donnée en volume de mercure. L'avantage de cette méthode réside dans la facilité à déterminer l'isotherme d'adsorption d'un gaz. Aujourd'hui, cela peut être réalisé avec un seul appareil, à l'inverse de toute autre technique d'adsorption. Cette technique est la plus employée de nos jours, et est souvent associée à la méthode volumétrique BET réalisée pour la première fois en 1934 par Emmett et Brunauer (Figure 19).⁵³

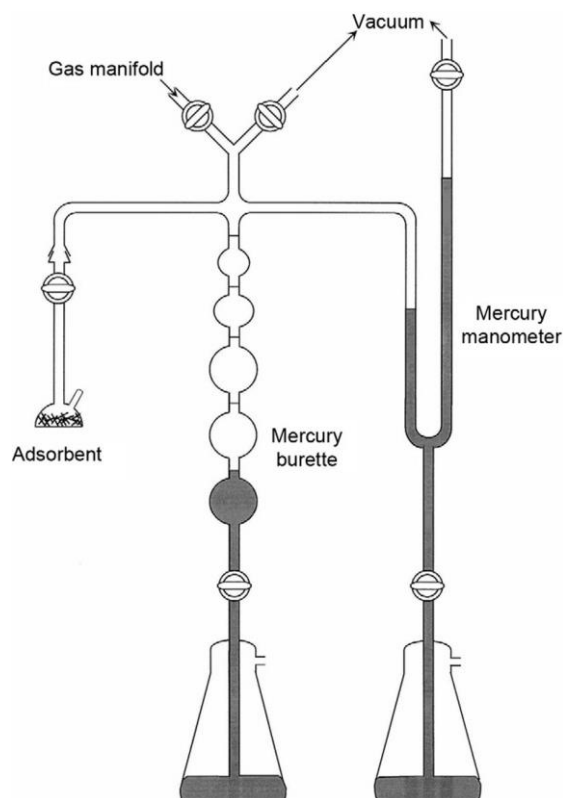


Figure 19 : Appareil d'adsorption volumétrique utilisé par Emmett en 1942⁵⁴

Aujourd'hui, ces systèmes sont en acier inoxydable à l'exception de la cellule de mesure qui est souvent en verre. La quantité de matière adsorbée est calculée à partir des variations de pression grâce la loi des gaz parfaits.

La deuxième méthode consiste à peser directement la quantité de matière adsorbée sur l'échantillon grâce à une balance. La détermination de la quantité de matière réalisée par pesée a été

effectuée pour la première fois par McBain et Bakr en 1926. Dans sa forme la plus simple l'appareillage était constitué d'une nacelle, contenant l'adsorbant, attachée à un ressort en silice. Cette nacelle était ainsi suspendue à l'intérieur d'un tube en verre (Figure 20). Ce type de mesure est utilisé dans certains domaines de recherche notamment pour l'étude de phénomènes d'hystérésis dans l'adsorption ou encore pour l'adsorption de gaz nécessitant un matériel entièrement fait de verre (NH_3).

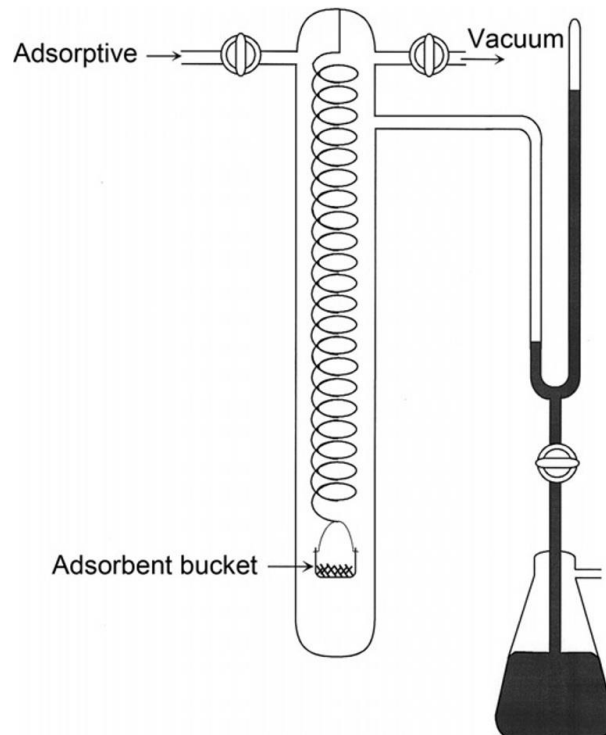


Figure 20 : Balance d'adsorption utilisée par McBain ⁵⁵

Aujourd'hui, les balances d'adsorption fonctionnent principalement avec des microbalances électroniques sous vide.⁵⁶ L'avantage de cette technique est de ne pas tenir compte de la vapeur qui se condenserait ou s'adsorberait sur les parois en verre de la balance. Dans notre cas, compte tenu de la forte activité spécifique du radon, il est impossible d'utiliser les techniques manométrique ou gravimétrique. De plus, les quantités de radon utilisées sont trop faibles pour que ces techniques soient utilisables.

Une autre méthode se base sur une étude chromatographique de l'adsorbant. La chromatographie est une méthode physique qui permet la séparation d'un ou plusieurs composés. Elle se base sur les différentes affinités des composés vis-à-vis de deux phases : la phase stationnaire, et la phase mobile. L'échantillon est entraîné par la phase mobile à travers la phase stationnaire qui retient plus ou moins les composés de l'échantillon. L'échantillon est adsorbé puis désorbé en continu sur la phase stationnaire. Chacun des composés est soumis à deux forces : l'une, de rétention par adsorption sur la phase solide et l'autre, d'entraînement par la phase mobile. L'équilibre de ces forces conduit à une migration différente des composés, permettant leur séparation. Plus l'adsorbant utilisé dans la phase stationnaire est actif, plus il retient les composés longtemps.

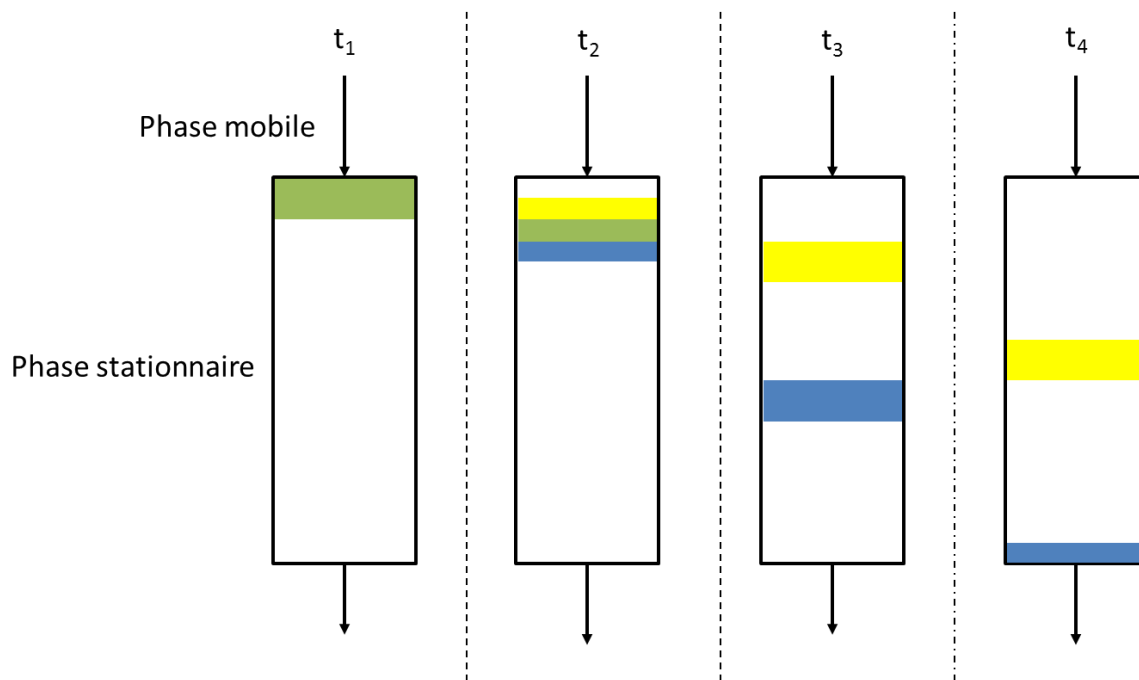


Figure 21 : Exemple de chromatographie

Cette méthode n'est pas très répandue pour étudier l'adsorption, cependant elle permet d'étudier l'adsorption de gaz en milieux dilués. Elle est appelée « chromatographie gazeuse inverse » car, contrairement à une chromatographie classique, décrite précédemment, où l'on caractérise les différents constituant de la phase mobile ; ici, la composition la phase mobile est connue et fixe, et c'est la phase stationnaire (l'adsorbant) est étudiée. Cette technique est utilisée pour étudier des supports pour catalyseurs tels que la silice, l'alumine ou encore le charbon actif.⁵⁷

Deux modes opératoires sont possibles avec cette technique. Le premier consiste à envoyer en continu dans la colonne une concentration connue en gaz à adsorber au sein d'un gaz porteur et à enregistrer la courbe de percée du gaz (la quantité de gaz à adsorber en fonction du temps en sortie de colonne). Dans le second, une impulsion de gaz est envoyée dans la colonne. Le temps de rétention (temps mis par le gaz pour traverser la colonne) permet de déterminer l'adsorption du matériau constituant la colonne.

2.2.3 Les principaux paramètres qui influence l'adsorption

Plusieurs paramètres influencent l'adsorption. En règle générale, l'adsorption va être grande pour des gaz facilement condensables et pour des adsorbants avec de grandes surfaces spécifiques. La porosité, la température et la nature des gaz jouent un rôle fondamental dans l'adsorption.

La porosité

Si la surface effective est un paramètre important pour accroître la physisorption, la porosité c'est-à-dire la taille et la distribution des pores est également un paramètre fondamental. Au sein des matériaux poreux, plusieurs types de pores sont distingués comme le montre la Figure 22 suivante :

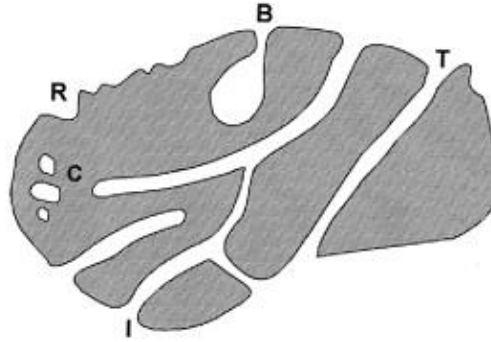


Figure 22 : Coupe d'un matériau poreux montrant les différents types de pores - fermé (C), traversant (T), interconnecté (I), non connecté (B) - et la rugosité du matériau (R)⁵¹

Trois grandes classes de porosités sont distinguées en fonction des tailles de ces dernières. Selon la terminologie IUPAC, il y a les micropores allant de 0 à 2 nm, les mésopores compris entre 2 et 50 nm et les macropores dont les pores sont supérieurs à 50 nm.

Dans les micropores la proximité de la paroi du solide va augmenter l'énergie d'interaction entre le fluide et le solide, renforçant ainsi le phénomène d'adsorption. Si la largeur du pore w n'est pas beaucoup plus grande que le diamètre de la molécule à adsorber, l'apport en énergie permet l'adsorption au sein du pore à basse pression partielle. La Figure 23 ci-dessous représente l'énergie d'adsorption pour différents ratios entre le diamètre du pore cylindrique et le diamètre de la molécule adsorbée. Plus la largeur du pore se rapproche du diamètre de la molécule, plus l'énergie d'adsorption va être grande.⁵¹

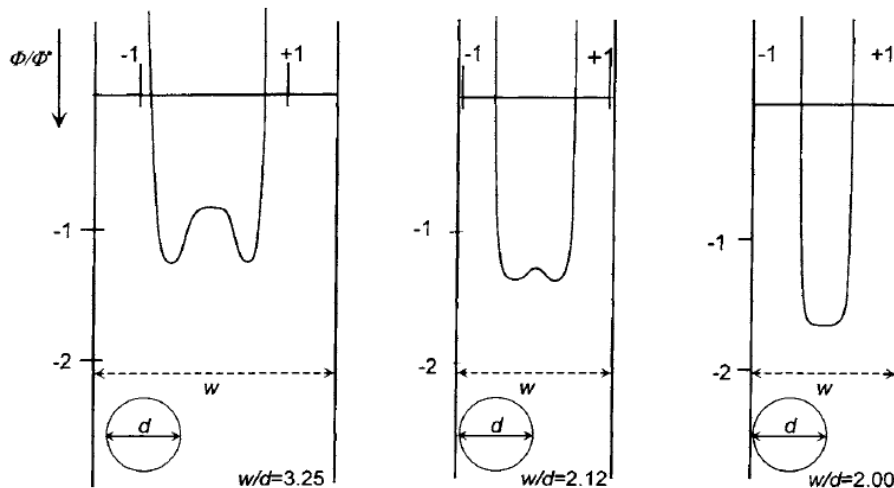


Figure 23 : Apport d'énergie d'adsorption dans des pores cylindriques⁵⁸

Le radon ayant un diamètre de 0,417 nm, les solides microporeux vont nous intéresser plus particulièrement. Au sein de cette catégorie on distingue deux sous-classes de tailles de pores : les ultramicropores inférieurs à 0,7 nm (ou micropores étroits) et les supermicropores compris entre 0,7 et 2 nm (ou micropores larges). Ces composés ont la particularité d'avoir une grande surface spécifique.

| Gaz | Diamètre moléculaire minimum (Å) | Diamètre cinétique (Å) |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Hydrogène | 2,18 | 2,89 |
| Hélium | 2,8 | 2,6 |
| Eau | 2,8 | 2,65 |
| Oxygène | 3,04 | 3,46 |
| Azote | 3,1 | 3,64 |
| Dioxyde de carbone | 3,4 | 3,3 |
| Argon | 3,4 | 3,4 |
| Krypton | 3,69 | 3,6 |
| Méthane | 3,73 | 3,8 |
| Xénon | 4,1 | 3,96 |
| Radon | 4,17 | - |

Tableau 6 : Diamètre moléculaire minimum et diamètre cinétique de différents gaz

La température

La température joue aussi un rôle important dans l'adsorption. La théorie de Langmuir est un modèle mathématique décrivant l'adsorption dans des matériaux microporeux.⁵⁹ Ce modèle postule que le nombre de sites de surface est limité et que tous ces sites ont la même énergie. Ces sites sont occupés au fur et à mesure de l'adsorption par l'adsorbat jusqu'à la formation d'une monocouche, et considère l'interaction adsorbat/adsorbat. L'équation exprimant la quantité adsorbée (Q) en fonction de la pression partielle (P) par ce modèle est la suivante :

$$Q = Q_{\max} \frac{bP}{1 + bP} \quad (6)$$

Où Q_{\max} est la capacité d'adsorption maximale du solide, et b est une fonction de la température (T) et de l'énergie d'adsorption (E), qui exprime l'affinité du composé adsorbé vis-à-vis du solide tel que :

$$b = A \exp(E / RT) \quad (7)$$

Où R est la constante des gaz parfait et A est une constante qui représente le rapport de l'adsorption et de la désorption. Ainsi, plus la température diminue, plus la quantité adsorbée se rapproche de la capacité d'adsorption maximale. De plus, dans le cas d'une pression partielle très faible, l'équation (6) peut se simplifier par l'équation suivante :

$$Q = Q_{\max} bP \quad (8)$$

Compétition entre les gaz

Dans le cas d'un mélange de gaz, comme pour le radon, les différents gaz vont s'adsorber sur le solide. Il y a alors un phénomène de compétition entre l'adsorption des différents gaz. Des gaz de

diamètres différents vont plutôt s'adsorber sur des sites, ou des pores différents et la compétition sera faible. En revanche, pour des gaz proches en taille, la compétition est grande. La Figure 24 illustre bien ce phénomène. Le coefficient d'adsorption du radon d'un charbon actif au sein de différents gaz (CF_4 , He, N_2) est représenté en fonction de la température. Le coefficient d'adsorption diminue lorsque le diamètre de la molécule du gaz porteur augmente (un facteur dix entre l'hélium et le CF_4). Cette figure montre également que l'adsorption augmente lorsque la température diminue, comme nous l'avons décrit précédemment.

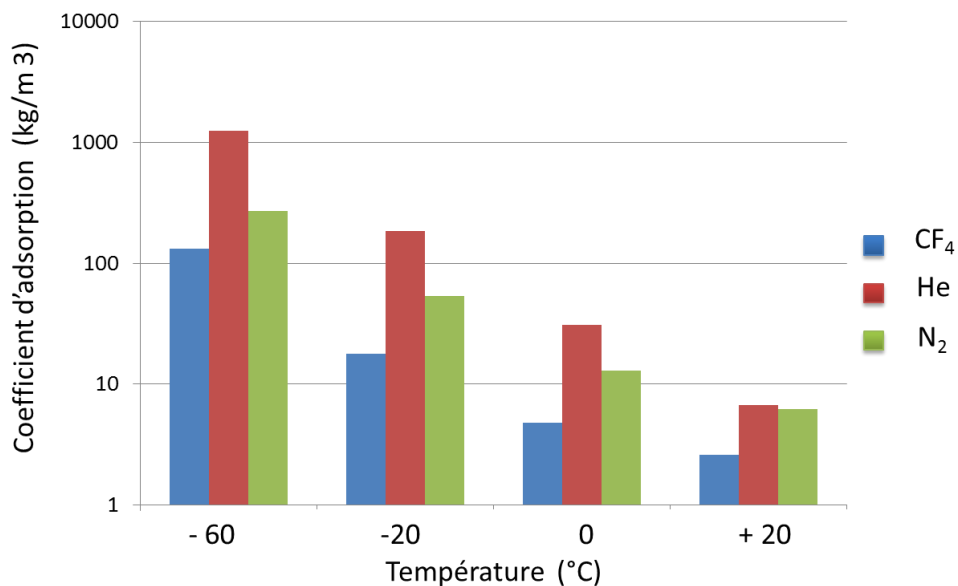


Figure 24 : Coefficient d'adsorption du radon dans un charbon actif à différentes températures au sein de différents gaz

Dans l'expérience SuperNEMO, le radon doit être séparé d'un mélange d'hélium, d'alcool et d'argon. Pour éviter, les problèmes de compétition, seul l'hélium constituant 95 % du gaz sera purifié du radon. L'alcool et l'argon seront ajouté ensuite à l'hélium déradonisé.

Pour résumer, afin d'adsorber efficacement un composé, il faut un adsorbant avec une porosité adapté à la taille du composé. Plus la température d'adsorption est basse, plus l'adsorption va être importante. Enfin, dans le cas d'un mélange de gaz, un phénomène de compétition se met en place entre les différentes espèces adsorbées. Plus ces espèces sont similaires, plus il sera difficile de les séparer.

2.3 Comment quantifier l'adsorption du radon ?

L'adsorption du radon peut se faire dans divers matériaux. Il faut donc trouver une méthode permettant de les discriminer. Cependant, les techniques vues précédemment, qui utilisent des gaz purs, sont impossibles à utiliser avec le radon à cause de sa radioactivité. Des méthodes alternatives ont déjà été décrites dans la littérature concernant l'adsorption de radon très dilué dans un autre gaz. Il n'y a cependant pas de méthode unique pour mesurer l'adsorption du radon.

2.3.1 Les différentes méthodes existantes pour caractériser l'adsorption du radon

Historique de l'adsorption du radon

Historiquement, Ernest Rutherford est le premier à analyser l'adsorption du radon appelé « émanation de radium » dans l'air par un charbon en 1906.⁶⁰ Il fut surpris que le charbon supprime cette émanation. Pour vérifier cela, il a fait passer les émanations de radium à travers un lit de charbon grâce à un faible débit d'air. Il nota également, en 1908 que l'adsorption du radon augmentait quand la température diminuait.⁶¹ Depuis plusieurs autres études ont été faites sur l'adsorption du radon.

En 1916, Mohr étudia l'adsorption du radon par un charbon de noix de coco entre - 182 °C et 490 °C et exprima ses résultats sous forme de pourcentage.⁶² Il détermina ainsi qu'il y avait 100 % d'adsorption à la plus basse température. Plus tard, Becker et Stehberger ont utilisé un charbon imprégné au chlorure de zinc pour mesurer l'adsorption du radon à différentes températures et à différentes pressions partielles.⁶³ Pour déterminer le coefficient d'adsorption du charbon, ils ont calculé le rapport de l'activité du radon dans l'air et de l'activité du radon dans le charbon. Ils ont notamment trouvé que le coefficient d'adsorption ne dépendait pas de la pression partielle à une température donnée.

En 1970, Kapitanov *et al.* utilisent la méthode par chromatographie pour mesurer le coefficient d'adsorption du radon dans différents charbons.⁶⁴ Avec l'étude de, courbe représentant l'activité en radon du gaz porteur au cours du temps après l'échantillon, ils relient ainsi l'aire obtenue sous la courbe de percée (courbe représentant l'activité en radon du gaz porteur au cours du temps après l'échantillon) et le coefficient d'adsorption du radon.

En 1978, Strong et Levins étudient également le coefficient d'adsorption du radon par chromatographie, pour cela ils font passer un pic de radon à travers une colonne de charbon actif.⁶⁵ Le coefficient d'adsorption est alors défini selon le temps mis par le radon pour traverser l'adsorbant.

Plusieurs autres études ont été également menées sur différents substrats, tels que des gels de silice, des zéolites, ou encore en faisant varier les conditions d'adsorption (pression, humidité, température, nature du gaz porteur). Dans la littérature, le coefficient d'adsorption d'un charbon à température ambiante dans l'air varie en moyenne de 1 à 10 m³/kg. Pour un même charbon ce coefficient varie en fonction des conditions opératoires : par exemple, l'humidité a tendance à le faire diminuer en raison de la compétition d'adsorption entre les gaz.

Ces mesures peuvent être séparées en deux méthodes d'analyse différentes : statique et dynamique. Ces deux méthodes, utilisées pour mesurer l'adsorption du radon, sont revues dans la partie qui suit.

Adsorption Statique du radon

La méthode dite statique consiste à enfermer les échantillons à mesurer dans une chambre enrichie en radon (Figure 25). Les échantillons sont laissés dans cette chambre jusqu'à ce que l'équilibre se fasse. Une fois cet équilibre atteint, les échantillons sont retirés et l'activité des échantillons est mesurée. Cette mesure se fait souvent par spectroscopie gamma.

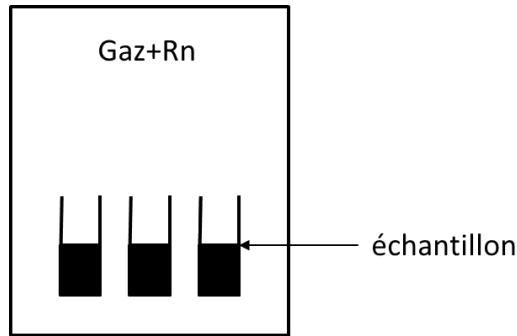


Figure 25 : Exemple simple d'adsorption statique

Le coefficient d'adsorption K est défini par le rapport entre la quantité de radon présente dans l'échantillon, noté $A^{\text{échantillon}}$ (en Bq/kg), et celle présente dans le gaz, noté A^{gaz} (en Bq/m³).

$$K = \frac{A^{\text{échantillon}}}{A^{\text{gaz}}} \quad (9)$$

Cette méthode, est la première qui a été décrite dans la littérature^{66,67}. Elle permet d'étudier plusieurs échantillons simultanément. Mais le problème de cette analyse est que l'on procède à l'aveugle, car il est difficile de savoir exactement quand les échantillons sont à l'équilibre. Les échantillons peuvent ne pas être totalement radonisés. Pour éviter cela, les échantillons sont souvent laissés longtemps dans la chambre. Le radon a le temps de décroître à cause de son faible temps de vie entraînant des imprécisions, en plus de son long temps de mesure. Les avantages de cette méthode sont de pouvoir réaliser plusieurs radonisations simultanément et de pouvoir utiliser n'importe quel type de gaz porteurs.

Adsorption dynamique du radon

La méthode d'analyse dite dynamique est similaire à de la chromatographie sur colonne. Le coefficient d'adsorption est déterminé à partir d'un pic de radon qui est envoyé grâce à un gaz porteur au travers d'une colonne contenant le matériau à analyser. Le pic de radon est ensuite mesuré grâce à un détecteur à la sortie de la colonne. La courbe obtenue avec le détecteur est appelée courbe de percée. L'analyse de cette courbe montre que le radon sort de la colonne avec un temps de retard t .

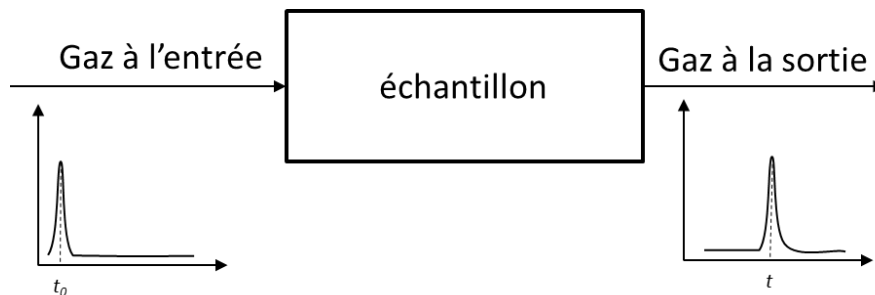


Figure 26 : Exemple d'une analyse dynamique de l'adsorption du radon

Ce temps de retard va être directement proportionnel au coefficient d'adsorption du radon (k_a) selon la formule suivante :

$$k_a = \frac{\Phi * t}{m} \quad (10)$$

où :

- Φ est le flux du gaz en m³/s
- t est le temps de retard du radon en s
- m la masse de matériau utilisé dans la colonne en kg.

Dans certains cas, il faut cependant prendre en compte dans certains cas du temps mort, c'est à dire du temps qu'il faut au radon pour traverser le système à vide.

Cette technique a l'avantage d'être plus rapide que la méthode statique. Cependant, si la mesure est réalisée à basse température, le temps d'élution peut être grand devant le temps de demi-vie du radon. Le signal de sortie va alors être plus difficile à détecter. Les écrits sur le sujet montrent que cette technique a été moins utilisée^{68,69}. Les deux valeurs de K obtenues en dynamique et en statique sont très proches⁶⁴.

2.3.2 Le banc de mesure du CPPM

Afin de quantifier l'adsorption du radon par divers matériaux, un banc de mesure a été construit et optimisé au CPPM. La méthode utilisée s'apparente à l'analyse dynamique des échantillons. Dans cette partie, les différents bancs de mesure utilisés au cours de cette étude vont être décrits, puis le processus d'analyse d'un échantillon sera détaillé. Dans cette thèse, il est proposé de mesurer le coefficient d'adsorption K pour divers matériaux à basse température (jusqu'à - 80 °C) et dans divers gaz porteurs.

La première version du banc fonctionnait en circuit ouvert (Figure 27). Dans ce montage, le gaz porteur est envoyé dans le circuit à débit constant (10L/h). Ce gaz passe alors à travers une source de radon contrôlée en température afin d'obtenir une émanation constante dans le temps. Cette source est constituée d'une fine pièce métallique recouverte de peinture au radium. Après le passage dans cette source, le gaz possède alors une activité qui sera notée A^{gaz} (en Bq/m³). Cette concentration est de l'ordre de 1 000 Bq/m³. Le gaz est ensuite envoyé dans un volume tampon de 10 litres afin de limiter les variations de taux de radon dans le temps. Enfin, le gaz passe à travers une trappe contrôlée en température pouvant descendre jusqu'à - 80 °C et contenant l'adsorbant à étudier. Après la trappe, un

détecteur de radon par diffusion électrostatique (RAD 7) nous indique le taux de radon présent dans le gaz porteur en fonction du temps.

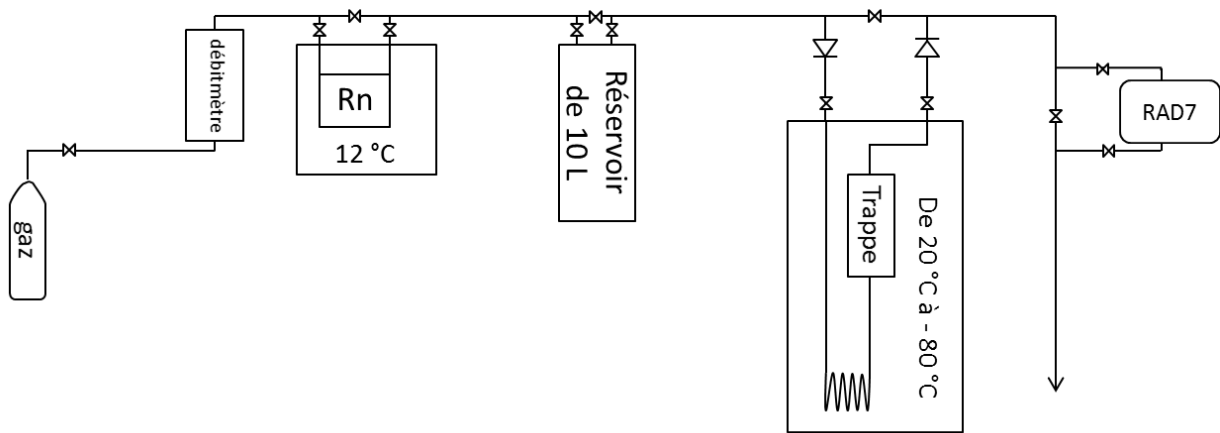


Figure 27 : Usine à gaz fonctionnant en circuit ouvert

Dans le cas de l'utilisation de gaz plus chers ou dangereux, il est nécessaire de fonctionner en circuit fermé. La première usine à gaz est alors modifiée grâce à l'ajout d'une pompe de circulation. Un réservoir d'1 kg de charbon actif est également ajouté après la trappe pour enlever le radon restant à la fin du circuit. (Figure 28) L'utilisation de ce montage reste identique à celle du premier montage.

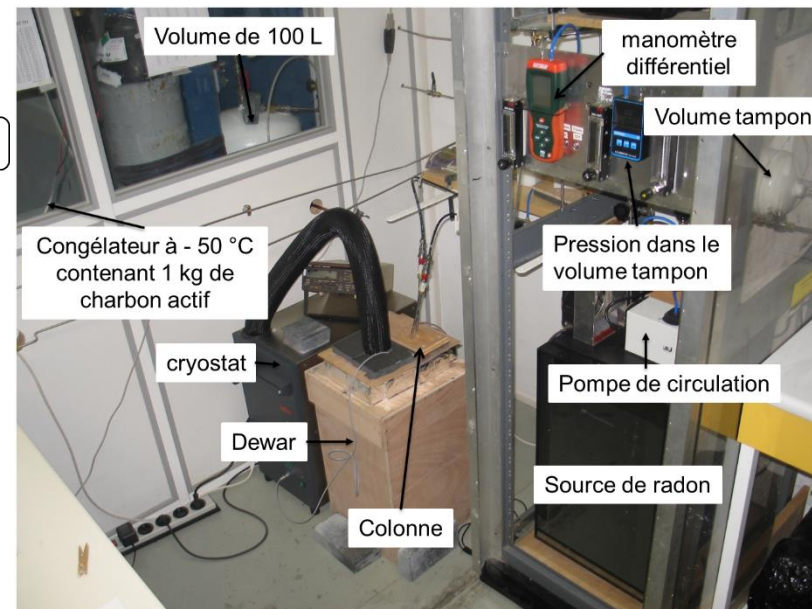
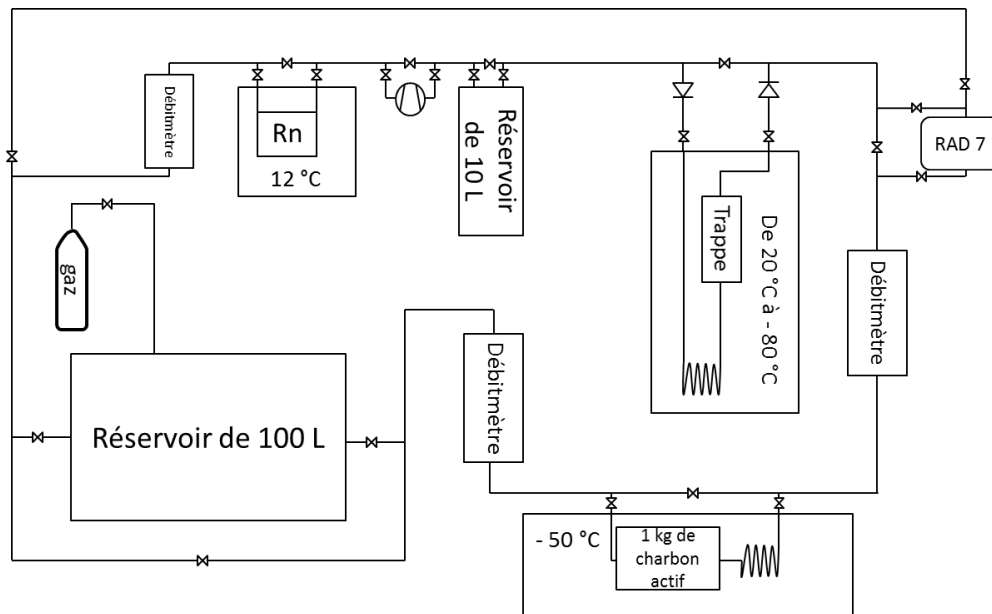


Figure 28 : Usine à gaz en circuit fermé

2.3.3 Cycle d'analyse d'un échantillon

L'analyse d'un échantillon se décompose alors en trois phases distinctes. La première étape consiste à activer les adsorbants, c'est-à-dire à vider tous les pores de l'adsorbant d'éventuelles molécules déjà adsorbées. Ensuite, l'échantillon est placé dans le circuit de l'usine à gaz afin d'être radonisé. La méthode de mesure du coefficient d'adsorption d'un échantillon qui est utilisée se rapproche de la technique dynamique. Cependant, dans le cadre de ce travail, le temps de rétention n'est pas mesuré. Le radon n'est pas envoyé dans la colonne sous forme de pic mais en continu. Lorsque l'échantillon est « saturé » en radon (c'est-à-dire en équilibre entre l'adsorption et la désorption dans tout l'échantillon), il est retiré du circuit et son activité est mesurée par spectroscopie gamma Ge.

Étape d'activation ou de régénération

L'activation des adsorbants est l'étape la plus importante du processus car c'est elle qui va permettre la reproductibilité des résultats. Cette étape consiste à nettoyer le substrat de toutes les molécules déjà adsorbées (air, eau, solvant de synthèse, ...). Pour ce faire, deux techniques : sont possibles, la première consiste à chauffer le matériau adsorbant tout en faisant passer un flux de gaz inerte au travers (principalement du diazote) ; la deuxième, qui a été utilisée, consiste à chauffer le matériau sous vide.

L'échantillon à caractériser est introduit dans une trappe en cuivre d'environ 6 cm de long et de 1 cm de diamètre (Figure 29). Pour une mesure, il faut entre 0,3 et 1 g de matière. Plus il y aura de matière, plus la mesure sera longue.

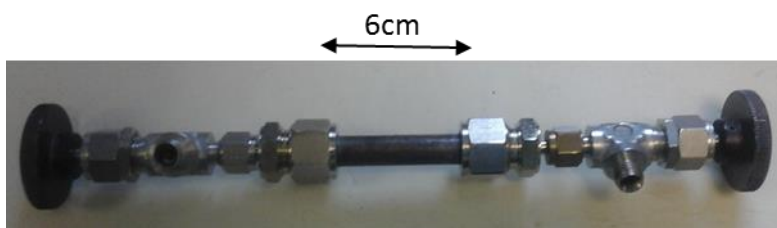


Figure 29 : Photo de la trappe en cuivre

La trappe est ensuite fermée et branchée sur le circuit de pompage. Elle est chauffée grâce à des résistances chauffantes (Figure 30).

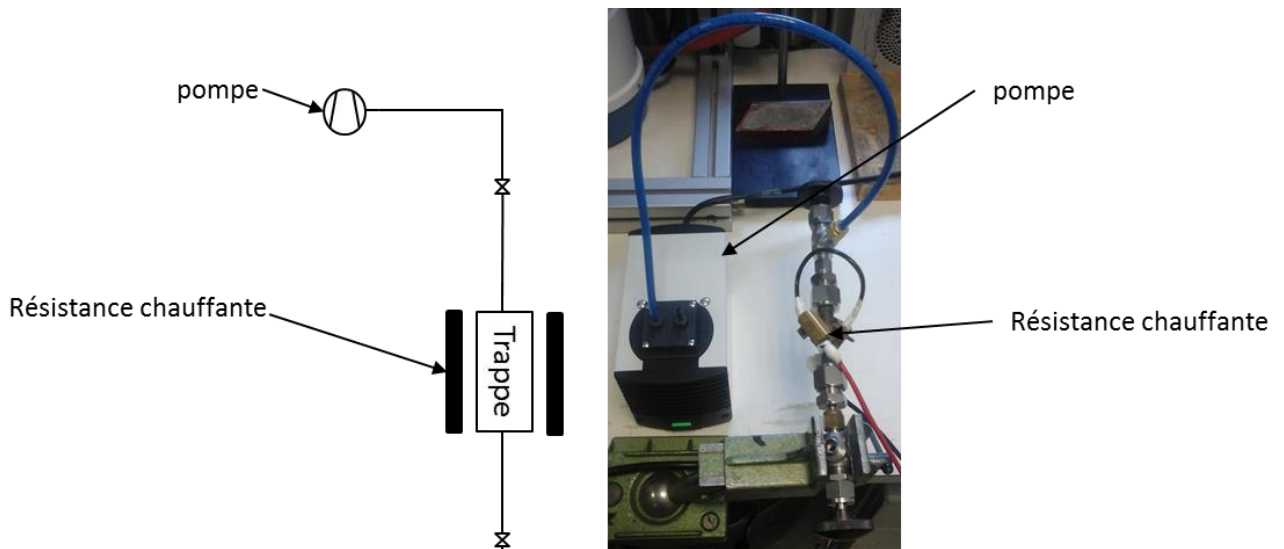


Figure 30 : À gauche schéma du montage de régénération, à droite photo du montage de régénération

Les matériaux pouvant être chauffés sans risquer de se détériorer ont été chauffés à 250 °C sous vide (100 mbar) pendant un minimum de 8 h. En revanche, pour les matériaux plus sensibles tels que les molécules organiques, la température de chauffage a été ajustée afin de ne pas dégrader l'adsorbant.

Étape de radonisation

La deuxième étape est la radonisation de l'échantillon. Ici, contrairement à la technique dynamique exposée plus haut, le radon n'est pas envoyé dans la colonne sous forme de pic mais en continu. Le gaz porteur va entraîner le radon à travers l'échantillon et l'on observe la courbe de percée suivante (Figure 31).

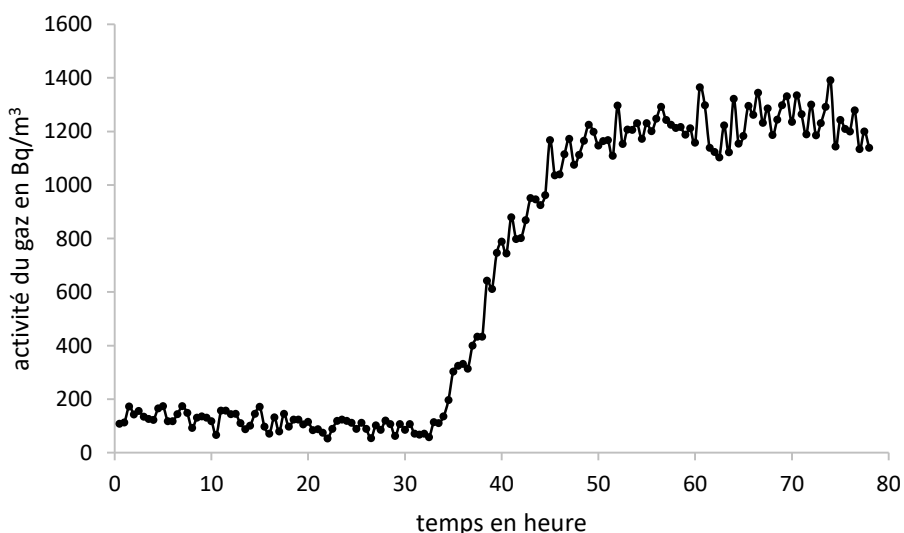


Figure 31 : Courbe typique de percée obtenue lors de la radonisation d'un échantillon, ici du charbon actif mesuré à - 30 °C avec de l'azote comme gaz porteur. Un palier est observé au bout de 60 h de mesure

Le palier observable sur la courbe de percée indique que l'échantillon se trouve à l'équilibre entre le radon adsorbé sur l'échantillon et le radon en phase gazeuse. Du fait de cet équilibre, il n'y a

pas de différence si l'échantillon reste longtemps dans le circuit ou s'il est enlevé du circuit dès que le palier est observé sur la courbe de percée. Ceci a pour avantage de permettre le lancement des analyses durant la nuit et les week-ends.

La phase d'analyse peut commencer lorsque le palier est atteint.

Phase d'analyse

La trappe est alors retirée du circuit de radonisation et l'activité de l'échantillon est mesurée par spectroscopie gamma (Figure 33) à l'aide d'un détecteur Ge standard de 50 cm³ protégé par un blindage de plomb de 10 cm (Figure 32). Dans certains cas où l'activité de l'échantillon était grande, et afin de désengorger le détecteur Ge, les mesures d'activité ont été réalisées avec un détecteur NaI de 5'' blindé avec 10 cm de plomb.

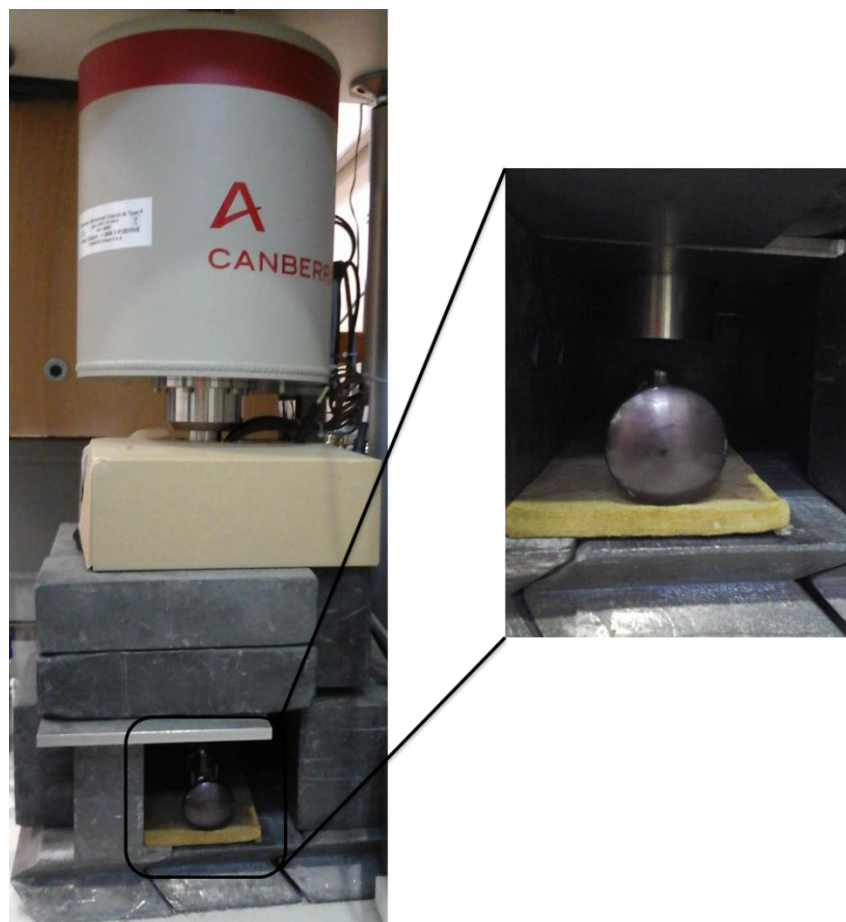


Figure 32 : Photographie du détecteur germanium avec son blindage en plomb

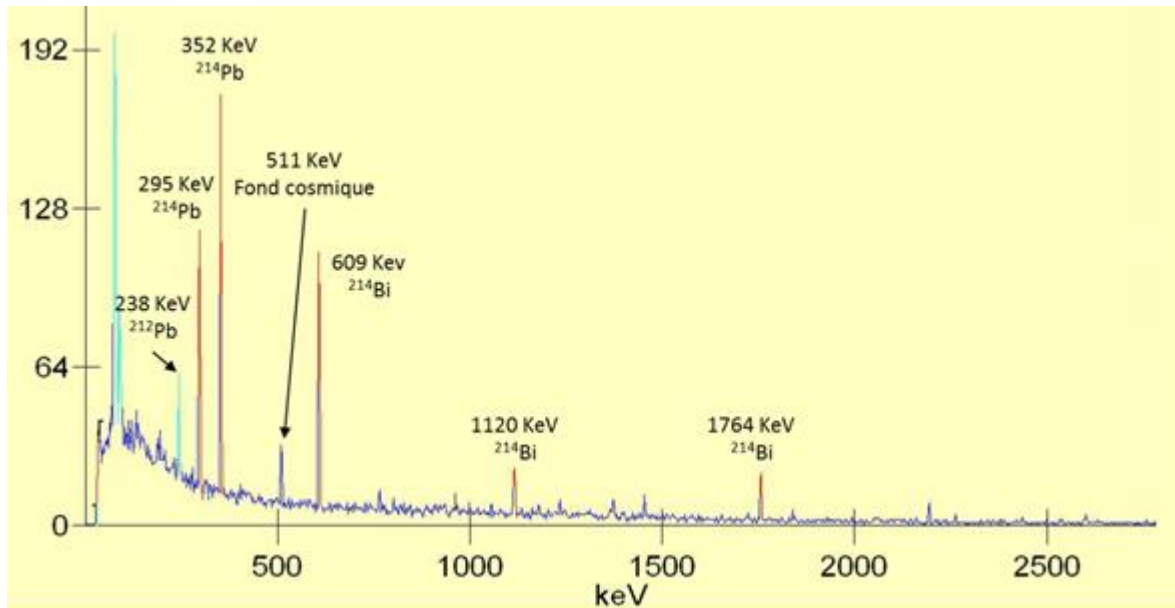


Figure 33 : Spectre en énergie des rayonnements gamma classiques obtenu après radonisation

Afin de déterminer la concentration de radon dans l'adsorbant, nous utilisons le ^{214}Bi , fils du ^{222}Rn , et plus exactement la ligne de 609 keV. L'activité de l'échantillon est alors donnée par la formule suivante⁷⁰ :

$$A^{\text{échantillon}} = \frac{S - B}{\varepsilon_{\gamma} * I_{\gamma} * t * m} \quad (11)$$

où :

- $A^{\text{échantillon}}$ est l'activité massique exprimée en Bq/kg
- S l'aire de la raie gamma considérée (ici celle à 609 KeV)
- B le bruit de fond pour la même raie gamma, mesuré en l'absence de l'échantillon
- ε_{γ} l'efficacité du détecteur
- I_{γ} l'intensité de la raie gamma choisie (46,1 % pour la raie à 609 KeV)
- m la masse de l'échantillon en kg
- t le temps de mesure en secondes.

L'efficacité de détection dépend de plusieurs paramètres tels que l'énergie du rayonnement gamma, le type de détecteur, la géométrie et la nature de l'échantillon. Elle est évaluée à partir d'un standard étalonné en activité.

2.3.4 Le facteur K

Le coefficient d'adsorption K (en m³/kg) dans cette étude est défini par le rapport de l'activité de l'adsorbant (en Bq/kg) sur l'activité du gaz porteur (en Bq/m³).

$$K = \frac{A^{\text{échantillon}}}{A^{\text{gaz}}} \quad (12)$$

Comme indiqué plus haut, à propos des différentes techniques d'analyses, plus ce coefficient est important, plus l'échantillon adsorbe le radon. Le coefficient d'adsorption dépend des conditions de mesure tels que la température, la nature du gaz porteur, l'humidité. Ce paramètre qui représente l'adsorption à l'équilibre est donc l'équivalent du coefficient k_a chromatographique défini précédemment. Il peut donc être relié au temps de séjour du radon (en s) dans la colonne par la formule suivante :

$$t = \frac{K * m}{\Phi} \quad (13)$$

où :

- m est la masse d'adsorbant en kg
- Φ le flux du gaz porteur en m³/s.

Ainsi, dans le cas d'un filtre à Rn constitué par une adsorbant de coefficient d'adsorption K et de masse m , il est possible de définir un facteur d'atténuation γ du radon à la sortie par rapport à la concentration de Rn à l'entrée. :

$$\gamma = 2^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 2^{\frac{K.m}{\Phi.t_{1/2}}} \quad (14)$$

où :

- t est le temps de séjour du radon dans l'adsorbant en s
- $t_{1/2}$ le temps de demi-vie du radon en s
- Φ le flux de gaz à travers le filtre en m³/s.

2.3.5 Vérification de la méthode

Lors d'une mesure, plusieurs paramètres peuvent influencer le résultat de la mesure. Ils se classent en trois catégories :

- La préparation de l'échantillon : qualité de l'étuvage, quantité de matériel introduit.
- Les paramètres de mesure : flux, température, humidité, ...
- La géométrie de l'échantillon.

Dans cette partie, nous allons discuter de la stabilité des mesures effectuées.

Étude de la régénération

Une des étapes les plus importantes des mesures d'adsorption est la préparation de l'échantillon lors de la phase d'étuvage. Cette étape permet de désorber les molécules susceptibles d'être déjà adsorbées sur le matériel, telles que les solvants de synthèse, l'eau... Ces molécules déjà adsorbées vont réduire considérablement l'adsorption du composé. La température d'étuvage est elle aussi primordiale car elle ne doit pas être trop élevée, pour ne pas dégrader l'échantillon, ni trop basse, pour une désorption complète.

Ce fut le cas du Carbosieve SIII qui, neuf, présentait une forte adsorption, mais n'adsorbait plus après stockage. La température d'étuvage de ce composé a alors été augmentée de 150 °C à 250 °C et nous avons récupéré une adsorption semblable à celle du composé neuf.

Stabilité de la source de radon

Comme nous avons déjà indiqué, la source de radon est constituée par une plaque métallique recouverte par une fine couche de peinture au radium. Afin d'avoir un taux d'émanation constant, la source est maintenue à une température constante de 14 °C ⁷¹ (Figure 34).



Figure 34 : Photographie de la source de radon

Pour que la concentration de radon soit stable dans le circuit et tout le long de la radonisation de l'échantillon, le flux de gaz doit rester constant. Pour cela, nous contrôlons le débit de gaz à l'aide d'un débitmètre bille et mesurons la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la trappe avec un manomètre différentiel. Cette dernière mesure nous permet de vérifier de manière très précise si la trappe commence à se boucher lors de la mesure, ce qui peut arriver lorsque l'échantillon est formé par une poudre fine. En effet, la concentration de radon évolue en fonction de l'inverse du flux de gaz. Or, comme nous travaillons des flux très faible (10 L/h), les petites variations de flux peuvent entraîner une grosse variation du taux de radon dans le gaz (Figure 35).

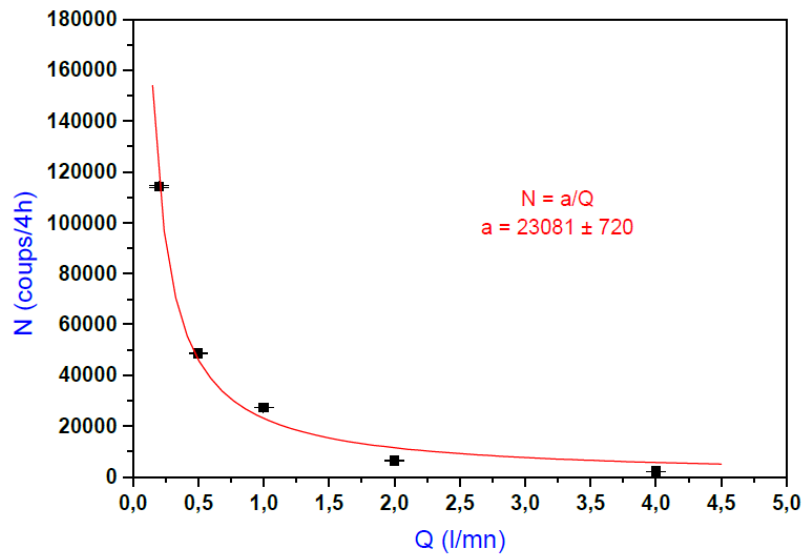


Figure 35 : Évolution de la concentration de radon en fonction du flux de gaz ⁷²

L'émanation de la source est stable au cours de la mesure. Seules des faibles variations sont visibles sur plusieurs mois. Le suivi de l'émanation de la source pendant trois mois mesurée avec un détecteur de radon placé à l'intérieur du volume tampon est illustré ci-dessous (Figure 36). La moyenne de l'émanation au cours de ces trois mois est de 880 ± 35 Bq/m³. Cette concentration correspond à une pression partielle relative d'environ 10^{-17} bar ce qui positionne les mesures au tout début de l'isotherme d'adsorption, dans une région linéaire (Figure 17). Pour cette raison, la mesure du facteur K, calculé avec une concentration de 800 Bq/m³ pourra, en principe, être extrapolé aux concentrations de radon nettement plus faibles de SuperNEMO (voir chapitre 5).

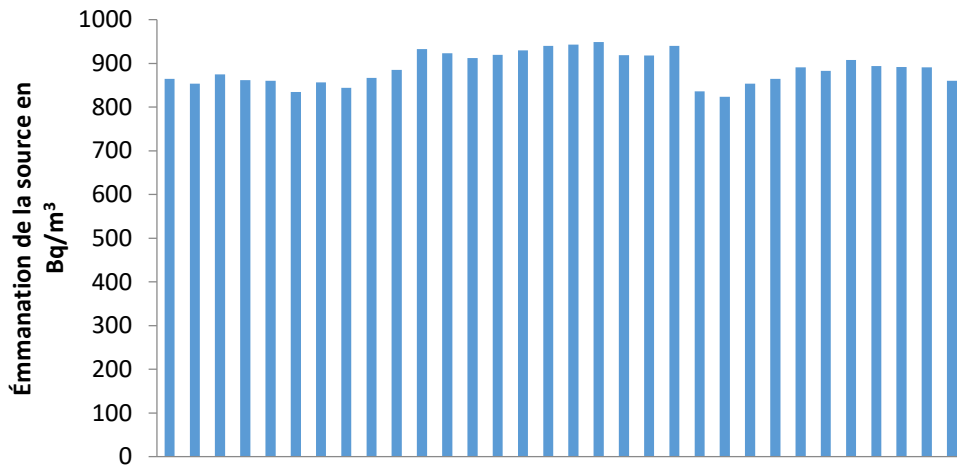


Figure 36 : Suivi de l'émanation de la source sur trois mois sous un flux de 10 L/h

Le problème de l'humidité

Le taux d'humidité dans le gaz va également influencer l'adsorption du radon. Il a déjà été démontré avec des charbons actifs que, plus il y a d'humidité, plus l'adsorption de radon est faible^{66,73} (ceci s'explique par la compétition entre la capture du Rn et celle des molécules d'eau). De plus, dans le cas de l'étude dynamique d'adsorbant à basse température, l'humidité peut se condenser dans le circuit et réduire le flux de gaz. Pour remédier à cela, de l'azote U (air liquide®), qui a un taux d'humidité inférieur à 5 ppm, est utilisé dans nos mesures. De plus, une colonne de desséchant (de type drierite) a été ajoutée à la sortie de la bouteille de gaz.

Stabilité de la mesure

Il est très important que les mesures d'adsorption soient reproductibles. Dans cette partie, la stabilité des valeurs obtenues va être discutée. Tout d'abord, la géométrie de l'échantillon va influencer la forme de la courbe de percée. En effet, si les grains sont plutôt fins, avec un entassement régulier le palier d'équilibre sera rapidement atteint (forte pente). En revanche, si les grains sont plutôt gros, l'empilement se fera moins bien et le radon va pouvoir passer entre les grains (effet de channeling). La courbe présentera alors une pente beaucoup moins forte. Ceci est très bien illustré dans la figure ci-dessous représentant la courbe de percée du K48 (avec une taille de grain de l'ordre de 0,5 cm) et du Carboxen 1000 (avec une taille de grain de l'ordre de 150 µm) à - 50 °C.

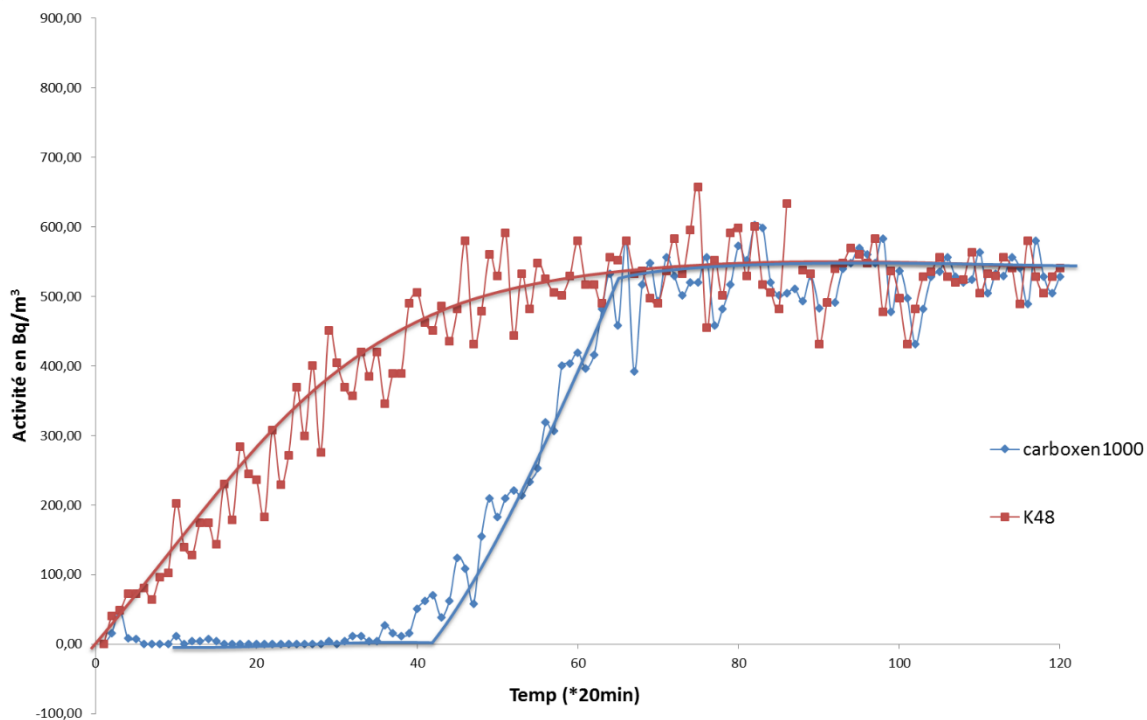


Figure 37 : Courbe de percée du charbon actif K48 en rouge et du Carboxen 1000 en bleu à - 30 °C

Cette différence ne change cependant pas le coefficient d'adsorption. En effet, si on réduit en poudre le charbon actif, on va obtenir une courbe de percée avec une pente plus forte mais le coefficient d'adsorption ne va pas changer. Un échantillon avec une taille de grain trop petite va cependant poser problème car il peut boucher le circuit. C'est le cas de la basolite C300 qui se présente sous la forme d'une poudre très fine.

Les mesures d'adsorption de radon ont été répétées plusieurs fois avec un charbon actif (K48) à - 30 °C afin de vérifier la répétabilité des mesures. Les échantillons ont été radonisés jusqu'à atteindre le palier sur la courbe de percée. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 7. La moyenne statistique des mesures est de 77,4 m³/kg avec un écart-type de 4,2 (coefficient de dispersion de 5,4 %).

| coefficient d'adsorption K en m ³ /kg | moyenne arithmétique | Ecart-type |
|---|-------------------------|------------|
| 80 | | |
| 73 | | |
| 79 | | |
| 79 | | |
| 74 | | |
| 84 | | |
| 75 | | |
| 76 | | |
| 78 | 77,41 | 4,22 |
| 80 | | |
| 80 | | |
| 80 | | |
| 79 | | |
| 71 | | |
| 72 | | |
| 71 | | |
| 85 | | |

Tableau 7 : Coefficient d'adsorption K pour le K48 à - 30 °C sous un flux d'azote de 10 L/h

Comme il a été décrit précédemment, lors de la phase de radonisation, la trappe se trouve à l'état d'équilibre lorsque le palier est atteint. La durée de radonisation n'a pas d'effet sur le facteur K. Pour vérifier cela, une mesure du charbon actif K48 à - 30 °C a été réalisée en laissant la trappe plusieurs jours dans le circuit de radonisation. Le facteur K obtenu, est de 75 m³/kg se situe dans la moyenne calculée précédemment pour ce charbon.

Comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature

La plupart des mesures décrites dans la littérature sont souvent faites à température ambiante mais rarement à plus basse température.

Dans cette étude la valeur du coefficient d'adsorption des charbons est située entre 2 et 17 m³/kg (Tableau 18, partie : 5.2.1). Cela concorde bien avec les résultats de la littérature^{69,74}. Notons que, pour avoir une comparaison précise entre nos données et celles publiées, il faudrait avoir non seulement le même type de charbon actif, mais avoir également le même batch. Ce qui est très difficile. Nous nous sommes donc contentés d'une comparaison moyenne entre les échantillons, pour la même température, le même gaz porteur, le même type d'absorbant, et le même taux d'humidité.

L'accord entre les données de la littérature et nos mesures sur le facteur K étant établi, nous devons nous interroger sur la possibilité de prédire un temps de rétention qui soit en conformité avec des données expérimentales directes. En effet, il ne faut pas oublier que le but de nos mesures est de pouvoir optimiser les dimensions d'une trappe pour une usine anti-radon.

Pour vérifier cela, des tests ont été réalisés en faisant l'injection d'un pic de radon à l'entrée de la trappe comme dans la technique établie par Gaul.⁶⁹

Dans le premier cas, un test a été réalisé à température ambiante avec 1,2 g de charbon actif aquacarb dans la colonne. La courbe de percée suivante a ainsi été obtenue :

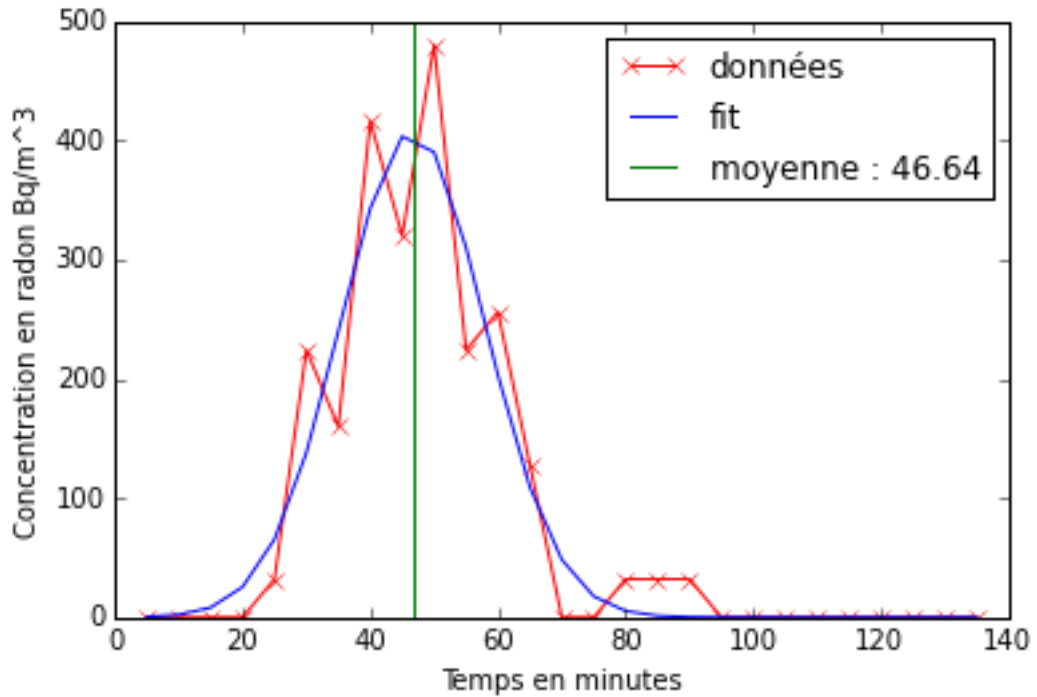


Figure 38 : Fit gaussien de la courbe de percée obtenue à température ambiante

Avec le temps de rétention obtenu, il est facile de calculer le coefficient d'adsorption K grâce à l'équation (12). La valeur $6,7 \text{ m}^3/\text{kg}$ ainsi obtenue est en très bon accord avec celle obtenue au moyen de notre méthode par radonisation ($6,9 \text{ m}^3/\text{kg}$)

La même expérience a été réalisée à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps de rétention est de 587 minutes. Le coefficient K est donc $82 \text{ m}^3/\text{kg}$. Encore une fois le calcul de K par temps de rétention donne un résultat similaire à celui de notre méthode ($88 \text{ m}^3/\text{kg}$). Il faut noter que dans le cas de la courbe obtenue à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ le pic est très large (environ 600 minutes). Ce phénomène est classique en chromatographie : plus le temps de rétention est grand, plus le pic est large.

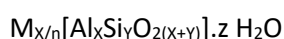
2.4 Les adsorbants étudiés

De nombreux adsorbants existent et, de plus, la recherche de nouveaux composés permettant le stockage de gaz suscite un immense intérêt ces dernières années. Afin de mieux comprendre l'adsorption du radon et de trouver le matériau le plus adapté, différents matériaux ont été testés. Ces matériaux peuvent se classer en deux grandes catégories : les adsorbants contenant des métaux et les adsorbants dépourvus de métaux. Nous avons choisi de faire cette séparation car les métaux possèdent souvent des impuretés comprenant des radionucléides. Ces matériaux peuvent alors dégager eux-mêmes du radon et ne pourront être utilisés pour SuperNEMO. Cependant, ces matériaux sont tout de même étudiés afin de nous aider à comprendre l'adsorption du radon. Dans cette section, nous allons décrire les différents matériaux (compositions, synthèses, propriétés, ...) qui ont été étudiés au cours de ces trois années de travail.

2.4.1 Les adsorbants contenant des métaux

2.4.1.1 Les zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux inorganiques microporeux cristallins. Elles sont aussi bien présentes à l'état naturel que synthétique. Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés ayant pour formule générale :



où n est la valence du cation de compensation M , $X+Y$ est le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par maille élémentaire.⁷⁵ Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium peut varier d'une valeur minimale de 1 à l'infini. Lorsque le rapport Si/Al tend vers l'infini, la zéolithe est purement silicique. La nature des cations de compensation est diverse, ce sont généralement des ions alcalins ou alcalino-terreux. Leurs structures tridimensionnelles sont constituées par l'enchaînement de tétraèdres MO_4 (avec $M = Al^{3+}, Si^{4+}$) où chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. Leurs arrangements réguliers dans les trois dimensions de l'espace donnent un solide avec des cavités de taille et de forme régulière. Leurs surfaces spécifiques élevées et leurs grandes stabilités thermiques (pouvant aller jusqu'à 1000 °C), font des zéolithes des matériaux de premier choix pour les applications industrielles de séparation, d'adsorption et de catalyse.

Il existe plus de 194 structures zéolitiques dont 48 naturelles. Les zéolithes synthétiques sont les plus utilisées pour les applications de séparation. Du fait qu'elles sont cristallines, les zéolites ont souvent une taille de pores unique et sont qualifiées de tamis moléculaires. Elles sont notamment utilisées en chimie organique afin d'assécher les solvants de synthèse. Cependant, ces composés possèdent très souvent une radioactivité propre trop importante pour être utilisés dans les expériences à bas bruit (cette radioactivité est liée à la présence d'aluminium dans le matériau qui présente souvent des traces d'uranium). Nous avons néanmoins choisi de mesurer l'adsorption des zéolithes car leurs tailles de pore très précises peuvent nous aider à comprendre l'adsorption du radon. Les résultats de mesure sont récapitulés dans le Tableau 8 suivant. Les zéolites ont déjà été étudiées pour l'adsorption du radon^{67,76-78}. Nous avons choisi des zéolites pour lesquelles la taille de pore est adaptée à la dimension de l'atome de radon.

| Nom de la zéolite | Taille de pore (Å) | composition |
|-----------------------|--------------------|--|
| molecular sieves, 3 Å | 3 | $K_nNa_{12-n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ |
| molecular sieves, 4 Å | 4 | $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ |
| molecular sieves, 5 Å | 5 | $Ca_nNa_{12-2n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ |
| molecular sieves, 13X | 10 | $Na_{86}[AlO_2]_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ |
| Sicade-1 | 6 | SiO_2 |

Tableau 8 : Tailles de pore et formules brutes des zéolites utilisées

2.4.1.2 Les réseaux organométalliques (Metal-Organic Framework)

Les metal-organic frameworks (MOFs), qu'il est possible de traduire en français par « réseaux organométalliques », désignent une classe de matériaux dont le réseau cristallin est composé d'une partie organique et d'une partie inorganique

Le développement de ces matériaux a commencé très lentement. Le terme de polymère de coordination a été proposé en 1964⁷⁹ pour désigner ces matériaux hybrides dont la porosité ne fut démontrée que dans les années 1970. Ce n'est qu'à partir de 1989 que renaît l'intérêt pour ces composés. À partir des années 90, le terme de MOF est introduit pour désigner ces solides hybrides poreux.⁸⁰ Dans certains cas, ils sont également appelés PCP (acronyme de Porous Coordination Polymers). La synthèse de la première structure portant la terminologie MOF, nommée MOF-5 a été réalisée par Yaghi et publiée en 1999⁸⁰. Les MOFs connaissent un intérêt croissant de nos jours tant pour leur synthèse que pour leurs applications.

Les unités inorganiques sont le plus souvent des cations (di, tri ou tétravalents) de métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , ...), d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Li^+ , Mg^{2+} , ...).⁸¹ Les molécules organiques qui peuvent connecter ces cations sont également très variées (nature, taille du ligand, ...). Ces molécules contiennent des charges ou des électrons non liants permettant de complexer (liaison forte) les métaux. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment la bibliothèque de ligand utilisable. Parmi ces ligands, les plus communs sont : les polycarboxylates, les phosphonates, les sulfates et les ligands N-donneurs comme la 4,4' bipyridine. Des interactions secondaires de type ionique, liaison hydrogène ou interactions de Van der Waals, permettent également de stabiliser la structure du MOF.

Les entités organiques/inorganiques ainsi coordonnées forment un réseau avec un vide à l'intérieur. Ce sont les cavités qui forment la porosité du matériau avec différentes géométries (tunnels, cages,...)⁸¹. La possibilité de modifier la taille des ligands permet d'obtenir des matériaux de tailles de pores variables et contrôlées. Les adsorbants de type MOFs sont le plus souvent microporeux, ils possèdent des surfaces spécifiques allant jusqu'à 4000 m²/g et ont des volumes poreux élevés comparables, et dans certains cas supérieurs, aux charbons actifs. De plus, la structure cristalline régulière des MOFs leur confère une distribution de pores uniforme. Cette propriété peut conduire à une sélectivité élevée en adaptant le choix de la taille des pores des matériaux selon les dimensions des molécules à exclure pour des séparations par tamis moléculaires. À l'issue de l'étape de synthèse, la porosité des MOFs peut être occupée par les molécules de solvants, des réactifs de départ ou des produits de la synthèse. La porosité se crée en éliminant ces molécules par activation thermique sous atmosphère contrôlée ces molécules. Cependant, tous les matériaux ne réagissent pas de façon analogue à ce retrait. Ces différences de comportement des MOFs, au cours de l'élimination de ces molécules hôtes, est la base de la classification des MOFs proposée par Kitagawa en 1998⁸² qui divise les MOFs en trois générations :

- Les solides de première génération qui s'écroulent de manière irréversible avec le retrait des molécules hôtes.
- Les solides de seconde génération qui ne subissent aucun changement structural lors du départ des molécules adsorbées.
- Les solides de troisième génération qui présentent un changement structural réversible lors du retrait des molécules adsorbées.

Parmi les matériaux appartenant et à la seconde et la troisième génération, un bon nombre possèdent des stabilités thermiques suffisantes (jusqu'à 300 - 400 °C) pour des applications en

adsorption. Cependant, ces températures de stabilité sont encore loin de celles des zéolites, stables jusqu' à 1000 °C.

Les MOFs n'ont pour le moment jamais été utilisés pour adsorber le radon. Certains de ces composés ont été testés pour la capture du xénon.⁸³ Cependant, certains MOFs sont susceptibles d'adsorber le radon. Dans une étude de Van Hees, publiée en 2012,⁸⁴ les structures de plus de 3000 MOFs ont été utilisées pour simuler la séparation de mélanges de gaz nobles, notamment un mélange Xe/Rn. Malgré les conclusions très intéressantes de l'étude, très peu de ces nouveaux composés sont actuellement commercialisés. Il est à noter que ces composés sont souvent fragiles. Malgré cela, la basolite C300 a été achetée pour être étudiée (Figure 39).

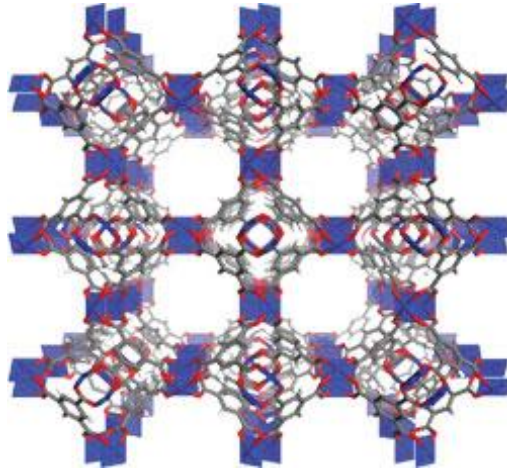


Figure 39 : Structure de la basolite C300 ⁸⁵

Ce MOF a notamment été utilisé pour séparer le krypton du xénon ⁸⁶⁻⁸⁸ ; cela en fait donc un très bon candidat pour étudier l'adsorption du radon.

2.4.2 Les adsorbants dépourvus de métaux

2.4.2.1 Les charbons actifs

Le charbon actif est un matériau poreux essentiellement constitué de carbone. Il est généralement fabriqué à partir de matières organiques végétales telles que le bois ou encore la coque de noix de coco. La fabrication des charbons actifs se décompose en deux étapes.

La première consiste à carboniser à haute température le matériau (pyrolyse). Un charbon déjà poreux est ainsi obtenu à la fin de cette étape.

La deuxième étape, l'activation du charbon, consiste à augmenter la porosité du charbon. Deux procédés distincts peuvent être utilisés pour cette étape : l'activation physique ou l'activation chimique.

Lors de l'activation physique le charbon va subir une nouvelle combustion, (900 - 1000 °C) sous un courant d'air et de vapeur d'eau. Cette combustion va augmenter de façon importante la surface spécifique du charbon et créer une multitude de micropores.

L'activation chimique se fait à plus basse température (400 - 500 °C) avec de l'acide (souvent de l'acide phosphorique).

Les charbons actifs sont connus depuis longtemps et sont bien décrits dans la littérature⁸⁹. De par leurs fabrications et leurs origines différentes, il existe énormément de sortes de charbons actifs. Ils possèdent généralement une grande surface spécifique (de 500 à 2500 m²/g) et ont une taille de pores très variée (de 0,1 à 50 nm). Ils se présentent généralement sous la forme de poudres ou de granulés (Figure 40).



Figure 40 : Charbons actifs, de gauche à droite, en granulé, en morceau, et en poudre

Les charbons actifs sont des adsorbants universels car ils possèdent une très grande variété de pores très grande. ils sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment dans la purification de l'eau, de l'air, ainsi qu'en médecine⁹⁰. Ce type d'adsorbant est par ailleurs déjà très employé pour la capture du radon. Les charbons actifs ont l'avantage d'être peu coûteux (environ une dizaine d'euros le kilo) et disponibles en grande quantité (environ 300 000 tonnes de production annuelle⁹⁰). Ce matériau est cependant très poussiéreux. Pour l'utiliser dans le domaine de l'ultra-bas bruit, il est nécessaire d'utiliser des filtres à particules ou encore de le laver avant utilisation.

Les charbons actifs ont été largement étudiés et utilisés pour l'adsorption du radon mais peu de ces mesures ont été réalisées à basse température^{64,66,68,69,91-96}.

Le Tableau 9 suivant présente la liste des charbons étudiés. Le Carboact, dernier de la liste, est un charbon actif entièrement synthétique, développé par la société Carboact International, et qui n'est plus fabriqué à ce jour. Ce charbon suscite un grand intérêt chez les physiciens travaillant dans le domaine des expériences à ultra-bas bruit car il possède une très bonne radiopureté (⁴⁰K = 2,5 mBq/m³, ²³²Th = 0,45 mBq/m³, ²³⁸U = 3,2 mBq/m³).⁹⁷

| Nom du charbon | Provenance | Compagnie | Type de précurseur |
|------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| K48 | | | |
| K48 spécial | République Tchèque | Silicarbon | inconnue |
| K610 | | | |
| Shirasagi G2x4 | Japon | Japan EnviroChemicals | noix de coco |
| Nuclearcarb 208C 5KI3 | | | |
| Nuclearcarb 208C 5TEDA | USA | Chemviron Carbon | noix de coco |
| Aquacarb | | | |
| Envirocarb 207C | | | |
| Carboact | Pays-Bas | Carbo-Act international | synthétique |

Tableau 9 : Liste des charbons actifs utilisés

S'agissant de matériaux naturels, les charbons actifs possèdent une radioactivité propre provenant de traces de ⁴⁰K ou de noyaux appartenant à la chaîne du ²³⁸U ou ²³²Th. Le **Erreur ! Source d**

u renvoi introuvable. et le Tableau 10 donnent la concentration de certains isotopes radioactifs mesurée par spectroscopie gamma Ge dans la majorité des charbons actifs étudiés.

| Nom de l'échantillon | Masse de l'échantillon (g) | Temps de mesure (h) | ⁴⁰ K (Bq/kg) | ²²⁸ Th (Bq/kg) | ²²⁶ Ra (Bq/kg) |
|------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| K48 | 2,59 | 140 | 307 ± 8 | ≤ 0,11 | ≤ 0,25 |
| K610 | 2,23 | 47 | ≤ 3,3 | 14 ± 1 | 23 ± 1 |
| Nuclearcarb 208C 5KI3 | 2,69 | 127 | 475 ± 12 | ≤ 0,11 | ≤ 1,7 |
| Nuclearcarb 208C 5TEDA | 2,37 | 48 | 331 ± 12 | ≤ 0,24 | ≤ 0,3 |
| Envirocarb 207C | 2,57 | 92 | 257 ± 8 | 0,41 ± 0,11 | 0,28 ± 0,17 |
| Shirasagi G2x4 | 1060 | 162 | 15,0 ± 0,1 | 0,182 ± 0,003 | 0,164 ± 0,023 |
| K48 spécial | 730 | 131 | 311,4 ± 0,7 | 0,354 ± 0,0012 | 0,186 ± 0,027 |

Tableau 10 : Radiopureté de charbons actifs mesurée par spectroscopie gamma au Laboratoire Souterrain de Modane

Ces charbons possèdent un fort taux de potassium, cela n'est pas très gênant pour l'expérience SuperNEMO car il ne s'agit pas un élément gazeux. Ils contiennent également un peu d'uranium 238, ou de radium 226 ce qui pose un problème car le radon est présent dans leur chaîne de désintégration. Le charbon peut alors, lui aussi, être une source de radon à l'intérieur de l'expérience.

2.4.2.2 Les tamis moléculaires organiques (Carbon Molecular Sieve)

Les CMS (carbon molecular sieve) sont des analogues des charbons actifs à la différence qu'ils sont issus de la carbonisation et de l'activation de précurseurs polymériques. Ils possèdent une grande surface spécifique mais une diversité de tailles de pores nettement moindre que celle des charbons actifs. Ils sont utilisés notamment pour la production d'azote par séparation de l'oxygène et de l'azote contenus dans l'air (PSA system).

Différents CMS fabriqués par Supelco ont été étudiés pour l'adsorption du radon. Les caractéristiques de ces derniers sont récapitulées dans le Tableau 11 suivant.

| Échantillons | Surface spécifique BET (m ² /g) | Microporosité (cm ³ /g) | Mesoporosité (cm ³ /g) | Macroporosité (cm ³ /g) | Diamètre des micropores (Å) |
|---------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Carboxen 1016 | 75 | - | 0,34 | - | - |

| | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|-------|
| Carboxen 569 | 485 | 0,2 | 0,14 | 0,1 | 5-8 |
| Carboxen 1021 | 600 | 0,3 | - | - | 5-8 |
| Carboxen 1018 | 675 | 0,35 | - | - | 6-8 |
| Carbosieve SIII | 975 | 0,35 | 0,04 | - | 4-11 |
| Carbosieve G | 1160 | 0,49 | 0,02 | - | 6-15 |
| Carboxen 1000 | 1200 | 0,44 | 0,16 | 0,25 | 10-12 |
| Carboxen 1012 | 1500 | - | 0,66 | - | 19-21 |

Tableau 11 : Caractéristiques des CMS étudiés

Les Carboxen sont préparés par carbonisation ménagée de copolymères poreux, du type styrène-divinylbenzène, modifiés par l'utilisation de gaz de pyrolyse ou par traitement chimique ultérieur destiné à les fonctionnaliser. Ils se présentent sous la forme de petites billes (Figure 41). Ces tamis moléculaires sont utilisés dans le prélèvement de polluants atmosphériques.⁹⁸ Ils ont également été étudiés pour l'adsorption de dioxyde de carbone.⁹⁹ Cependant, très peu d'études ont utilisé les tamis moléculaires organiques pour absorber le radon.^{96,100}

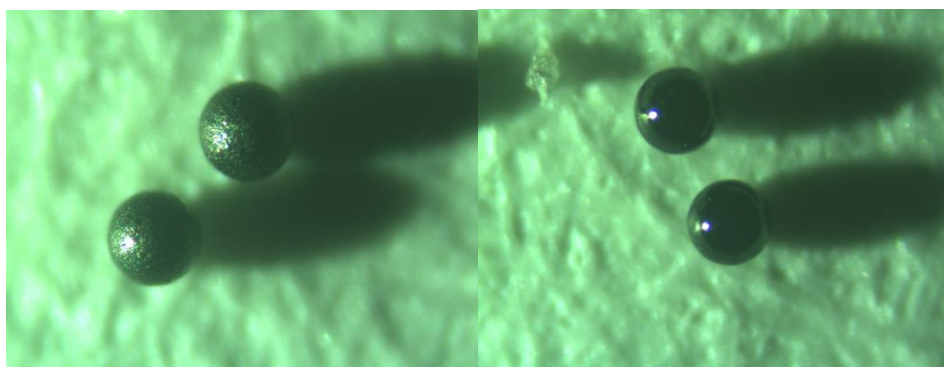


Figure 41 : Photo du Carbosieve SIII et du Carboxen 1000 à droite sous microscope optique

Les CMS pouvant être considérés comme des charbons actifs synthétiques, il est possible d'espérer qu'ils possèdent une radioactivité propre plus faible que celle des charbons actifs naturels.

2.4.2.3 Les aérogels

Un aérogel peut être défini comme un matériau poreux, issu d'un gel, dont le liquide a été remplacé par de l'air.

Les premiers aérogels ont été élaborés par Kistler en 1931¹⁰¹. L'objectif était de remplacer la phase liquide présente dans un gel par une phase gazeuse tout en limitant le rétrécissement du gel lors de cette étape. Les premiers aérogels étaient à base de silice. Kistler a rapidement diversifié ces matériaux avec d'autres aérogels de type minéral, par exemple à base d'alumine, d'oxyde de tungstène ou encore des aérogels de type organique à base de cellulose, de gélatine, de caoutchouc notamment¹⁰².

Ce n'est qu'en 1968 qu'il y a un regain d'intérêt pour les aérogels avec la simplification de leur fabrication¹⁰³. Dans les années 1970, plusieurs mètres cubes d'aérogels de silice ont été produits et utilisés pour des détecteurs de radiation Cerenkov¹⁰⁴. Poussé par cette application, le domaine des aérogels n'a cessé de croître tant au niveau de leurs synthèses que de leurs applications.

Les aérogels de silice forment la classe d'aérogels la plus largement étudiée, en raison de leurs performances et de leur ancienneté historique. Grâce à leurs caractéristiques texturales remarquables, ils peuvent présenter des propriétés exceptionnelles. Ils sont en particulier les meilleurs isolants thermiques à pression atmosphérique connus à l'heure actuelle. Leur synthèse et leurs diverses applications sont bien décrites dans la littérature.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Ils sont, entre autres, très légers, résistants et sont de très bons isolants thermiques. Les différents paramètres de synthèse tels que les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à un gel de silice, la nature du précurseur, le taux d'hydrolyse, le pH de la solution ou la température du solvant, vont affecter la morphologie finale du matériau. Ces aérogels à base de silice ont été étudiés pour l'absorption du radon avec un résultat négatif.¹⁰⁸

Les premiers aérogels organiques ont également été développés dès les années 1930 par S. Kistler¹⁰². Ils ont à nouveau suscité l'intérêt dans les années 1990 au travers des aérogels organiques issus de la chimie des plastiques thermodurcissables, en particulier grâce aux travaux de R. Pekala^{109,110}. De même que les aérogels d'origine minérale, les facteurs influençant la formation des gels chimiques, comme par exemple le ratio entre les différents réactifs, la concentration totale de réactifs en solution, le pH du milieu réactionnel, ou encore la présence d'eau et les facteurs physiques, vont jouer un rôle sur la morphologie de l'aérogel. Les polymères à base de résorcinol formaldéhyde (couramment abrégés « RF ») représentent les tout premiers polymères synthétiques commercialisés au début du XXe siècle.

Les aérogels carbonés sont issus de l'activation chimique ou physique de ces derniers. Ce sont en quelque sorte des charbons actifs dont les précurseurs sont des aérogels organiques. Ils possèdent une grande surface spécifique ainsi qu'une taille de pores contrôlable pendant la synthèse des aérogels. Ces aérogels carbonés suscitent un intérêt croissant ces dernières décennies, plus particulièrement dans le domaine de la catalyse¹¹¹

En collaboration avec l'université de Grenade en Espagne nous avons mesuré l'adsorption du radon par des aérogels carbonés. Le Tableau 12 suivant récapitule les caractéristiques des différents aérogels qui ont été utilisés.^{112,113}

| Nom de l'aérogel | Surface spécifique BET (m ² /g) |
|------------------|--|
| aérogel D | 753 |
| aérogel J | 814 |
| aérogel K | 914 |
| aérogel K11 | 1073 |
| aérogel J14 | 1048 |
| aérogel J35 | 1622 |

Tableau 12 : Récapitulatif des aérogels carbonés utilisés

2.4.2.4 Les macromolécules poreuses

Certaines molécules organiques sont connues pour former naturellement des cages et peuvent constituer des pièges pour des petites molécules.

Des mesures d'adsorption du radon ont été réalisées avec une série de cucurbituril (Figure 42). Ces composés venant de la réaction de condensation de glycoluril avec le formaldéhyde sont des

macrocycles possédant une cavité hydrophobe bien définie.¹¹⁴ Ces composés sont stables jusqu'à 400°C environ et forment des complexes avec des petites molécules telles que l'acétylène.^{115,116}

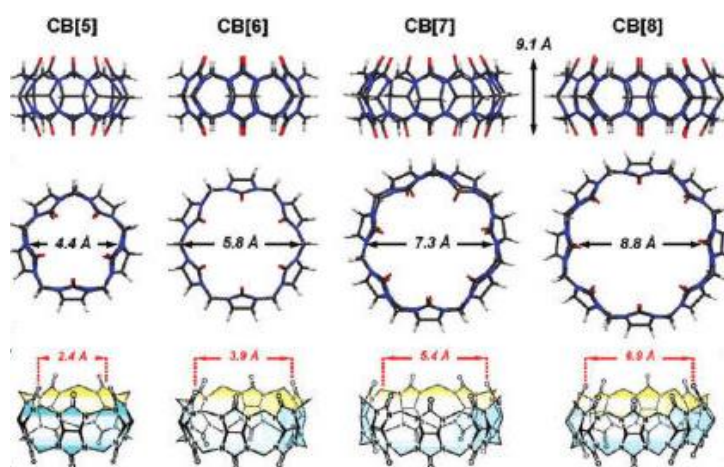


Figure 42 : Représentation des cucurbiturils utilisés les distances données prennent en compte les rayons de Van Der Waals¹¹⁴

De même, deux calixarènes ont été mesurés (le pyrogallo[4]arène-C7 et le résorcin[4]arène-C10), qui sont également des macrocycles. Le pyrogallo[4]arène a tendance à s'auto-assembler en hexamère formant une sorte de cage¹¹⁷. Certains de ces calixarènes ont été étudiés pour l'adsorption de CO₂.¹¹⁸

D'autres molécules organiques telles que les cages organiques poreuses commencent à se développer ces dernières années. Elles possèdent des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à 4 000 m²/g^{119,120}. Ces cages sont déjà utilisées pour adsorber des gaz tels que le méthane ou le dioxyde de carbone.¹²¹

En collaboration avec l'université de Liverpool au Royaume-Uni, des cages organiques poreuses telles que le CC3, le Me₁₂CC3 et le CC13β ont été testées au CPPM. Le CC3 testé au CPPM possède une cavité principale de 4,4 Å et une autre secondaire de 3,6 Å provenant de son empilement au sein du cristal^{122,123}. Il a déjà été utilisé en chromatographie en phase gazeuse pour séparer différents composés. L'adsorption de polluant par ce composé a également été simulée¹²⁴.

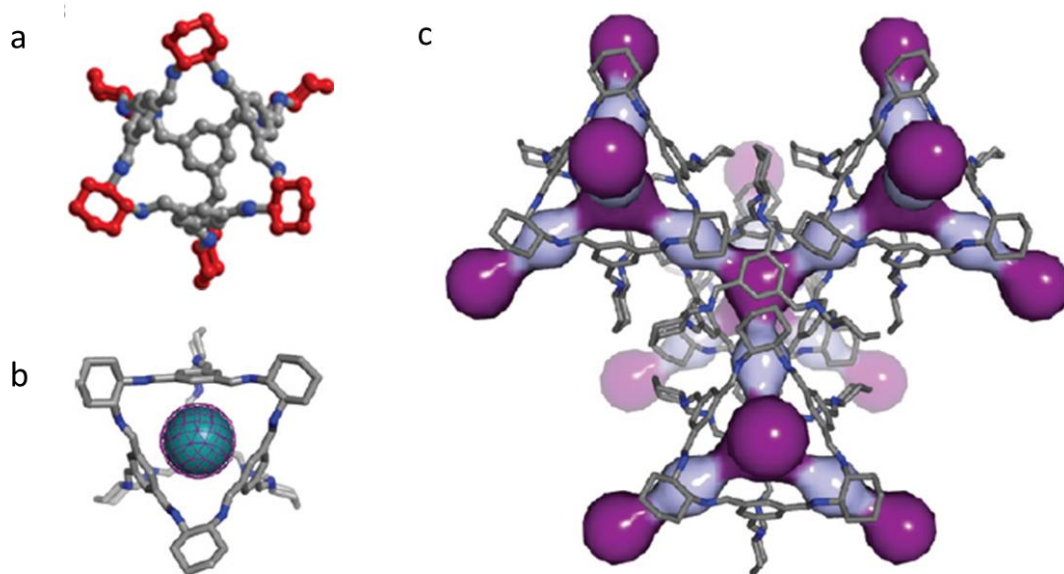


Figure 43 : a) Structure RX du CC3, b) Représentation du CC3 avec un atome de xénon présent dans sa cavité, c) Représentation des cavités du CC3, la cavité du principale en violet foncé et la cavité secondaire en violet clair ¹²³

Les composés microporeux sont très en vogue aujourd'hui notamment pour le stockage de gaz. Nous n'avons bien sûr pas pu tous les tester au cours de ce travail, mais nous avons tenté d'étudier les composés les plus usuels et les plus prometteurs.

Les principaux avantages des composés de synthèse (aérogel, molécules organique) qui ont été testés sont d'être théoriquement plus purs du point de vue radioactif que les matériaux d'origine naturelle. De plus, la taille de pore de ces composés est souvent modifiable lors de leurs synthèses et peuvent être optimisés pour la capture du radon. Malheureusement, ces derniers sont souvent fabriqués en petite quantité, ont un coût de fabrication élevé et ne sont pas faciles à produire à grande échelle.

2.5 Conclusion

De nombreux adsorbants existent et certains d'entre eux ont déjà été testés pour l'adsorption du radon. Cependant, assez peu d'études ont mesuré l'adsorption du radon à basse température. Un banc de mesure a été monté au CPPM pour étudier l'adsorption de radon à basse température (jusqu'à -80 C). En contrôlant le flux de gaz, le taux de radon, la température d'adsorption, nous avons réussi à mesurer le coefficient d'adsorption du radon de divers matériaux avec une dispersion de l'ordre de 5 %. La technique utilisée pour réaliser ces mesures est en bon accord avec les données déjà existantes sur l'adsorption du radon.

Six grandes classes de composés poreux ont pu être étudiées dans ce travail : les zéolithes, les MOFs, les charbons actifs, les CMSs, les aérogels carbonés et les molécules organiques. Malheureusement, une partie de ces matériaux possède une faible radioactivité interne, certes faible, mais qui risque de rester trop importante pour l'expérience SuperNEMO.

En collaboration avec le CINaM, nous proposons de synthétiser des nouveaux adsorbants possédant une meilleure radiopureté pour la capture du radon.

B. Partie B : Recherche et synthèse de matériaux innovants pour la capture du radon

3. Chapitre 3 : Stratégie pour le développement de nouveaux types d'absorbants organiques

3.1 Introduction

Les matériaux microporeux sont très nombreux et ont un large champ d'applications, en particulier dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption ou de la séparation des gaz. Ils possèdent de grandes surfaces spécifiques et des tailles de pores semblables à celles des petites molécules. Plusieurs classes de matériaux microporeux ont été examinées précédemment (organiques, inorganiques et hybrides). Pour les besoins de l'expérience SuperNEMO les molécules inorganiques sont à proscrire en raison de leur mauvaise radiopureté. Les matériaux poreux de synthèse sont généralement plus purs de ce point de vue-là. La synthèse de molécules organiques permet de limiter également cette radioactivité au sein du matériau. De plus, lors de la synthèse, il est possible d'ajuster la taille, la dispersité et la densité des pores pour la physisorption, afin de privilégier la capture du radon. Dans le domaine de la chimie supramoléculaire, certaines macromolécules, supramolécules, récepteurs ou réseaux organiques sont déjà connus pour complexer des petites molécules, des espèces ioniques ou des gaz. Par exemple, les cryptophanes ou les calixarènes peuvent former des complexes avec le xénon. Dans notre cas, nous avons focalisé nos recherches et la stratégie vers des monomères de type astériques moléculaires (petits dendrimères) polysoufrés et polyaromatiques pouvant encapsuler partiellement le radon ou les gaz rares et créer des affinités supramoléculaires avec ceux-ci. Une fois la sélection effectuée pour les constituants du monomère et des entités monomériques eux-mêmes, des polymères covalents dendritiques ou branchés et des réseaux par pont hydrogène ont été créés. La réticulation de polymères et la densité d'atomes de soufre dans les matériaux ont été parmi les paramètres étudiés pour la polymérisation avec les effets potentiels du soufre et des noyaux benzéniques envers l'adsorption du radon.

Dans ce chapitre le choix des polymères dendritiques est discuté pour la fabrication de nouveaux matériaux poreux. Afin de mieux comprendre ce qu'est un polymère dendritique, les deux grandes catégories de matériaux - les polymères et les dendrimères - sont présentées à travers un rapide historique, leurs principales voies de synthèse, et leurs intérêts pour l'adsorption. Nous terminerons en expliquant le choix des différents synthons pour la formation de tels polymères.

3.2 Concept de polymère dendritique pour l'adsorption du radon

Les polymères sont des macromolécules naturelles ou synthétiques connues depuis bien longtemps. En s'inspirant de l'architecture des polymères branchés, de nouvelles macromolécules ont été créées : les dendrimères. Ces derniers possèdent une architecture unique et sont également connus pour la capture de petites molécules, notamment pour la délivrance de médicaments. Plus récemment encore, des composés alliant polymères et dendrimères - les polymères dendritiques - ont été synthétisés.

3.2.1 Les polymères

Le terme polymère a été introduit pour la première fois en 1827 par le chimiste J. Berzelius.¹²⁵ Les polymères naturels tels que le bois ont toujours été utilisés par l'homme. Les polymères modifiés dérivés de matière naturelle n'ont été produits qu'à partir des années 1840 avec la vulcanisation du caoutchouc par Goodyear qui marque le début du développement des polymères. Les premiers polymères synthétiques ont été réalisés par L. Baekeland au début des années 1900 et commercialisés sous le nom de bakélite dans les années 1920. Aujourd'hui les polymères sont présents partout dans le monde à travers les matières plastiques.

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée d'un enchaînement (> 50) d'un ou plusieurs motifs répétitifs reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes ou par des interactions supramoléculaires. Par exemple, des polymères récents sont constitués par des ponts hydrogène ou par la chimie de coordination avec des métaux, ce sont des polymères supramoléculaires. Dans le cas des polymères covalents, le monomère est la plus petite molécule (unité) réagissant avec elle-même pour former des macromolécules. En pratique, le motif constituant le polymère est souvent identique ou très proche du monomère par sa structure. Un oligomère est un polymère de petite taille, c'est-à-dire dont le motif n'apparaît qu'une ou deux dizaines de fois. Les polymères synthétiques sont obtenus en faisant réagir les monomères sous des conditions contrôlées. Un homopolymère est un polymère obtenu par la réaction d'un seul monomère. C'est par exemple le cas du polyéthylène ou encore du polychlorure de vinyle (plus connu sous le nom de PVC). D'autres polymères sont composés de deux monomères comme le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou le poly(hexaméthylène adipamide) connu sous le nom de nylon ; ce sont des copolymères. Ces derniers se décomposent en plusieurs classes selon l'enchaînement de leurs motifs répétitifs (Figure 44).

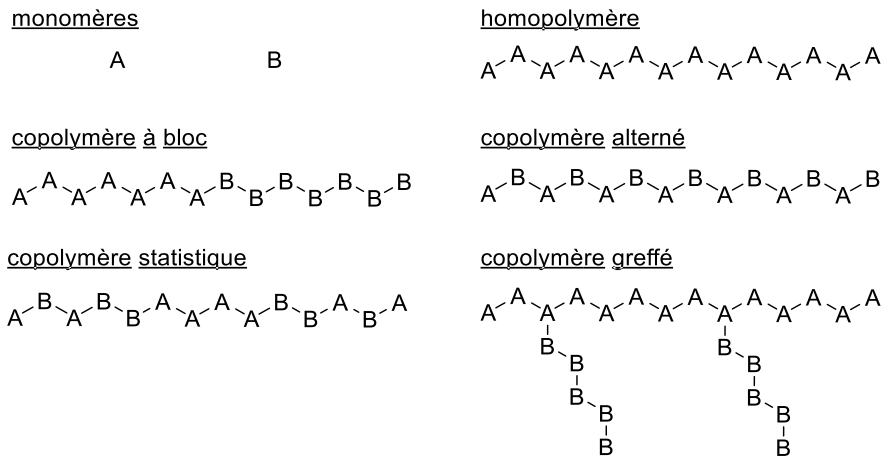


Figure 44 : Principales classes de polymères

La structure générale du polymère est aussi appelée squelette du polymère. Différentes classes existent selon la forme générale de ce squelette : linéaires, branchés, à réseau... La Figure 45 suivante donne quelques exemples de ces architectures.

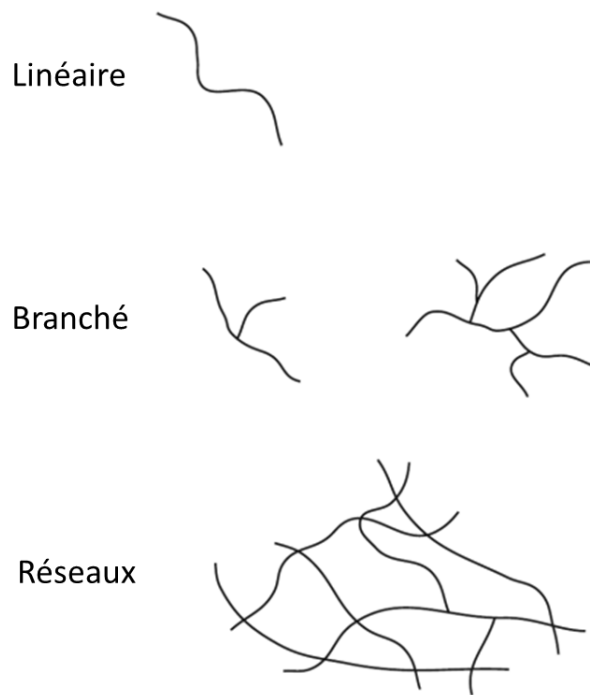


Figure 45 : Principales formes de polymères

Le processus permettant de transformer un monomère en polymère est appelé polymérisation. Les réactions de polymérisation peuvent être de deux types : la polymérisation par étape et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation par étape (polycondensation ou polyaddition) se produit entre deux molécules multifonctionnelles se répétant afin de produire des chaînes de plus en plus longues. Lors de la réaction de condensation, la liaison chimique entre les monomères est créée par l'élimination d'une petite molécule, souvent de l'eau (Schéma 1). Dans le cas de molécules bifonctionnelles, le

polymère obtenu est linéaire ; dans le cas où le monomère possède plus de deux sites fonctionnels, le polymère sera tridimensionnel.

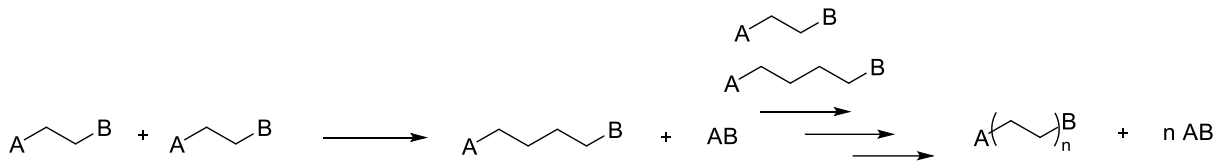


Schéma 1 : Exemple de polycondensation

La polymérisation en chaîne diffère de la polymérisation par étape du fait que les monomères réagissent uniquement avec la fin de la chaîne du polymère en croissance. Ce processus comporte trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Ce type de synthèse permet de polymériser des composés contenant des liaisons vinyliques. Il est utilisé dans ce travail et est plus détaillé dans la partie 4.3.

Les polymères sont souvent polydisperses, c'est-à-dire que les chaînes composant le polymère ne sont pas toutes de la même taille. Ils sont donc caractérisés par une masse molaire moyenne. Deux masses molaires sont en fait distinguées : la masse molaire en nombre, M_n , définie par la formule suivante :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (15)$$

où N_i est le nombre de chaînes i possédant la masse molaire M_i .

et la masse molaire moyenne en poids, M_w , qui prend en compte la masse molaire des chaînes de longueur i du polymère. Cette masse molaire ou poids des chaînes est égale au produit de M_i par N_i que l'on note w_i . La masse molaire moyenne en poids est alors définie par la formule suivante :

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (16)$$

L'indice de polydispersité I est défini par le rapport de M_w sur M_n . Un indice de polydispersité égal à 1 signifie que les chaînes du polymère sont toutes de la même taille. À l'inverse, un indice élevé signifie que le polymère possède des chaînes de tailles très différentes.

Une estimation de ces valeurs peut être fournie par l'analyse GPC (gel permeation chromatography) du polymère¹²⁶. Cette analyse repose sur une chromatographie par exclusion stérique de l'échantillon. La colonne d'exclusion se compose d'un matériau poreux permettant aux petites molécules de pouvoir entrer dans ces pores, contrairement à celles plus volumineuses. Les molécules avec un fort poids moléculaire vont donc sortir rapidement de la colonne, au contraire les petites mettant plus de temps à cause de leur pénétration dans les pores. Les différentes chaînes du polymère peuvent être ainsi séparées. La calibration de cette colonne par un polymère de masse connue (souvent du polystyrène) permet d'estimer la masse molaire de l'échantillon en fonction de son volume d'élution.

Ces dernières années, des polymères poreux ont été développés pour des applications dans le domaine de la catalyse ou encore de la séparation de gaz.¹²⁷ Ils portent le nom générique de polymères organiques microporeux (ou Microporous Organics Polymers, MOPs) et sont décrits sous plusieurs noms différents selon leurs caractéristiques :

- Les polymères hyperbranchés ou « Hypercrosslinked Polymers » (HCPs) peuvent être produits par réticulation intramoléculaire et intermoléculaire du polymère grâce à un agent de réticulation ou directement par polycondensation de monomères multifonctionnels¹²⁸. Les HCPs les plus connus sont dérivés du polystyrène ; ils ont été étudiés en détail par Tsyurupa et Davankov^{129,130}.
- Les polymères avec une porosité intrinsèque ou « Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) »^{131,132} peuvent être linéaires comme le PIM-1 ou à réseau comme le trip-PIM (Figure 46). La plupart de ces matériaux sont générés à partir de monomères contenant le motif bis-catéchol conduisant à la formation de dibenzodioxine.

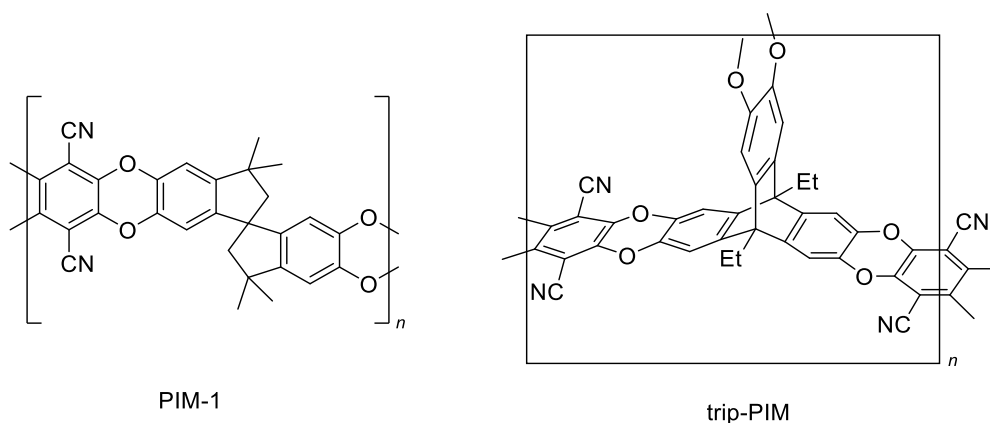


Figure 46 : Structure du PIM-1 linéaire et le trip-PIM tridimensionnel¹³³

- Les réseaux conjugués microporeux ou « Conjugated Microporous Polymers » (CMPs) ont été beaucoup étudiés ces vingt dernières années pour leurs applications en électronique organique et en optoélectronique^{134,135}. Les CMPs regroupent les poly(arylèneéthynylène)s, les poly(phénylènebutadiynylène)s et les polyphénylènevinylène)s. Deux exemples de CMPs sont reportés dans la Figure 47 suivante.

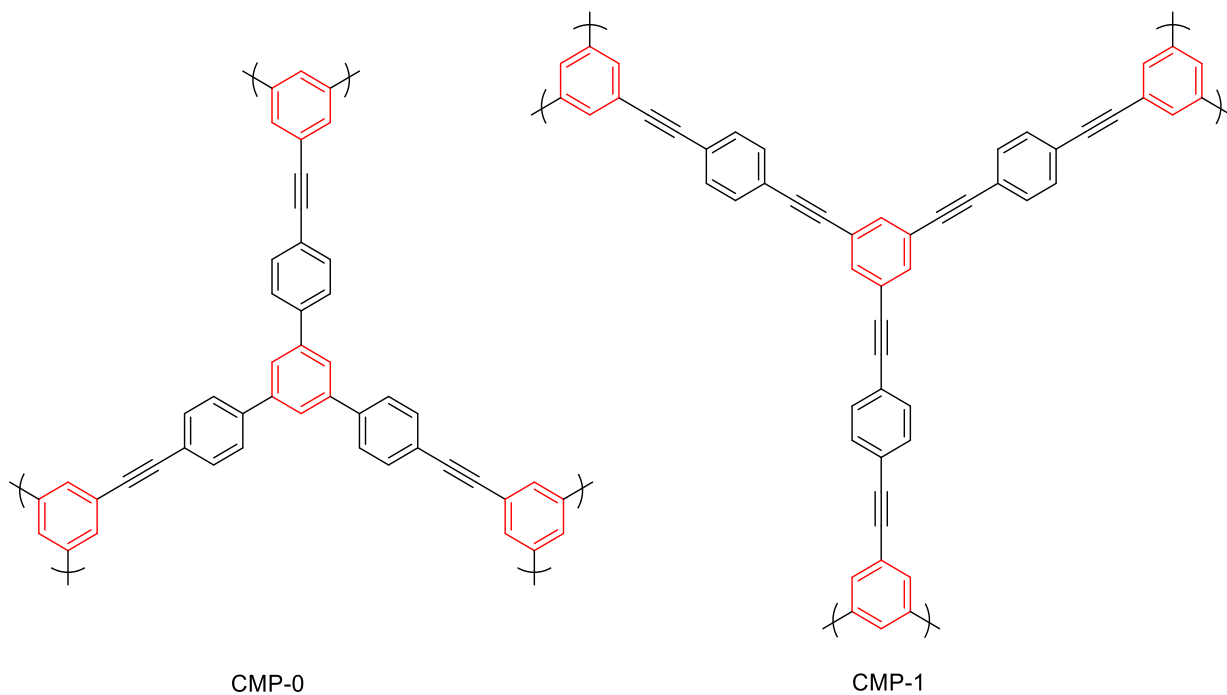


Figure 47 : Exemples de réseaux CMPs produits par réaction de réticulation de type Sonogashira-Hagihara ¹³⁶

- Les réseaux poreux aromatiques ou « Porous Aromatic Frameworks » (PAFs) ont été développés ces dernières années par Qiu *et al.* Ils sont synthétisés par la réaction de réticulation de dérivés de tétrakis(4-bromophényl)méthane (Schéma 2) ^{137,138}.

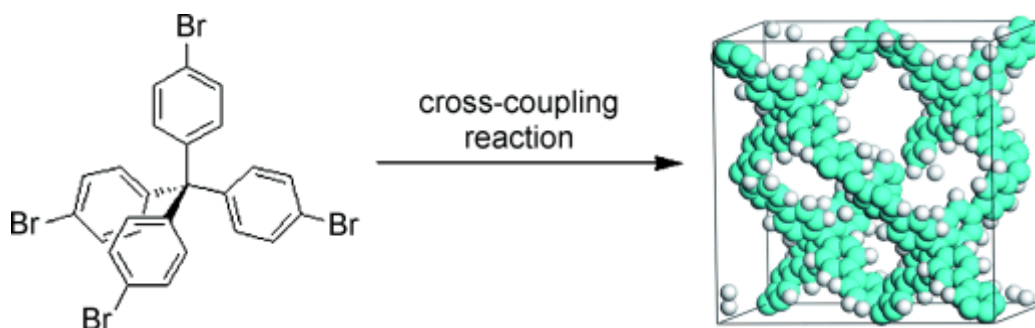


Schéma 2 : Exemple de formation d'un PAFs ¹³⁷

- Les réseaux organiques covalents ou « Covalent Organic Frameworks » (COFs) sont des analogues de zéolites composés d'éléments non métalliques. ¹³⁹ Le premier COF a été synthétisé par autocondensation de l'acide 1,4-benzènediboronique (BDDBA) et forme un matériau hexagonal lié par des cycles boroxines en couches décalées (Figure 48).

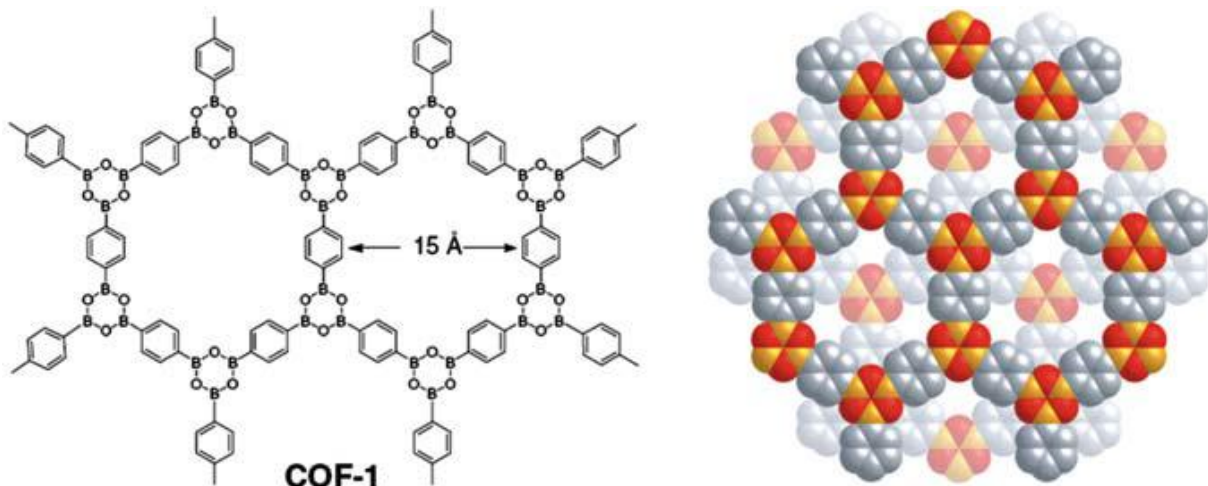


Figure 48 : Structure cristalline 2D du réseau microporeux polyboroxine COF-1¹⁴⁰

- Les réseaux covalents basés sur la formation de triazine ou « Covalent Triazine-Based Frameworks »(CTFs) sont des polymères cristallins. Ils sont formés par la cyclotrimérisation de monomères cyaniques et génèrent des polytriazines¹⁴¹. La structure du polytriazine CTF-1 est donnée dans la Figure 49 suivante.

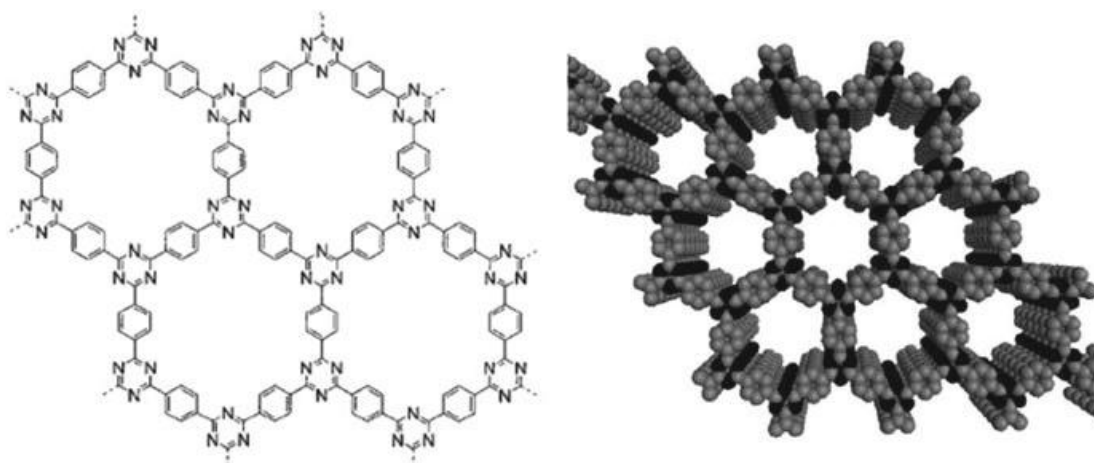


Figure 49 : Structure proposée du CTF-1 synthétisé par voie ionothermale¹⁴¹

Toutes ces appellations différentes ne constituent pas une classification pour les polymères poreux car la plupart de ces composés, notamment ceux dit à réseaux, peuvent se ranger dans la catégorie des polymères hyperbranchés.

Le domaine des polymères permet la fabrication de composés poreux. Pour créer la porosité d'un polymère, la création d'un réseau polymérique est primordiale. Ceci est rendu possible grâce à la réticulation du polymère. Des polymères branchés parfaits ont été créés à la fin des années 1970, les dendrimères. Ces derniers possèdent une architecture unique leur permettant d'emprisonner de petites molécules au sein de leur structure.

3.2.2 Les dendrimères

Un dendrimère est une macromolécule. Son nom vient du grec *dendron* qui signifie *arbre* du fait de la forme générale de ce dernier et *meros* qui veut dire partie (Figure 50). Il est constitué d'unités

répétitives liées autour d'un cœur central selon un processus arborescent.¹⁴² Contrairement aux polymères linéaires, les dendrimères sont des macromolécules hautement branchées, de taille et de forme tridimensionnelle modulables. Malgré des masses moléculaires pouvant être très grandes, les dendrimères conservent une architecture contrôlée par le biais de leurs synthèses. Ils sont considérés comme des molécules polyfonctionnelles monodisperses.¹⁴³

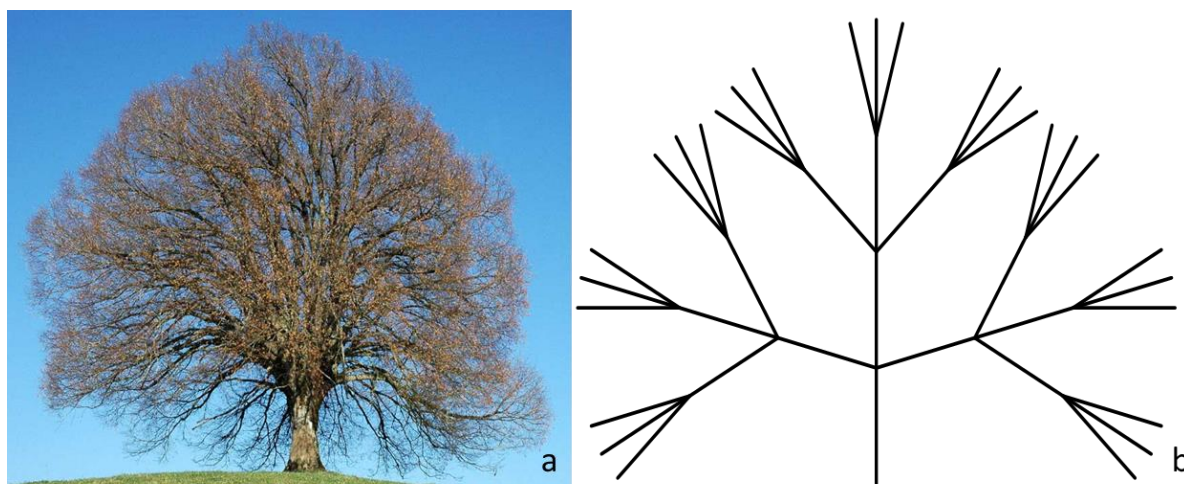


Figure 50 : Parallèle entre un arbre à gauche et un dendrimère à droite

Structurellement, les dendrimères sont constitués de trois parties : le cœur, l'intérieur et la périphérie¹⁴⁴ (Figure 51). Ils présentent le plus souvent une forme globulaire ou pseudo-globulaire. La partie interne du dendrimère, comprise entre le cœur et la périphérie, est généralement constituée de couches d'unités répétitives, le nombre de ces dernières donnant la génération du dendrimère. Le nombre de groupements terminaux augmente de façon exponentielle avec la génération. Ces derniers constituent l'interface primaire entre le dendrimère et son environnement.

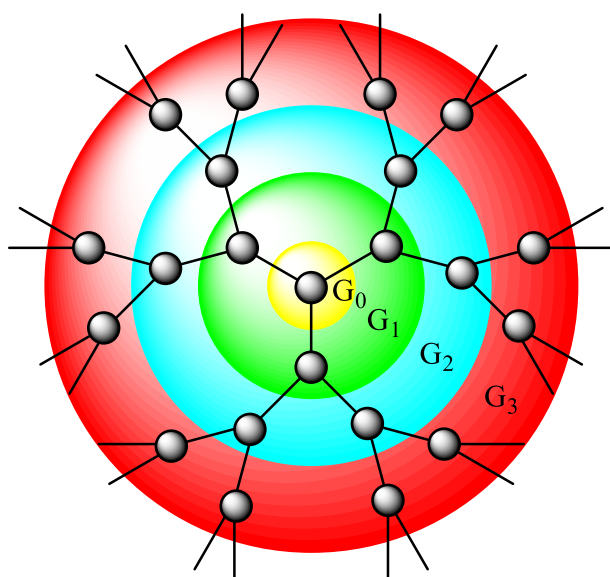


Figure 51 : Structure générale d'un dendrimère

Les dendrimères sont souvent comparés aux polymères. Cependant, ils diffèrent de ces derniers sur plusieurs points. À la différence des polymères, un dendrimère peut être isolé en tant que composé monodisperse résultant principalement de sa synthèse itérative (qui diminue le nombre de

sous-produits) et de la possibilité de les purifier. De plus, contrairement à la croissance des polymères linéaires, celle des dendrimères est limitée du fait de l'encombrement stérique. À partir d'une certaine génération la gêne stérique empêche la croissance régulière du dendrimère. Ce phénomène est aussi appelée empilement dense de De Gennes.¹⁴⁵ À partir de ce point, la synthèse de nouvelles générations conduit à des dendrimères irréguliers comportant des défauts structuraux. Un certain nombre de propriétés vont être liées à la structure des dendrimères (nombre et nature des fonctions internes ou périphériques, cavités internes de taille modulable, topologie globulaire, ...).

En 1978, Vögtle *et al.* sont les premiers à décrire les dendrimères.¹⁴⁶ Puis, en 1981, Denkwalter *et al.* ont breveté la synthèse des composés macromoléculaires constitués de couches successives d'unités L-lysine¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. C'est finalement en 1986 que les premières structures dendritiques ont été réellement soigneusement étudiées par Tomalia *et al.*¹⁵⁰ à travers les dendrimères PAMAM (Poly(amidoamine)) et par Newkome *et al.*¹⁵¹ avec les systèmes « arborols ». Les progrès des connaissances des dendrimères sont relativement lents au début, car limités par les moyens analytiques de l'époque. Mais, à partir des années 90, le domaine des dendrimères connaît une véritable expansion¹⁵². De nouveaux dendrimères sont synthétisés durant les années 90, tels que les polyéthers développés par Fréchet *et al.*¹⁵³ ou encore les poly(propylèneimine) décrits simultanément par Meijer *et al.*¹⁵⁴ et Mülhaupt *et al.*¹⁵⁵. Aujourd'hui, la chimie des dendrimères est une discipline en pleine expansion. Les dendrimères peuvent posséder des hétéroatomes (le silicium, le phosphore¹⁵⁶, ...) mais peuvent également contenir des fonctions inorganiques, organométalliques. En conséquence, le domaine d'applications des dendrimères est très vaste et touche, entre autres, le domaine de la science des matériaux¹⁵⁷, de la catalyse¹⁵⁸, de la pharmacologie¹⁵⁹...

Deux stratégies principales peuvent être utilisées pour former des dendrimères, basées, l'une, sur la méthode divergente et, l'autre, sur la méthode convergente. L'approche divergente est caractérisée par une croissance à partir du cœur du dendrimère vers sa périphérie par succession d'étapes d'activation et de couplage conduisant à un dendrimère de génération G_n (Schéma 3). Le monomère multi-fonctionnalisé constituant les unités répétitives est protégé afin de prévenir une polymérisation hyperbranchée incontrôlable lors de la réaction de couplage. Une fois la première réaction de couplage réalisée, les fonctions terminales doivent être activées (départ de groupements protecteurs) afin de pouvoir greffer une nouvelle couche de monomères et d'atteindre le dendrimère de génération G_{n+1} . A la fin de la réaction il est possible de fonctionnaliser la surface du dendrimère par une dernière réaction de couplage.

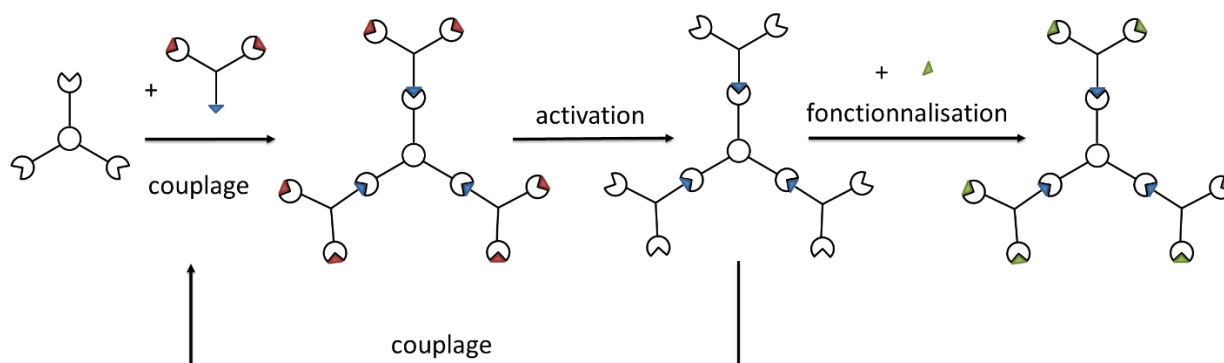


Schéma 3 : Exemple de synthèse divergente

Cette synthèse nécessite à chaque étape un excès de monomères afin de garantir la formation du dendrimère sans défaut de structure. De plus, chaque étape (activation) doit être optimisée afin de

garder un bon rendement. En effet, si la réaction de déprotection sur une fonction a un rendement de 90 %, la déprotection d'un dendrimère possédant six fonctions (ce qui est faible) sera de 54 % ($= 0,9^6$). Lors de cette synthèse, le nombre de réactions de couplage augmente exponentiellement à chaque génération. De ce fait, le risque de réaliser une réaction incomplète augmente également. Cela peut poser un problème lors de la purification, non pas pour l'élimination du monomère (déjà présent en excès et de masse très différente par rapport à celle du dendrimère) mais pour l'élimination des dendrimères défectueux (non entièrement couplés). En effet, ces derniers diffèrent peu du dendrimère d'un point de vue chimique et massique. Cependant, cette méthode reste l'approche la plus répandue pour synthétiser des dendrimères au niveau industriel.¹⁵⁹

Au début des années 90 Hawker et Fréchet^{160,161} ont développé une deuxième stratégie dite « synthèse convergente » (Schéma 4). Contrairement à la méthode divergente, la synthèse convergente s'effectue de la périphérie vers le cœur du dendrimère et repose sur la synthèse préalable du secteur périphérique. Le couplage de monomère sur une espèce polyfonctionnelle conduit à la formation de dendron. Comme pour la synthèse convergente, ce dernier peut ensuite subir une étape de déprotection afin d'obtenir un dendron de génération plus élevée. Le dendron doit être protégé par deux groupements orthogonaux (i.e. pouvant être enlevés sélectivement) pour éviter des réactions de couplages parasites lors de sa formation. Une fois obtenu, le dendron avec un seul point focal fonctionnel est activé puis couplé sur un cœur polyfonctionnalisé pour former le dendrimère.

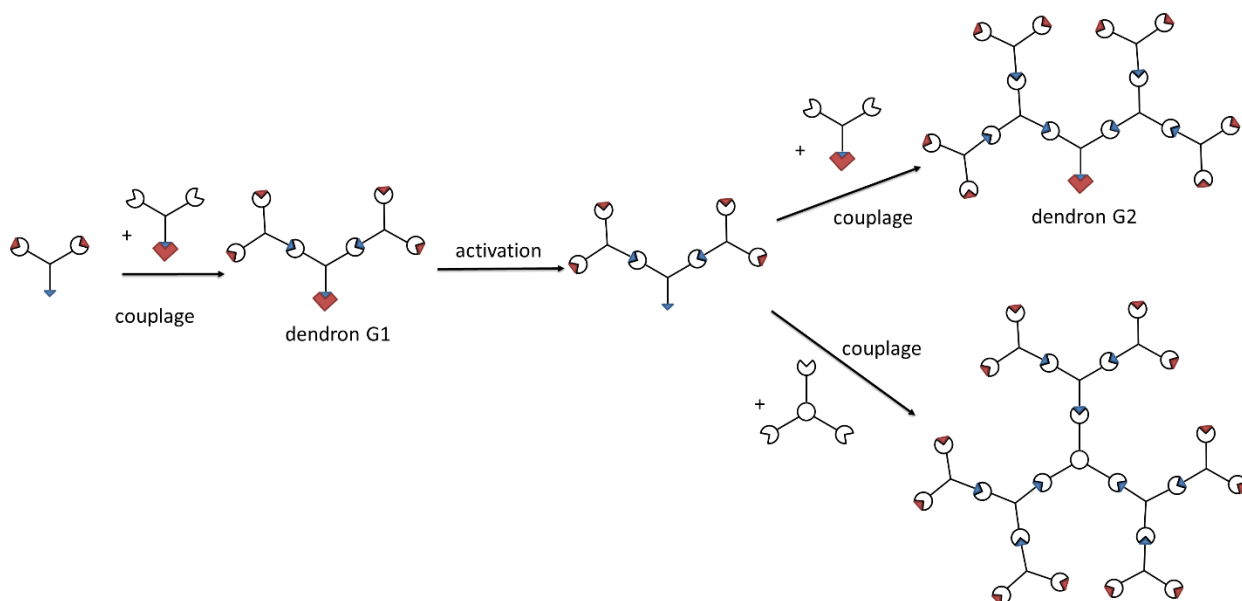


Schéma 4 : Exemple de synthèse convergente

La méthode de synthèse convergente limite le nombre de réactions de couplage et de déprotection et permet d'éviter un large excès de monomères. Elle facilite également l'élimination des produits secondaires par l'utilisation de la chromatographie d'exclusion stérique. Il peut toutefois apparaître des phénomènes de gêne stérique pouvant conduire à des défauts structuraux pour des générations hautes. Un excès de réactif est alors nécessaire pour assurer un couplage complet. Ce type de synthèse est souvent limité à la construction de dendrimères de petite taille. En effet, le couplage de dendrons nanométriques sur un cœur de dimension moléculaire cause des problèmes d'encombrement stérique.¹⁶² Cette méthode souffre de faibles rendements pour la synthèse de dendrimères à génération élevée.

Les dendrimères peuvent être fonctionnalisés tout au long de la synthèse, soit par encapsulation dans les cavités internes du dendrimère, soit de façon covalente aux branches terminales ou internes du dendrimère. La structure unique des dendrimères est à l'origine de leur utilisation dans de multiples domaines tels que la chimie, la physique et la biologie (Figure 52).¹⁶³

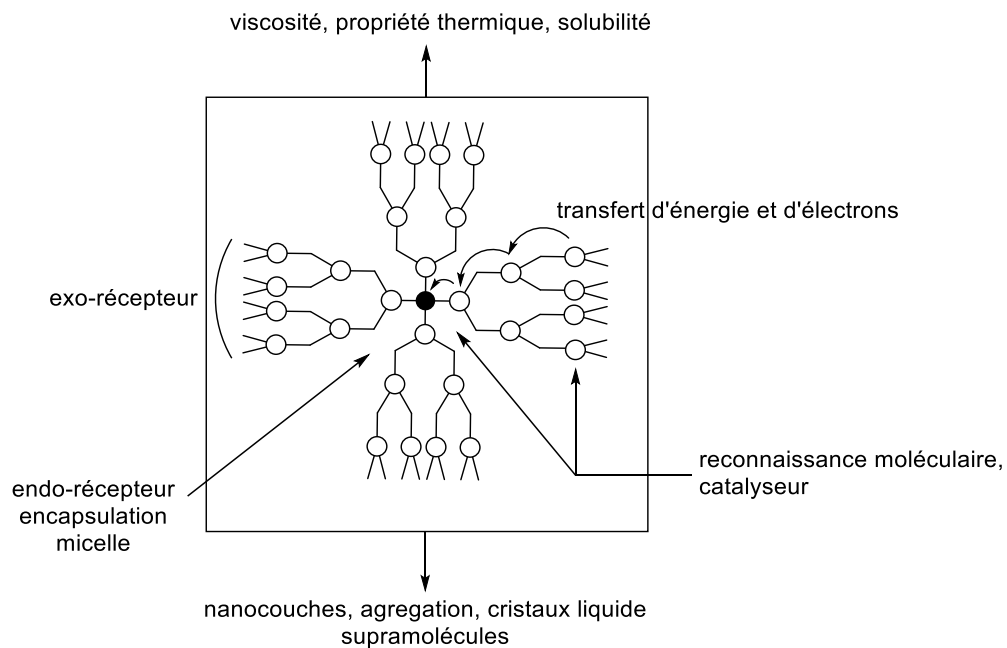


Figure 52 : Représentation des propriétés des dendrimères en fonction de leurs structures ¹⁶⁴

Cette structure comprend dans sa partie interne des microenvironnements ou cavités comparables à ceux que l'on rencontre sur des sites actifs d'enzymes. Ces cavités sont modulables en taille et en volume et peuvent accueillir des molécules de diverses tailles. Ce phénomène est appelé « encapsulation ». L'encapsulation de molécules actives (ex : médicament) permet de préserver leurs structures chimiques ainsi que leurs propriétés mais aussi de les transporter au travers de milieux dans lesquels le médicament non encapsulé serait dégradé (Figure 53).

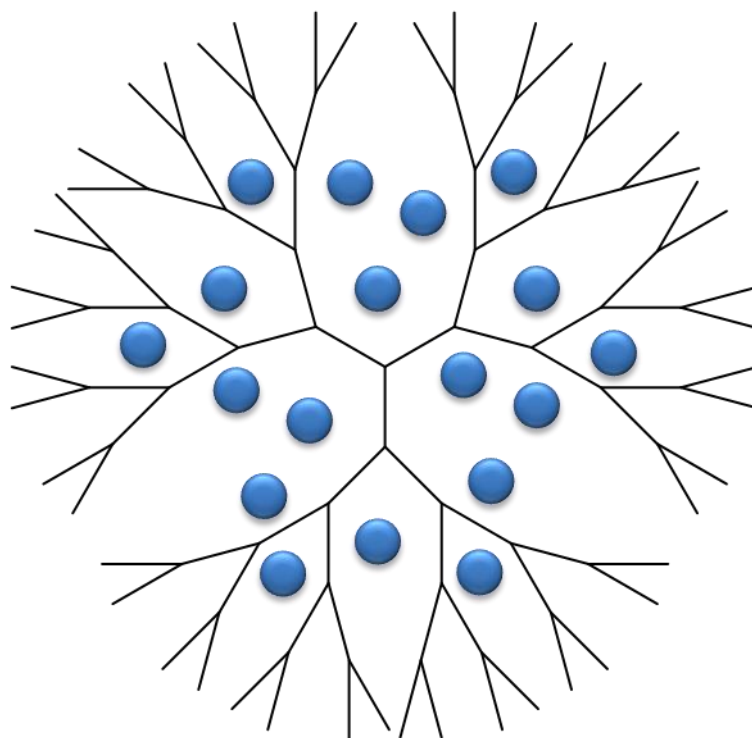


Figure 53 : Capture de petites molécules dans la structure d'un dendrimère

L'encapsulation de molécules dans les cavités fait intervenir des interactions supramoléculaires de nature et de force différentes (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes, interactions π - π , interactions dipôle-dipôle, ...). Au milieu des années 90 cette stratégie d'encapsulation a été largement utilisée et développée, notamment par Meijer *et al.*¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ avec le concept de "boîte dendritique". Cette boîte a été conçue à partir d'un dendrimère polypropylenimine (PPI). Certains dendrimères ont également été utilisés pour la capture de gaz tels que le CO₂ ou le xénon.

La rétention de composés dans les cavités internes des dendrimères est possible. Cependant, afin d'améliorer l'encapsulation et celle du radon, d'autres types de composés sont envisageables, par exemple en associant la structure des dendrimères aux squelettes de polymères à travers la formation de polymères dendritiques.

3.2.3 Les polymères dendritiques

La plupart des dendrimères connus aujourd'hui ont des cœurs avec peu de groupes fonctionnels (typiquement 3 à 6) correspondant au nombre de dendrons qui leur sont attachés.¹⁶⁸ En 1987, Tomalia *et al.* ont décrit un dendrimère à cœur polymérique.^{169,170}

Il existe deux principales voies pour synthétiser un polymère dendritique (Schéma 5)^{171,172}. Dans la première, un groupe de dendrons est directement attaché sur un cœur polymérique. La seconde consiste à fonctionnaliser le dendron ou dendrimère avec une fonction polymérisable constituant un macromonomère.

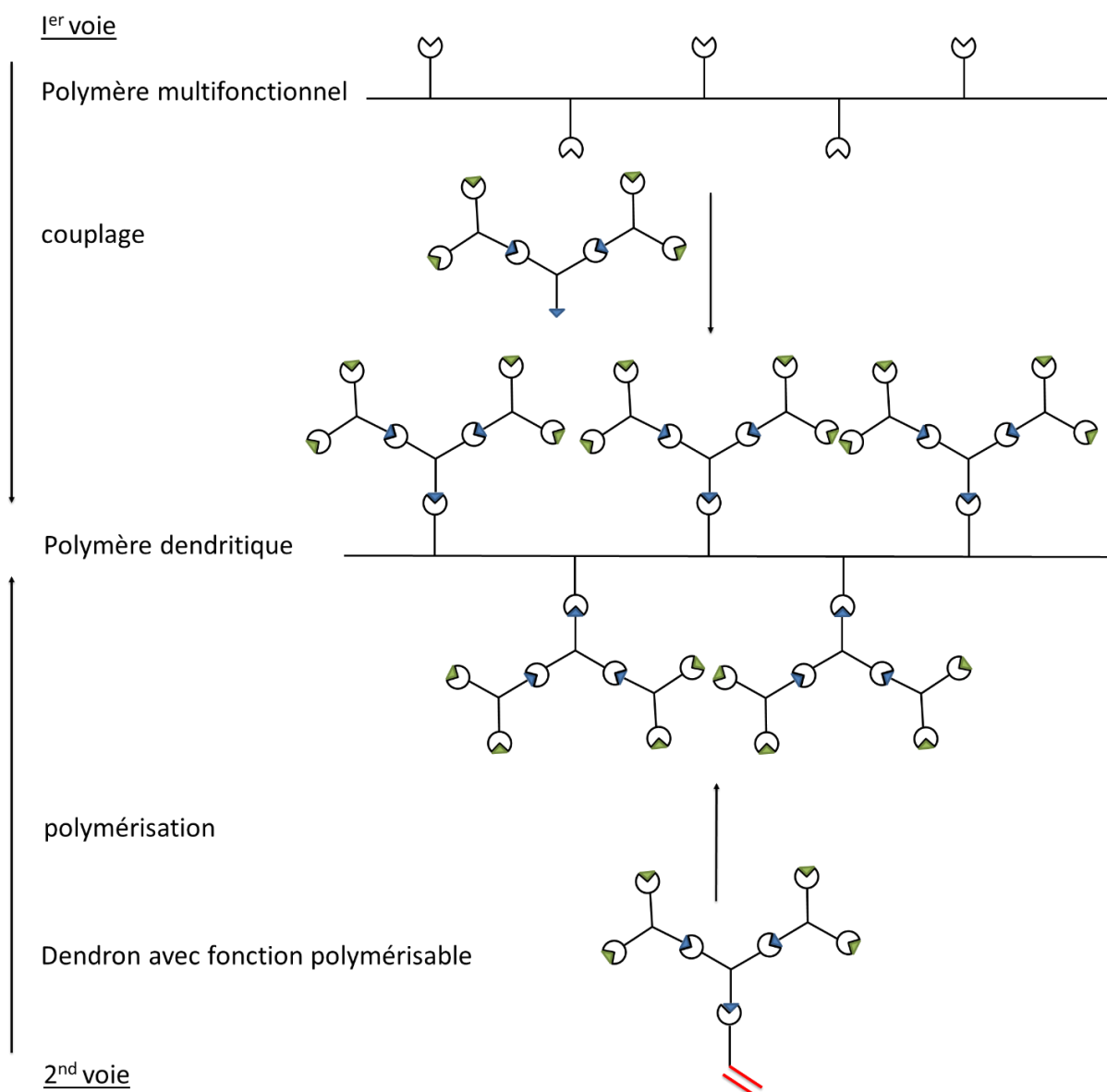


Schéma 5 : Principales voies de synthèse des polymères dendritiques

Le majeur problème de la première voie de synthèse est de coupler la totalité du cœur polymérique avec les dendrons. Même si la réaction de couplage est très efficace, elle nécessite un large excès de dendrons afin d'obtenir une réaction complète. Cet excès peut également gêner la purification du polymère dendritique. De plus, si des dendrons de haute génération sont utilisés, la gêne stérique aura pour effet, d'une part, de perturber le couplage des dendrons voisins, d'autre part, d'empêcher son couplage selon la propre conformation du dendron. Ces facteurs tendent tous à diminuer le taux de dendrons couplés sur le polymère, voire, à empêcher complètement le couplage.

Cette technique est utilisée par Tomalia *et al.* en 1987.¹⁶⁹ Le cœur polymérique est composé de poly(éthylèneimine) (PEI) avec un degré de polymérisation compris entre 100 et 500. À chacun de ces groupes est ajouté, par addition de Michael, un ester acrylique. Ce polymère, décoré avec des esters est ensuite mis à réagir avec un large excès d'éthylène diamine afin de convertir les amines en amide aminoéthylène. Les amines primaires introduites constituent les points d'attache à partir desquels la génération suivante va pouvoir se former (Schéma 6).

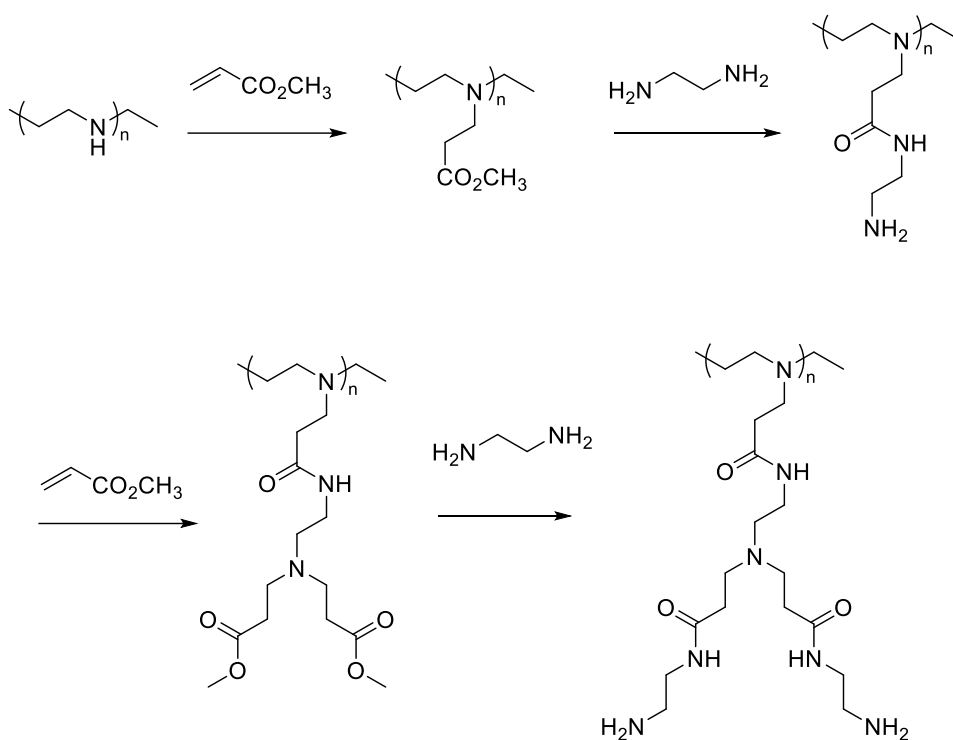


Schéma 6 : Synthèse du polymère dendritique décrit par Tomalia et al.

Les problèmes associés à la deuxième voie de synthèse sont aussi dus à la gêne stérique. Ici, le point critique est l'encombrement du macromonomère et du bout de chaîne du polymère. En effet, lors de la polymérisation, si la gêne stérique n'est pas trop importante, le monomère s'attache à la fin de la chaîne en croissance. Dans le cas contraire, la vitesse de réaction de la polymérisation est ralentie, voire nulle, rendant la réaction impossible. Selon le type de polymérisation, cela conduira à la terminaison de la chaîne en croissance ou à des réactions parasites telles que l'auto-initiation des polymérisations radicalaires. Cette technique a été utilisée plus récemment : la Figure 54 donne quelques exemples de macromonomères présents dans la littérature. Les monomères **1**¹⁷³ et **2**¹⁷⁴ ont été polymérisés par polymérisation radicalaire et le monomère **3**¹⁷⁵ par ROMP. Ces deux voies de synthèse sont utilisées dans notre étude.

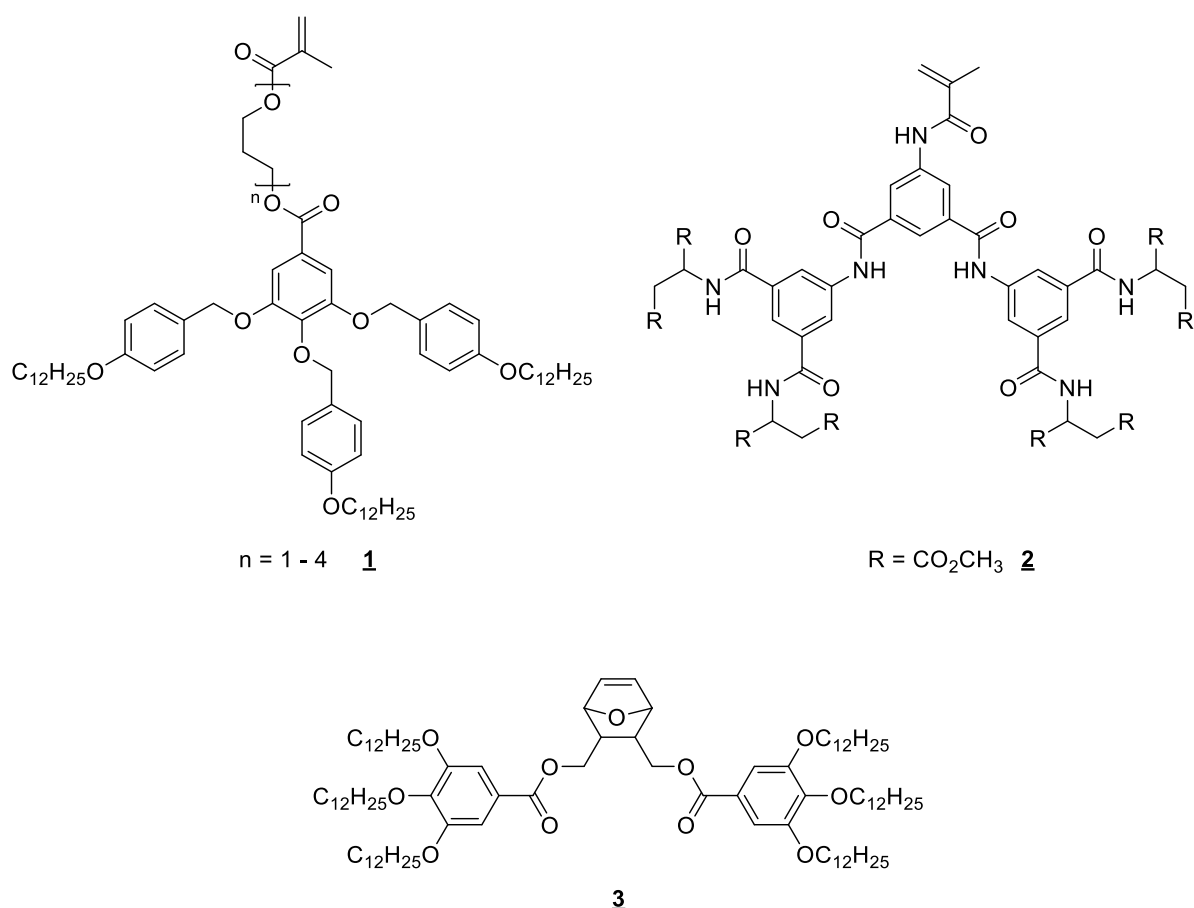


Figure 54 : Exemples de macromonomères présents dans la littérature

En résumé, la première voie de synthèse conduit à des polymères dendritiques incomplets et, la deuxième, à des polymères dendritique de faible masse moléculaire. D'autres problèmes indépendants de la méthode sont possibles. En effet, l'analyse de ces composés peut être compliquée du fait que les polymères dendritiques peuvent avoir des motifs possédant un haut poids moléculaire (1000 à 2000 g/mol). Ces hautes masses peuvent rendre les caractérisations malaisées car la différence entre le nombre d'atomes du squelette et ceux du dendron est si grande qu'il est difficile d'analyser le spectre RMN. Par exemple, il est difficile, voire impossible, de déterminer le degré de couplage car l'intensité des signaux correspondant aux points d'attache du polymère est infime par rapport à celle des signaux du dendron. Un autre obstacle peut survenir dans la détermination de la masse molaire du dendrimère. Lorsqu'on utilise la GPC (gel permeation chromatography), méthode facile et rapide pour estimer la masse moléculaire d'un polymère¹²⁶, l'estimation obtenue est valable uniquement quand le volume hydrodynamique du polymère analysé et celui du polymère utilisé pour la calibration (généralement le polystyrène) sont similaires. Le volume hydrodynamique d'un polymère dendritique variant cependant fortement du polystyrène, les résultats donnés par la GPC doivent donc être considérés avec précaution.

Les propriétés de tels polymères dépendent de l'interaction intramoléculaire entre les différents dendrons d'une même molécule, de celle entre les dendrons et le squelette du polymère et aussi de l'interaction intermoléculaire. En s'appuyant sur les squelettes des polymères à réseaux et la préorganisation des dendrimères, il est possible de fabriquer une nouvelle classe de matériaux poreux qui n'a pas encore été étudiée à ce jour. La Figure 55 représente de façon simple ces matériaux : des dendrimères sont reliés entre eux par des liaisons polymériques intermoléculaires (en vert) formant

un réseau. Par exemple, ceci peut être produit par une réticulation covalente ou par des interactions supramoléculaires suffisamment fortes.

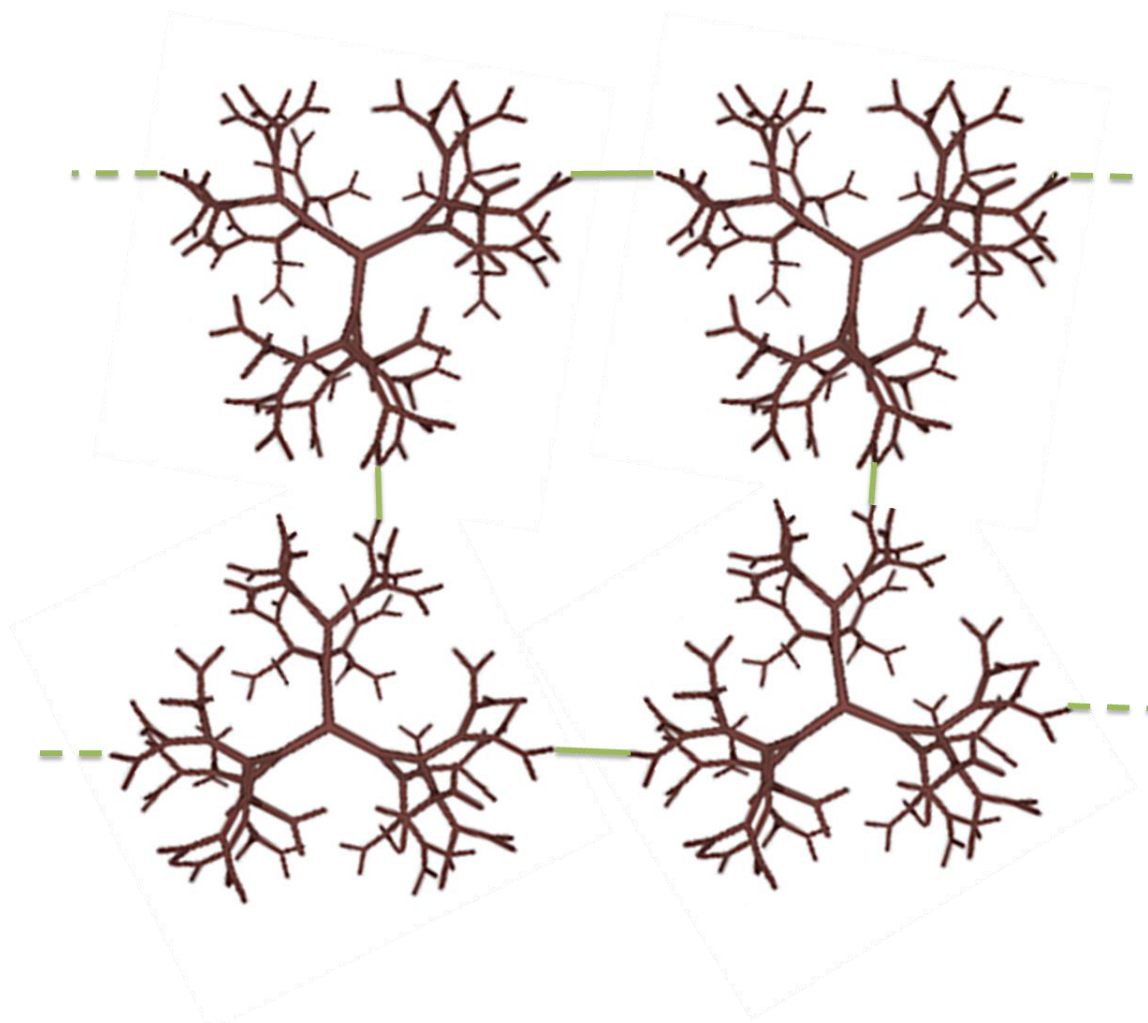


Figure 55 : Illustration de polymères dendritiques réticulés

La formation de polymères dendritiques permet d'allier la structure unique des dendrimères aux propriétés des polymères. La deuxième voie de synthèse, c'est-à-dire celle utilisant des macromonomères, est choisie pour obtenir des polymères dendritiques sans défaut structurel. Par souci de simplicité, la synthèse effectuée pour explorer le concept est restreinte à des dendrimères de génération 0. Par la suite, la complexité pourra augmenter petit à petit si les résultats obtenus sont prometteurs. L'utilisation de dendrimères de génération 0 permet de réduire les problèmes de réactivité causés par l'encombrement stérique des macromonomères.

Pour synthétiser ces derniers, il convient de choisir un type de dendrimère susceptible d'interagir avec le radon. Ce choix fait l'objet d'un développement dans la partie suivante.

3.3 Type de molécules envisagé pour la synthèse de polymères dendritiques

Deux types de composés ont été choisis pour la synthèse de polymères dendritiques. Les composés polyaromatiques persulfurés et les composés polyaromatiques totalement carbonés de

type poly(phénylène). Les composés polyaromatiques ont été choisis pour leur ressemblance électronique avec le graphite. Un composé polyaromatique aura donc des chances d'adsorber le radon.

L'hypothèse d'une interaction favorable du radon avec un noyau benzénique persulfuré est basée sur la polarisabilité électronique du gaz et du récepteur lui-même, c'est-à-dire à partir d'une densité importante de noyaux benzéniques en proximité et couplés à des atomes polarisables du soufre, dans des architectures multivalentes. Afin de confirmer cette hypothèse, un calcul théorique a été réalisé pour déterminer l'interaction du radon avec le benzène. Ce calcul utilise une méthode DFT double hybride avec dispersion empirique et une base adaptée au radon (Méthode : B2PLYPD3/Def2-TZVPP). Cette étude a mis en évidence que l'énergie d'interaction radon/benzène persulfuré (- 4,54 kcal/mol) était plus forte que l'énergie d'interaction radon/benzène (- 2,05 kcal/mol).

Les dendrimères polyaromatiques soufrés constitueront le cœur de ce travail car les composés soufrés semblent interagir plus fortement avec le radon. Les dendrimères totalement carbonés de type poly(phénylène) seront également étudiés, mais dans une moindre mesure, dans le seul but de constituer une référence. Ainsi, il sera possible de constater avec des molécules ayant une topologie étoilée similaire (hexabranchée), si l'ajout de soufre dans le polymère contribue réellement à l'adsorption du radon.

Dans cette partie, l'historique de ces composés, leurs principales voies de synthèse, ainsi que leurs diverses applications, seront évoqués.

3.3.1 Composés Polyaromatiques soufrés

Historique

En 1956, Rocklin décrit les premières synthèses de dérivés benzéniques polysulfurés issus de la réaction entre l'hexachlorobenzène et des sels de thiolates sans pour autant mentionner la formation de produits persubstitués.¹⁷⁶ D'autres études entre des dérivés perhalogénés et des thiolates ont été réalisées en utilisant divers solvants tels que l'éthanol¹⁷⁷ ou un mélange d'éthylène glycol et de pyridine.¹⁷⁸ Ces dernières n'aboutissent qu'à des produits de di- et de tétra-substitution. La première synthèse de l'hexakis(phénylthio)benzène **6** fut réalisée en 1957 par Adams *et al.* en faisant réagir l'hexachlorobenzène **4** avec le phénylthiocuprate **5** dans un mélange quinoline/pyridine à une température supérieure à 200 °C (Schéma 7).¹⁷⁹

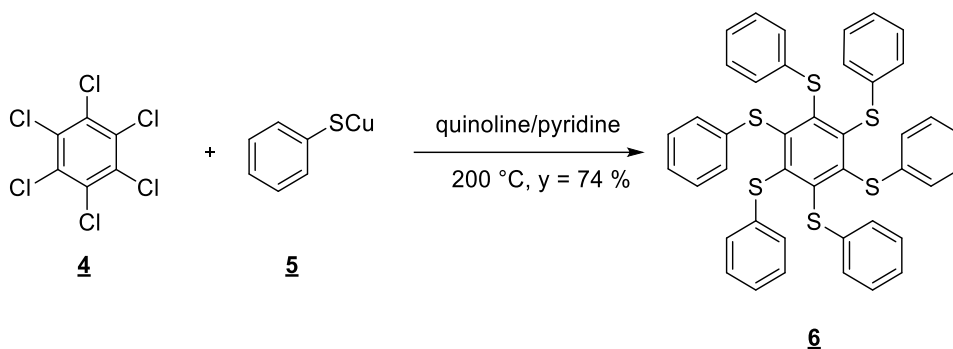


Schéma 7 : Première synthèse de l'hexakis(phénylthio)benzène

Beck *et al.*¹⁸⁰, Peach *et al.*¹⁸¹ et Tiecco *et al.*¹⁸² ont étudié l'importance du solvant sur l'efficacité de telles réactions. Dans ces travaux, l'utilisation de solvants polaires aprotiques tels que le N,N-diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) ou le 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI) permet d'augmenter l'efficacité globale des réactions, de réduire les temps de réaction, la température, les produits de substitution incomplets, et d'augmenter le rendement du produit persubstitué. Le HMPA a longtemps été un solvant de choix pour ces réactions¹⁸³. En 1982 MacNicol *et al.* ont décrit la synthèse de l'hexakis(β -naphthylthio)benzène ainsi que d'autres dérivés en utilisant comme solvant le DMI qui est devenu le nouveau solvant de prédilection car moins toxique que l'HMPA.¹⁸⁴

Deux voies de synthèse sont principalement utilisées pour la formation de composés aromatiques soufrés¹⁸⁵. La première méthode consiste à réaliser une substitution nucléophile aromatique sur des dérivés aromatiques perhalogénés par des sels de thiolates (Schéma 8).

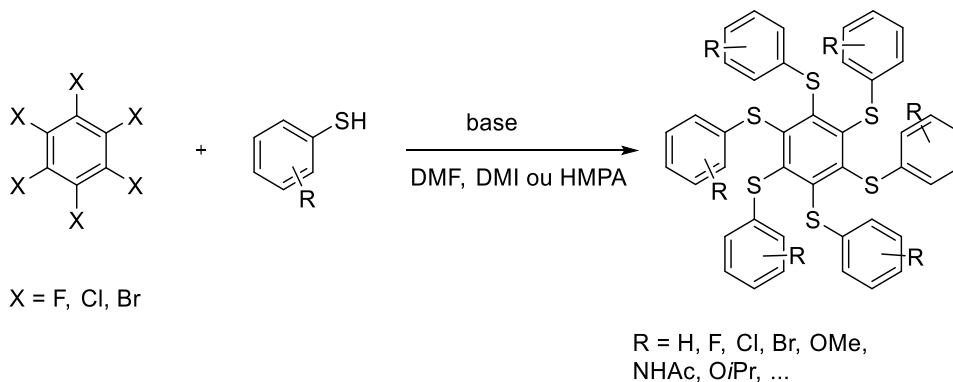


Schéma 8 : Synthèse de molécules persulfurées par substitution aromatique nucléophile

Cette voie de synthèse est celle qui sera utilisée dans ce travail. Elle permet de varier les groupes fonctionnels et donne, en une seule étape, le produit persulfuré. L'hydrure de sodium (NaH), le carbonate de césium (Cs₂CO₃) ou le carbonate de potassium (K₂CO₃) anhydres sont principalement utilisés dans cette réaction. Le NaH permet d'obtenir un temps de réaction plus court sans avoir besoin de chauffer la réaction car le thiolate est formé complètement et irréversiblement. Sa manipulation nécessite cependant de plus grandes précautions qu'avec les carbonates. Avec ces derniers, il est néanmoins préférable de chauffer le milieu réactionnel à environ 30 - 80 °C car le thiol n'est pas entièrement déprotoné.

L'autre voie de synthèse consiste à réduire l'hexakis(iso-propylthio)benzène ou l'hexakis(benzylthio)benzène par du sodium métallique dans l'ammoniac ou le HMPA, puis à l'alkyler (Schéma 9).

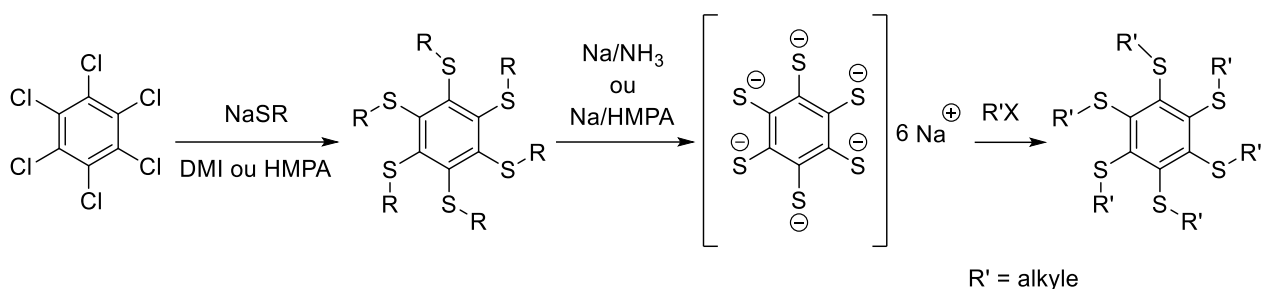


Schéma 9 : Synthèse de molécules persulfurées par réduction puis alkylation

Cette méthode plus générale peut être utilisée lorsque le thiolate est peu nucléophile. Cette réaction réclame des conditions strictes sans oxygène afin d'empêcher l'oxydation spontanée des intermédiaires anioniques. Elle est donc d'une mise en œuvre plus difficile que la méthode précédente. La substitution nucléophile aromatique demeure la méthode la plus répandue ; elle permet de faire varier les cœurs et de moduler les propriétés physico-chimiques des produits obtenus ¹⁸⁵.

Mécanisme

L'étude du mécanisme de la réaction de persulfuration par substitution nucléophile est peu décrite dans la littérature. Divers articles suggèrent cependant un ordre spécifique de la réactivité et de la régiosélectivité. Les produits majoritaires isolés, dans ce genre de réactions, sont principalement les composés di-, tétra et hexa-substitués. La formation de produits substitués en para deux à deux serait donc favorisée par la substitution. Gingras *et al.* ont proposé un mécanisme faisant intervenir un complexe de type Meisenheimer, stabilisé par les substituants thioéthers situés en para et en ortho (Schéma 10).

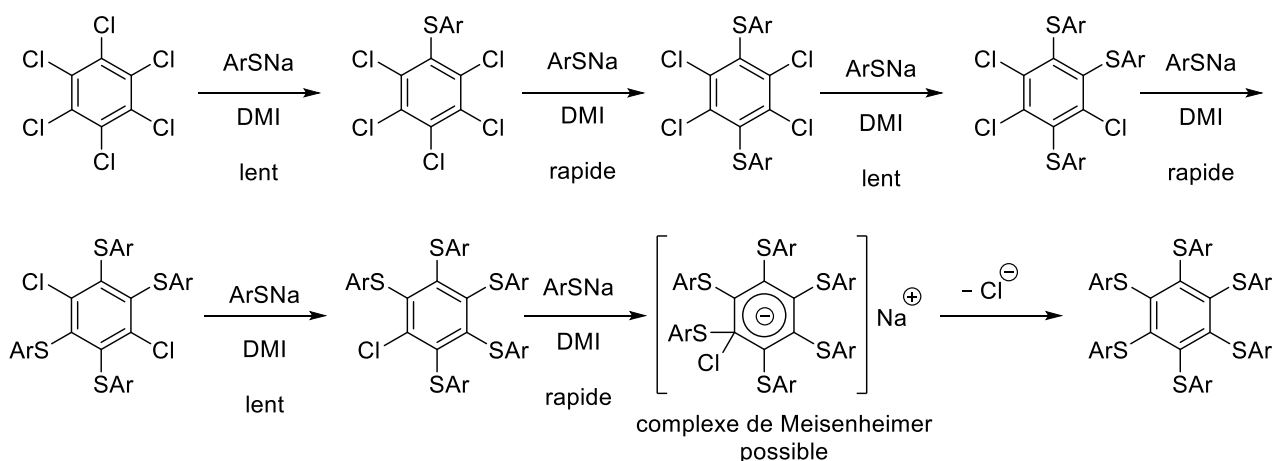


Schéma 10 : Mécanisme possible de la persulfuration par substitution nucléophile aromatique

Application

Dès 1998, des astérisques moléculaires à cœur aromatique de type benzène ou coronène possédant des bras *p*-phénylène sulfide (PPS) ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques et photochimiques ont été analysées ^{186,187}. En les rendant solubles dans l'eau, leurs propriétés ont pu être étudiées en tant que colloïdes ¹⁸⁸. Ils ont aussi été analysés en tant que membranes polymériques pour des électrodes sélectives d'ions ¹⁸⁹.

Des structures polymériques linéaires de coordination de l'hexakis(méthylthio)benzène avec le cuivre et l'argent ont aussi été obtenues^{190,191}. De nombreuses autres applications ont été mises au point grâce à des composés polysoufrés issus de divers domaines tels que les cryptands, les cristaux liquides et les matériaux semi-conducteurs organiques. Des études ont débouché sur des applications industrielles grâce à l'utilisation de lubrifiants ou d'antioxydants. Ces applications ont été revues par Gingras *et al.* en 2006¹⁸⁵. Quelques exemples de polymères basés sur des composés persulfurés, généralement préparés par photopolymérisation à partir du monomère approprié¹⁹²⁻¹⁹⁴, et dont le cœur était le benzène, la pyrazine, le thiophène ou encore le furane, sont présentés dans la littérature (Figure 56).

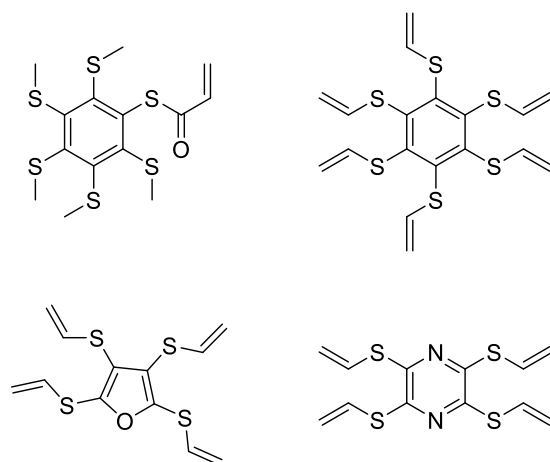


Figure 56 : Monomères persulfurés existants dans la littérature

Dans notre cas, la synthèse de monomères d'astérisques polyaromatiques soufrés à cœur benzénique constitue la principale partie du travail. Ces molécules sont des accepteurs d'électrons malgré leur densité électronique élevée et possèdent généralement des colorations intenses lorsqu'elles sont persulfurées. De plus, les études par diffraction des rayons-X montrent la plupart du temps une préférence conformationnelle avec des groupes thiophényles en alternance de part et d'autre du plan du noyau benzénique central (Figure 57), ce qui ressemble à un double tripode pré-organisé.

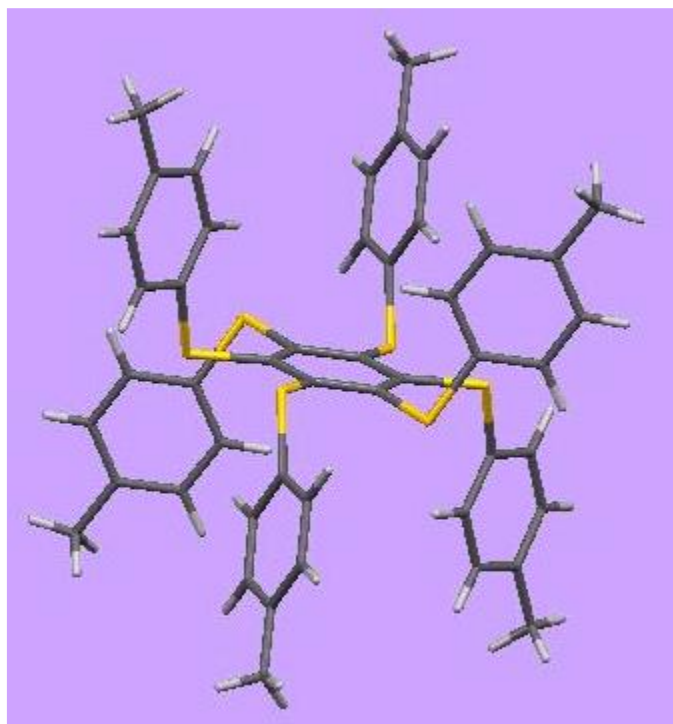
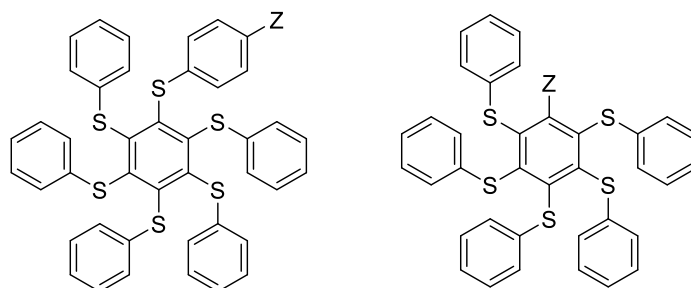


Figure 57 : Structure RX de l'hexakis((4-méthylphényl)thio)benzène ¹⁹⁵

Cette conformation aidera à former des cages pour le radon. La Figure 58 suivante montre des exemples de molécules envisagées. Le CINA-M possède par ailleurs une grande expertise pour la synthèse et l'analyse de ce type d'astérisques polyaromatiques soufrés. L'utilisation d'autres cœurs aromatiques permettra, par la suite, de concevoir des récepteurs de formes, de taille et de densité électronique différentes, afin d'optimiser la capture du radon.



Z = fonction polymérisable

Figure 58 : Macromonomères envisagés

Afin de contrôler et d'analyser l'apport du soufre pour l'adsorption du radon, d'autres molécules exemptes de soufre doivent être étudiées comme référence, par exemple, les poly(phénylène)s, qui sont décrits dans la partie suivante.

3.3.2 Composés polyaromatiques hydrocarbonés (polyphénylènes)

La première synthèse de dendrimères entièrement phényliques fut présentée en 1990 par Miller *et al.*¹⁹⁶ Dans cette synthèse convergente, des acides boroniques phényliques sont couplés sur des bromures phényliques par la réaction de Suzuki et forment les dendrimères polyphényliques de première et deuxième génération avec un cœur trivalent (Schéma 11).

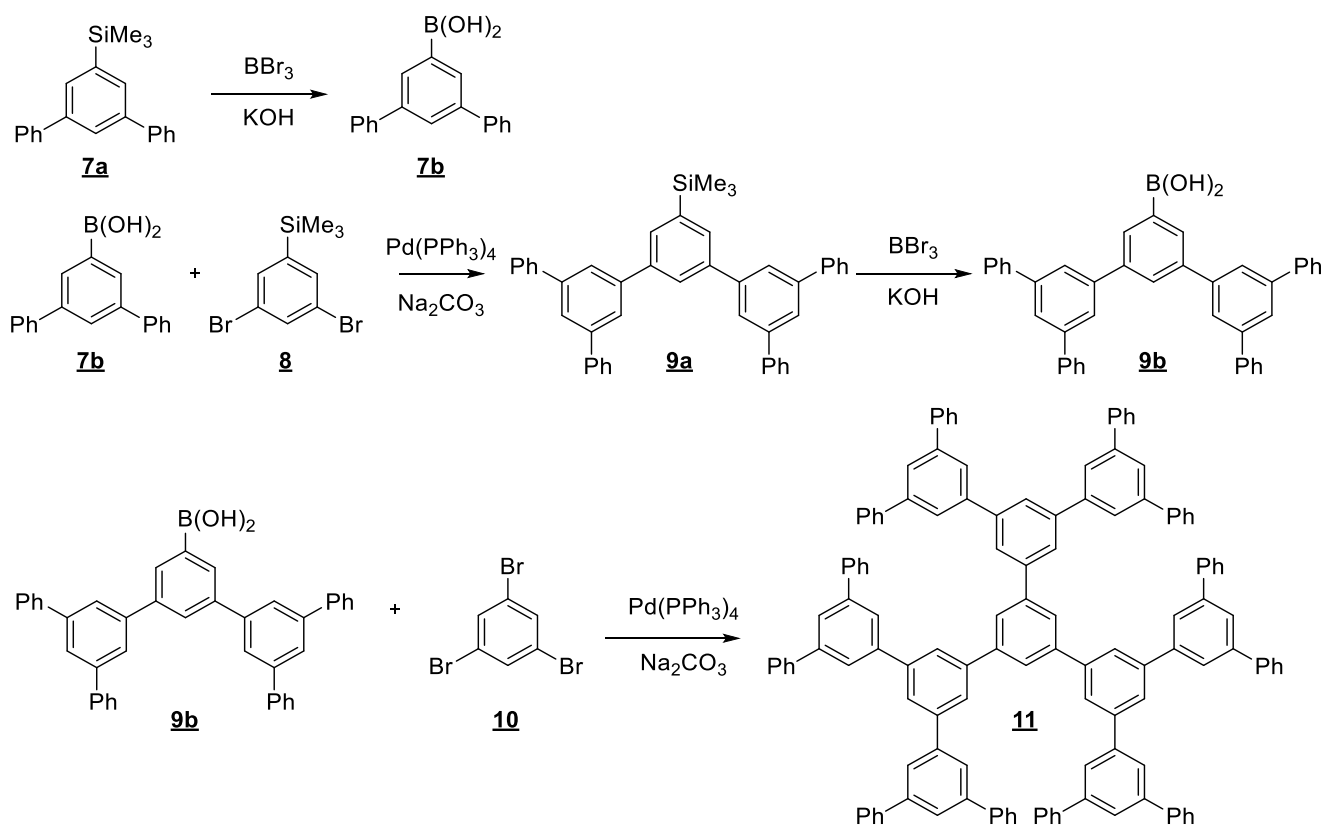


Schéma 11 : Synthèse de dendrimère polyphénylique décrit par Miller *et al.*

La première étape de cette synthèse consiste à former le dendron. Pour cela, le 3,5-dibromo-1-(triméthylsilyl)benzène **8** est couplé avec l'acide phénylboronique pour donner le dendron de première génération **7a**. La fonction triméthylsilyl peut être convertie en acide boronique par l'action du tribromure de bore (BBr_3), suivie de son hydrolyse, qui produit le dendron **7b**. La répétition de la séquence réactionnelle précédente (couplage sur le 3,5-dibromo-1-(triméthylsilyl)benzène **8**) conduit à la formation du dendron de deuxième génération **9a**. Enfin, la formation du dendrimère **11** s'effectue par couplage du dendron sous sa forme acide boronique **9b** avec le tribromobenzène **10**. En 1992, Miller *et al.* ont publié la synthèse du dendrimère de troisième génération.¹⁹⁷

En 1999, Müllen *et al.* développent la synthèse de dendrimères polyphényliques basée sur la répétition d'unités pentaphénylbenzènes.¹⁹⁸ La formation de tels dendrimères repose sur la réaction de cycloaddition de Diels-Alder du tétraphénylcyclopentadiène (ou tétracyclone) sur des composés phényliques substitués par des alcynes (Schéma 12). L'intermédiaire bi-cyclique perd une molécule de monoxyde de carbone afin de former un cycle aromatique, rendant la réaction irréversible. Cette réaction est possible sur différents cœurs benzéniques (Figure 59). Ces dendrimères peuvent atteindre la quatrième génération.

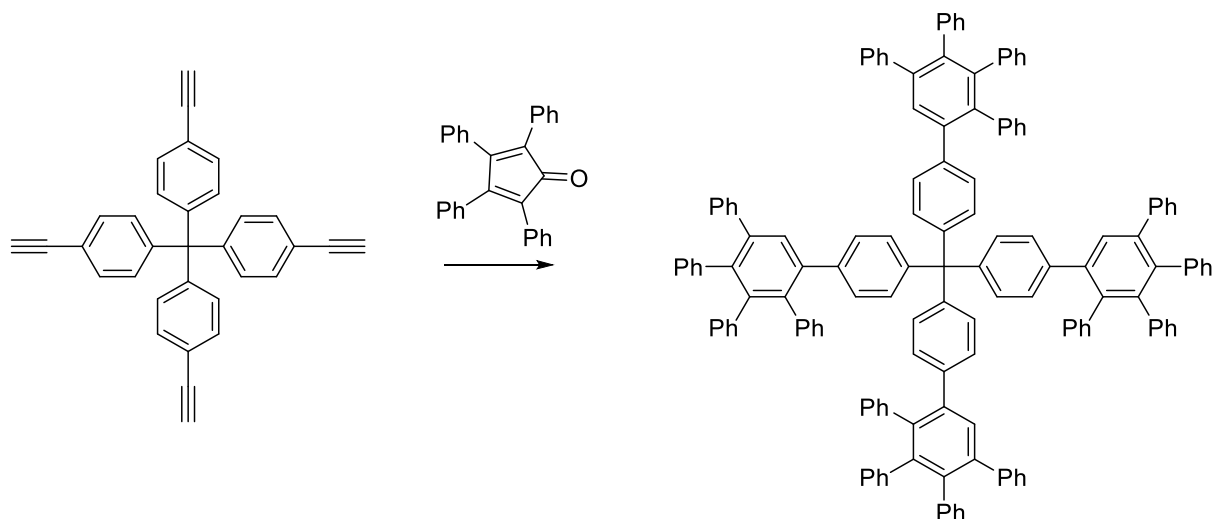


Schéma 12 : Exemple de synthèse de dendrimère phénylique par réaction de Diels-Alder

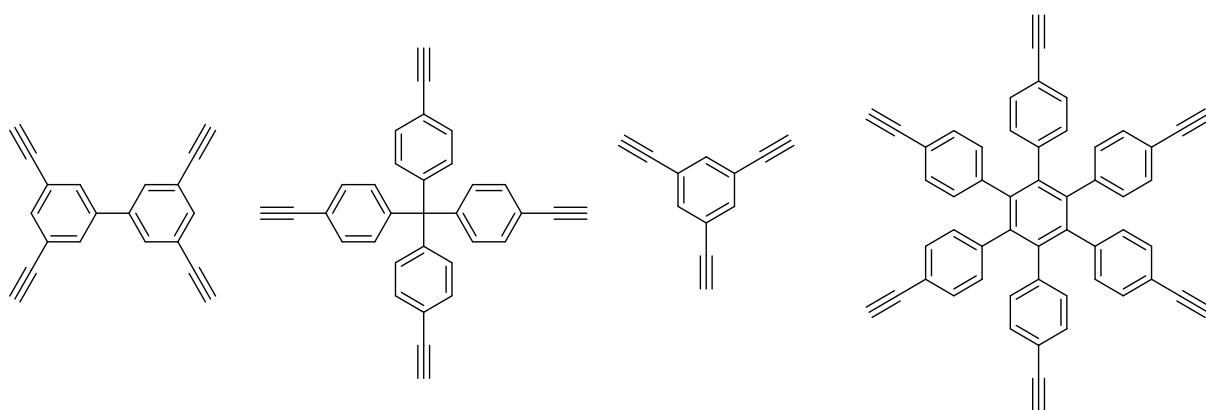


Figure 59 : Exemples de différents cœurs existants pour la synthèse de dendrimères polyphényliques

Les astérisques polyphénylènes sont plus rigides que leurs analogues soufrés et présentent une toute autre conformation. Les cycles aromatiques forment un angle compris entre 62 et 71 degrés par rapport au cœur benzénique de l'astérisque, comme illustré dans la Figure 60 suivante, qui leur donne une conformation en hélice (« propeller-like conformation »).¹⁹⁹

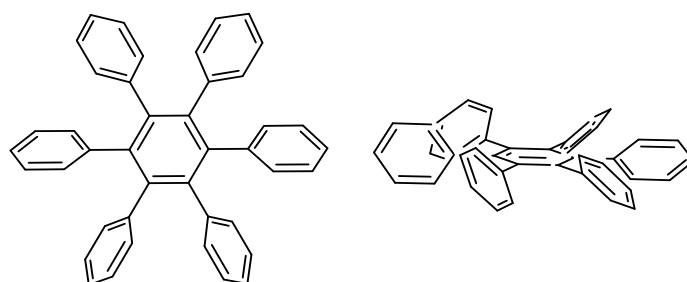


Figure 60 : Conformation en hélice de l'hexaphénylbenzène

3.4 Conclusion

La synthèse de macromonomères dendritiques permet de former un polymère dendritique unique combinant avantageusement la structure des dendrimères aux propriétés des polymères. Ce polymère, une fois réticulé, a de bonnes chances de pouvoir adsorber des petites molécules telles que le radon. Pour réaliser ces polymères nous avons choisi de réaliser des monomères dendritiques polyaromatiques soufrés car leur structure permet la préorganisation du polymère en vue de former des cages. De plus, d'après un calcul théorique, l'ajout de soufre est bénéfique pour la capture du radon. Afin de vérifier cela, des monomères polyaromatiques entièrement carbonés seront également synthétisés. Ces synthèses sont présentées dans le chapitre suivant.

4. Chapitre 4 : Synthèse et propriété des polymères d'astérisques

4.1 Introduction

Dans cette partie, la synthèse des monomères dendritiques est étudiée ainsi que leur polymérisation radicalaire. Suite aux différents problèmes rencontrés lors de la polymérisation, diverses solutions seront mises en œuvre, d'une part, en faisant varier la structure des monomères, d'autres part, en essayant différents types de polymérisation. Après avoir trouvé les conditions les plus propices, les polymères seront réticulés, afin de créer des composés poreux pouvant adsorber le radon.

Enfin, pour diversifier notre approche et étudier une autre classe de matériaux, celui des matériaux par assemblage supramoléculaire avec ponts hydrogène, des polymères et réseaux supramoléculaires seront décrits avec la fabrication d'astérisques aromatiques polysulfurés contenant des carboxylates (acides carboxyliques) pouvant former in situ des assemblages polymériques par liaisons hydrogène en milieu acide ou neutre. Cette étude complète les premières études covalentes pour générer des polymères et réseaux supramoléculaires.

4.2 Synthèse des monomères

La synthèse de monomères dendritiques se décompose en deux étapes. La première est la synthèse d'astérisques polysoufrés qui, par leur forme et leur composition, ont le plus de chance d'interagir avec le radon. Toute une gamme de monomères soufrés est créée afin de synthétiser les polymères correspondant. Cependant, les difficultés rencontrées lors de la polymérisation amène à diversifier la structure de ces monomères. La deuxième partie, de moindre importance, consiste à créer des monomères polyaromatiques entièrement hydrocarbonés dans le but de comparer l'adsorption du radon avec les polymères soufrés et non soufrés, ayant des architectures similaires au niveau d'un astérisque moléculaire hexasubstitué.

4.2.1 Monomères d'astérisques polyaromatiques soufrés

Première série de composés

La préparation des astérisques polyaromatiques soufrés suit le même schéma de substitution nucléophile aromatique que celui décrit précédemment (paragraphe 3.3.1) à partir de composés aromatiques perhalogénés. Cette réaction s'effectue habituellement dans un solvant polaire tel que le DMI avec un excès de thiol (1,5 équivalents par halogène) et un excès de base (1,6 équivalents par halogène). Afin de simplifier les signaux caractéristiques des protons aromatiques présents sur le spectre RMN, le 4-méthylbenzène-thiol est préféré au thiophénol. En effet, ce dernier étant plus symétrique, les signaux dus aux protons aromatiques formeront deux doublés.

Le but étant de créer en peu d'étapes des monomères polyaromatiques persulfurés, puis de réaliser des polymères réticulés issus de ces monomères. De plus, ces monomères doivent pouvoir être produits à grande échelle car il faut entre 300 mg et 1 g de composé pour pouvoir tester

l'adsorption du radon. De plus, dans le cas d'un composé efficace qui serait utilisé dans l'expérience SuperNEMO, il faudra réaliser des synthèses de l'ordre du kilogramme. Quatre monomères accessibles rapidement ont donc été synthétisés (Figure 61).

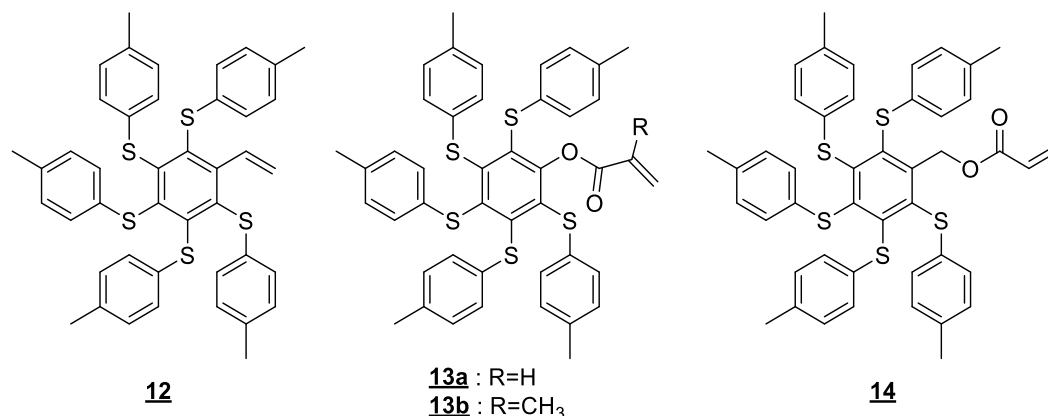


Figure 61 : Structure de la première série de monomères

Le pentafluorostyrène **15** (Schéma 13) est disponible commercialement. Il constitue donc un précurseur de choix pour la synthèse du premier monomère persulfuré **12** et le protocole décrit précédemment est utilisé pour substituer les fluors. Afin de ne pas risquer la polymérisation du styrène, la réaction est réalisée à température ambiante. La synthèse produit malheureusement un mélange de composés partiellement substitués et de polymère. Un composé jaune, issu de la réaction, est néanmoins isolé de ce mélange avec un rendement de 24 %. Il s'agit du composé **17**, dont la structure, résultant de l'addition du thiol sur l'alcène, a pu être déterminée grâce à l'analyse de son spectre RMN et par spectrométrie de masse.

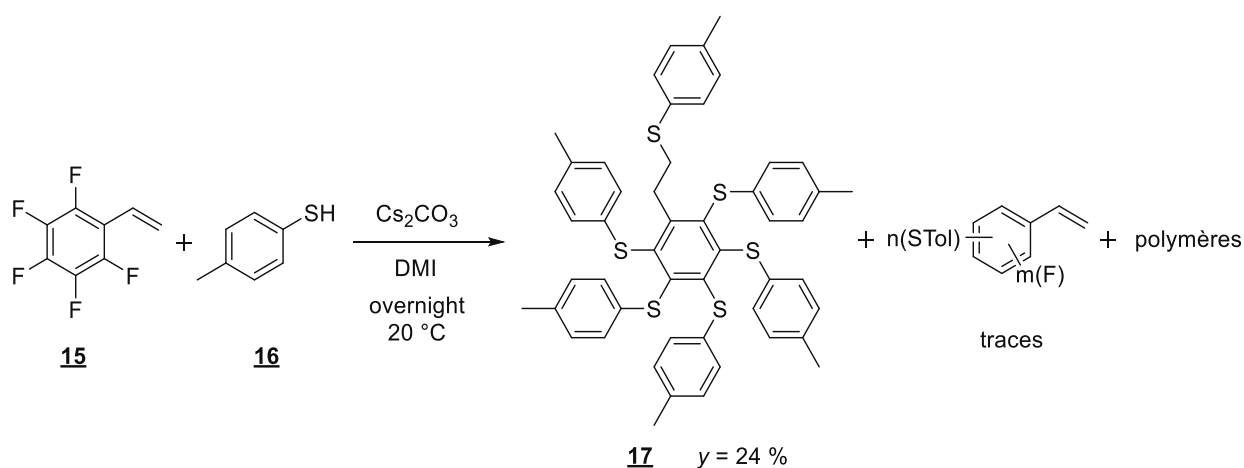


Schéma 13 : Persulfuration du pentafluorostyrène par substitution nucléophile aromatique

Une autre voie de synthèse est donc imaginée pour former le styrène persulfuré **12**. La fonction styrénique doit être créée après la substitution aromatique par les atomes de soufre afin d'éviter son attaque par les thiols. La réaction de Wittig permettant de passer d'un aldéhyde à un alcène, le styrène **12** peut donc être obtenu à partir du benzaldéhyde correspondant. Pour cela, la persulfuration du pentafluorobenzaldéhyde **18** est réalisée (Schéma 14). L'obtention de benzaldéhyde persulfuré à partir du thiophénol est déjà décrite par Mayor *et al.*²⁰⁰

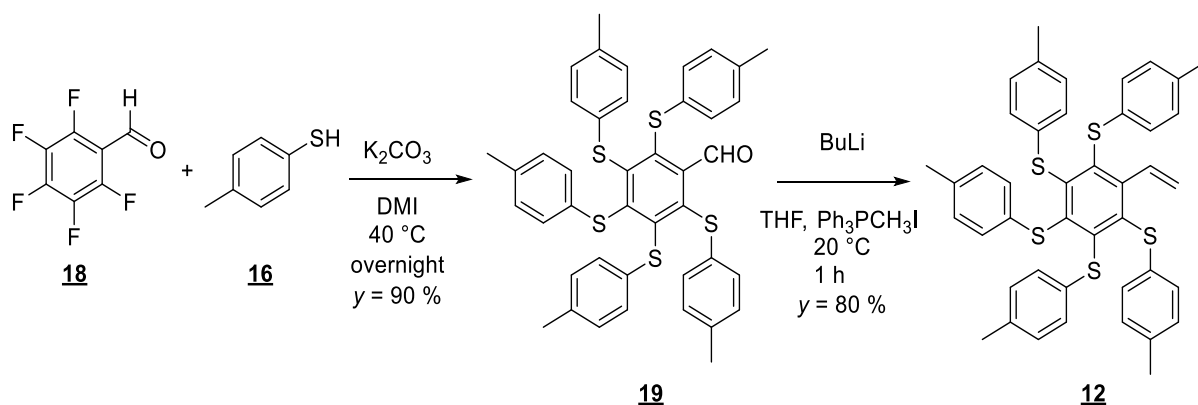


Schéma 14 : Synthèse du styrène persulfuré **12** à partir du pentafluorobenzaldéhyde **18**

La synthèse du monomère **12** est finalement réalisée en deux étapes résumées dans le schéma ci-dessus. La première étape consiste à générer le benzaldéhyde persulfuré **19**. Lors de cette étape, le carbonate de potassium (K_2CO_3) a été utilisé comme base, contrairement à la réaction présentée précédemment (Schéma 13). Cette base (le K_2CO_3) possède une réactivité très proche du carbonate de césium mais possède une masse molaire beaucoup plus faible que son analogue (138 g/mol contre 326 g/mol) ; cela permet de réduire la masse de base utilisée lors de la réaction. Par conséquent, il est possible de réduire également la quantité de solvant nécessaire à la solubilisation des réactifs. L'effet de ce dernier (DMI ou DMF) sur le rendement de la réaction est également étudié (Tableau 13).

| Base | Solvant | Rendement |
|-----------|---------|-----------|
| K_2CO_3 | DMI | 90 % |
| K_2CO_3 | DMF | 87 % |

Tableau 13 : Optimisation de la synthèse du benzaldéhyde persulfuré

Le DMF a été choisi pour remplacer le DMI car si, tout comme le DMI, c'est un solvant polaire aprotique à haut point d'ébullition, il est plus facile à éliminer que ce dernier lors de la purification de la réaction. De plus, il s'agit d'un solvant plus courant en chimie et moins coûteux que le DMI. Dans chacune des réactions, le rendement final élevé n'est que peu influencé par le choix du solvant. Le DMF est donc préféré au DMI lors des synthèses suivantes.

La deuxième étape de la synthèse du monomère **12** est la formation de la double liaison par la réaction de Wittig. La force motrice de cette réaction est la formation de l'ylure. Ce composant est formé par l'action d'une base sur un sel de phosphonium. Pour former l'ylure, du *t*-BuOK en présence d'éther couronne a été utilisé. Cependant, aucun avancement de la réaction n'a été observé. La réaction a ensuite été réalisée avec du *n*-buthyllithium préalablement dosé. L'ylure est formé à 0 °C par ajout goutte à goutte du *n*-buthyllithium sur l'iodure de méthyltriphenylphosphonium dans le THF. La formation de l'ylure est cette fois-ci visible à l'œil nu en raison de la coloration en rouge de l'ylure formé. Le benzaldéhyde persulfuré dissout dans le THF est ensuite ajouté goutte à goutte dans la réaction grâce à une canule. La réaction se fait en milieu anhydre et sous atmosphère d'argon. Cependant, la présence d'eau dans le montage a mis fin à la réaction. Le rendement n'est alors que de 70 % après la séparation des composés **19** et **12** sur colonne de gel de silice. Lors d'un autre essai, le styrène est obtenu avec un rendement de 84 %. Les différentes conditions de réaction sont récapitulées dans le Tableau 14 suivant.

| Base | Solvant | Rendement | Observation complémentaire |
|----------------|---------|-----------|--|
| <i>t</i> -BuOK | DCM | 0 % | Réf : R.BODEN <i>synthesis</i> 1975 , 784 |
| <i>t</i> -BuOK | THF | 0 % | Réf : R.BODEN <i>synthesis</i> 1975 , 784 |
| <i>n</i> -BuLi | THF | 84 % | |

Tableau 14 : Optimisation de la réaction de Wittig

La synthèse des monomères **13a** et **13b**, d'une part, et **14**, d'autre part, (Figure 61) est réalisée à partir respectivement du phénol persulfuré ou de l'alcool benzylique persulfuré. Nous décrirons d'abord la formation des deux monomères **13a** et **13b**.

Pour synthétiser le phénol persulfuré, la réaction de substitution nucléophile aromatique est testée sur le pentafluorophénol. Cependant, la fonction alcool désactive trop les fluors et empêche leur substitution. En effet, l'action de la base sur le phénol forme l'ion phénolate correspondant. Le fort effet mésomère donneur induit par l'atome d'oxygène de ce dernier désactive alors le cycle aromatique, empêchant toute substitution aromatique. Pour pallier ce problème la fonction alcool doit être protégée sous forme d'éther. Pour cela, il est possible de réaliser la formation d'un l'éther méthylique par réaction du phénol **20** sur l'iodure de méthyle en présence de K_2CO_3 ²⁰¹. La réaction est ainsi chauffée toute une nuit dans le DMF à 40 °C (Schéma 15).

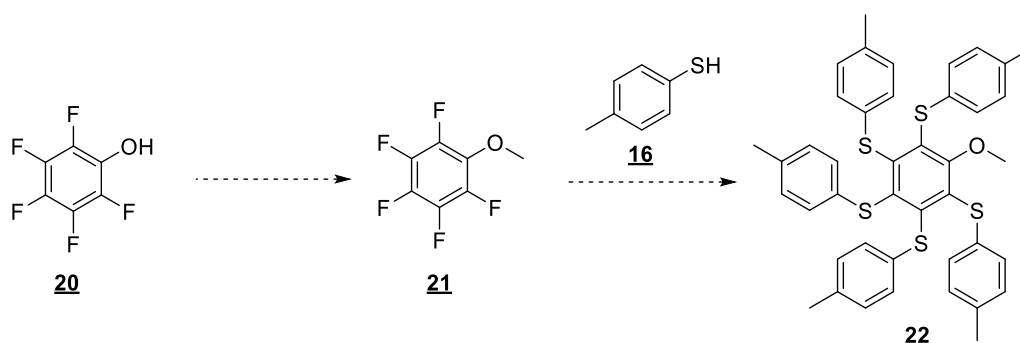


Schéma 15 : Éthérification méthylique du pentafluorophénol en vue de sa persulfuration

La polysulfuration du phénol protégé **21** nécessite les mêmes conditions expérimentales (base et solvant) que pour la formation de l'éther méthylique. La sulfuration est donc possible sans que l'éther **21** ne soit isolé. Une fois la formation de l'éther terminée, sa polysulfuration est réalisée par ajout de thiol **16** dans le milieu réactionnel. Au bout d'un jour de réaction, la sulfuration de l'éther semble s'être arrêtée et plusieurs produits sont observés par CCM. L'analyse LC-MS du brut réactionnel (Figure 62) révèle un mélange de phénols partiellement substitués (3, 4 et 5 fois).

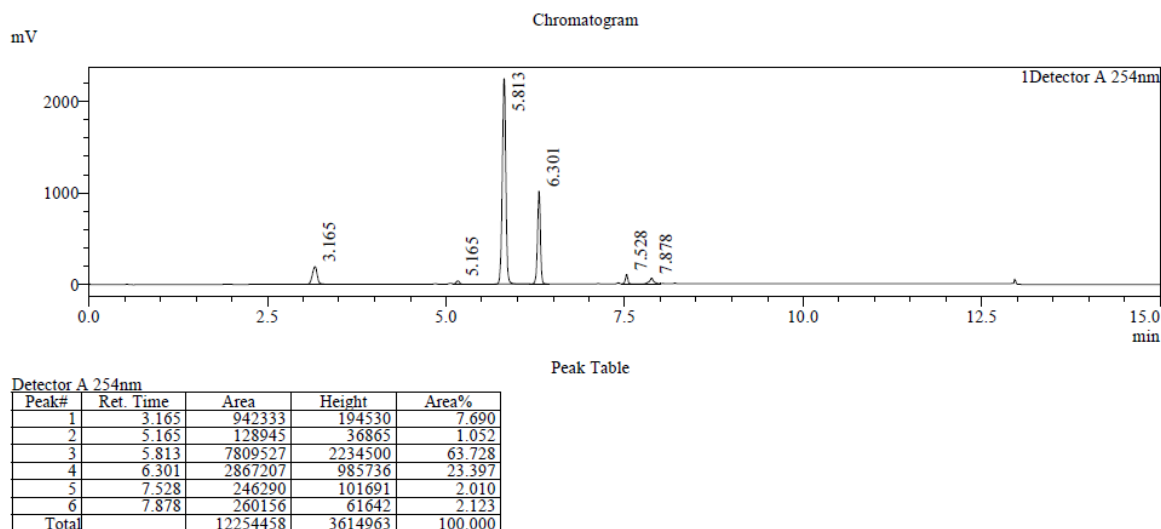


Figure 62 : Trace LC du brut réactionnel, à 3,165 min thiol, à 5,813 min disulfure, à 6,301 min phénol trisubstitué, à 7,528 min phénol substitué 4 fois, à 7,878 min phénol substitué 5 fois, la détermination des composés a été réalisée grâce au spectre de masse

Le produit **22** n'est donc pas obtenu. Lors de la sulfuration, l'éther ne supporte pas les conditions de réaction. Le phénol se fait alors déprotéger au cours de la réaction par l'attaque nucléophile du thiolate présent dans le milieu. Le phénol ainsi généré se retrouve sous sa forme déprotonée, ce qui a pour effet d'arrêter la persulfuration. Afin que l'éther puisse supporter les conditions réactionnelles de la substitution aromatique, l'alcool est protégé sous forme d'éther isopropylique le rendant moins accessible à une attaque nucléophile de type SN2. Le procédé est le même que précédemment en remplaçant l'iodure de méthyle par le 2-bromopropane : le thiol est ajouté au mélange réactionnel afin d'effectuer directement la polysulfuration de l'éther sans qu'il soit nécessaire de l'isoler. Le Schéma 16 qui suit résume ces deux étapes. Le composé **24** est obtenu après purification avec un rendement de 94 %.

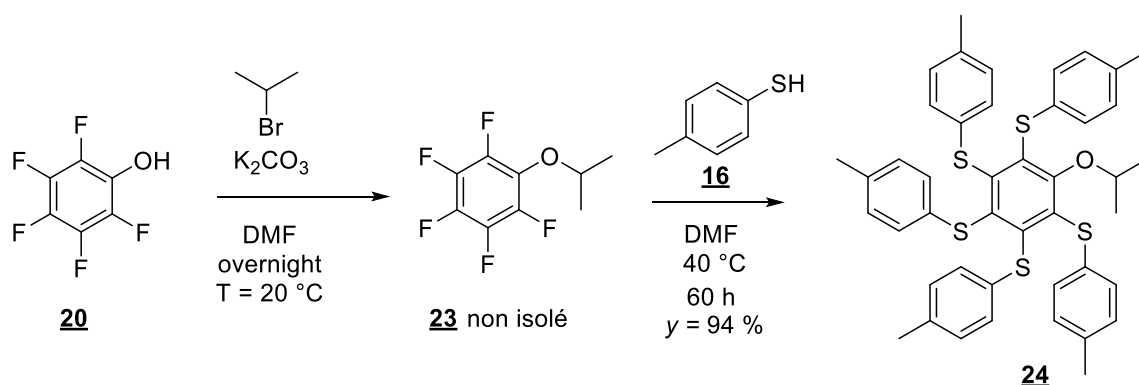
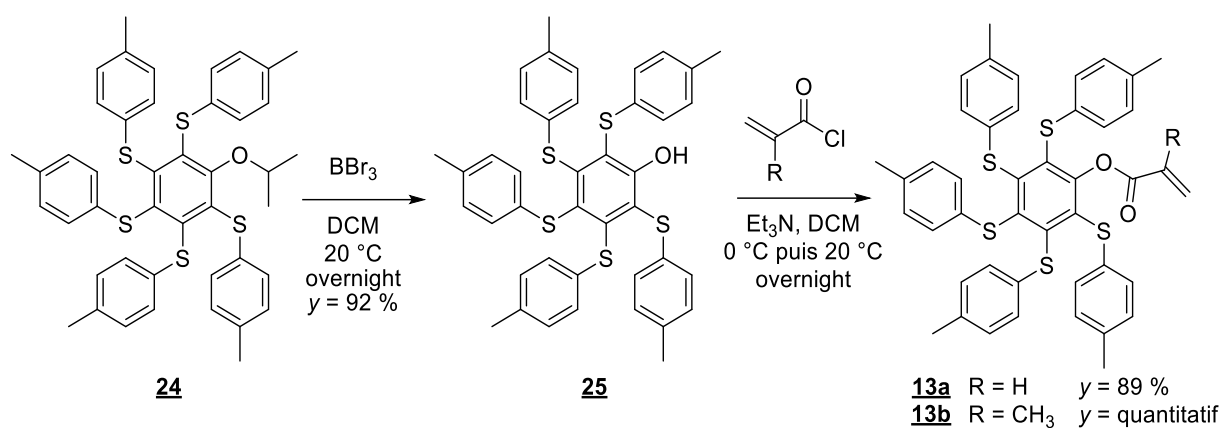


Schéma 16 : Protection et persulfuration du pentafluorophénol

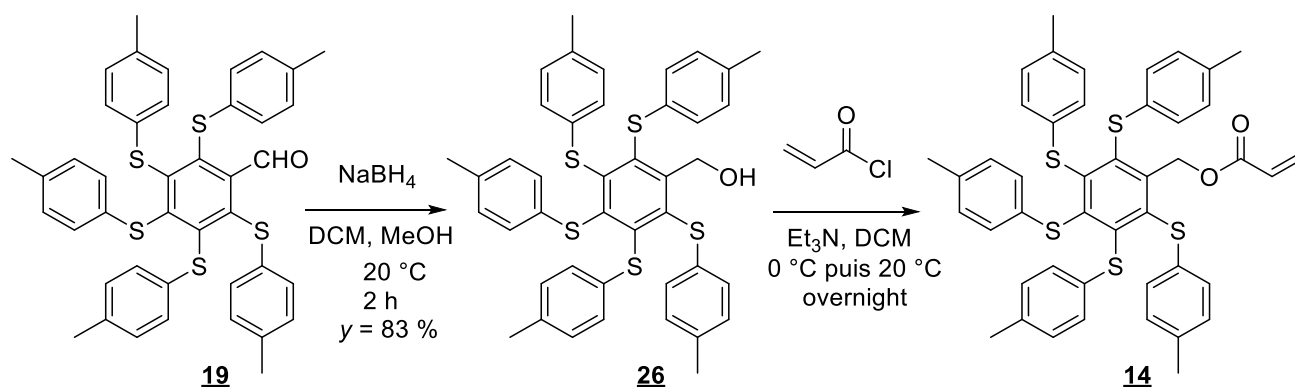
Par la suite, ce composé est déprotégé en présence de BBr_3 afin d'obtenir le phénol persulfuré **25**²⁰². Le phénol est ensuite estérifié avec du chlorure d'acryloyle en présence de triéthylamine pour donner le monomère **13a** (Schéma 17)²⁰³. La même réaction est également réalisée avec du chlorure de méthacryloyle pour donner le monomère **13b**.



*Schéma 17 : Déprotection du phénol persulfuré et formation de l'acrylate **13a** et **13b***

La formation de ces deux monomères (**13a** et **13b**) est réalisée en trois étapes de synthèse avec un rendement global très bon (77 % et 86 %).

La synthèse du monomère **14** (Schéma 18) est réalisée à partir de l'alcool benzylique persulfuré. Afin d'obtenir cet alcool, la réduction de l'aldéhyde persulfuré **19** est réalisée avec du NaBH₄ dans un mélange THF/MeOH. L'alcool benzylique **26** est obtenu avec un rendement de 83 %. L'acrylate **14** est ensuite formé dans des conditions similaires à la formation des précédents monomères.



*Schéma 18 : Synthèse du monomère acrylique dérivé de l'alcool benzylique persulfuré obtenu par réduction de l'aldéhyde **19***

L'alcool benzylique pentafluoré est cependant commercialisé, l'étape de réduction de l'aldéhyde peut donc être évitée. La synthèse de l'alcool benzylique persulfuré se fait alors dans les conditions de substitution nucléophile aromatique habituellement choisies dans ce travail. La première synthèse de ce composé a été réalisée à une température de 50 °C. Le produit formé est un composé blanc obtenu avec un rendement de 76 %. Cependant, le composé obtenu par réduction de l'aldéhyde était jaune. De plus l'analyse de la RMN et la masse de ce produit permettent de conclure qu'il s'agit d'un produit partiellement substitué.

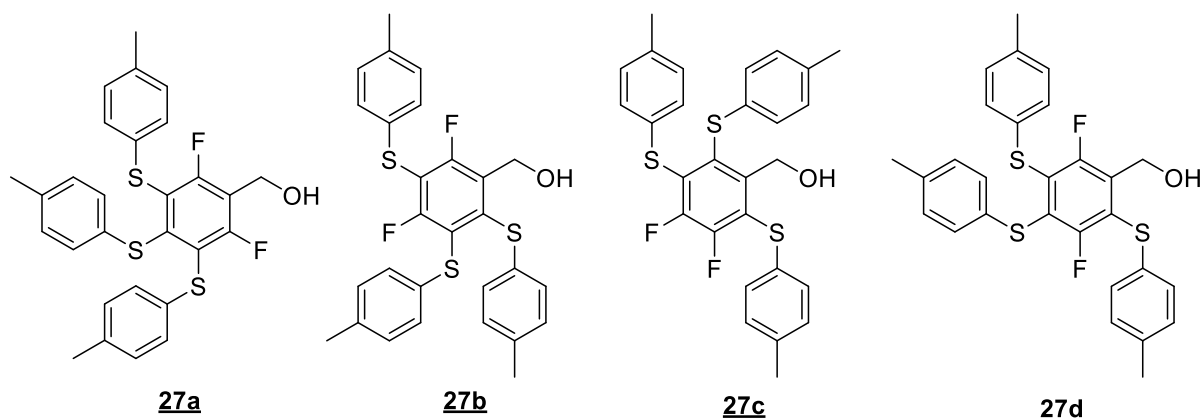


Figure 63 : Différentes structures possibles de l'alcool benzylique partiellement substituées

La masse de ce composé (HRMS) et l'analyse RMN confirment la possibilité des structures représentées dans la Figure 63 ci-dessus, mais, la position des fluors sur la molécule ne peut pas être établie avec certitude. Grâce à la RMN, on remarque néanmoins que la molécule n'est pas symétrique. De plus, la substitution des fluors se faisant préférentiellement en para deux à deux, la structure **27d** est la plus probable. Il est possible de confirmer cette structure au moyen d'un spectre de diffraction par rayon X du composé. Pour cela, il faut cristalliser le composé, mais, malgré plusieurs essais de recristallisation et de cristallisation par évaporation lente, aucun cristal n'a été obtenu.

Pour obtenir l'alcool benzylique totalement substitué la réaction est réalisée une nouvelle fois mais en chauffant à 80 °C (Schéma 19). L'alcool benzylique entièrement substitué (de couleur jaune) est alors obtenu avec un rendement de 87 %. Cette réaction permet donc de gagner une étape sur la synthèse du monomère acrylique **14**. Cette réaction sera donc préférée à celle décrite précédemment (Schéma 18).

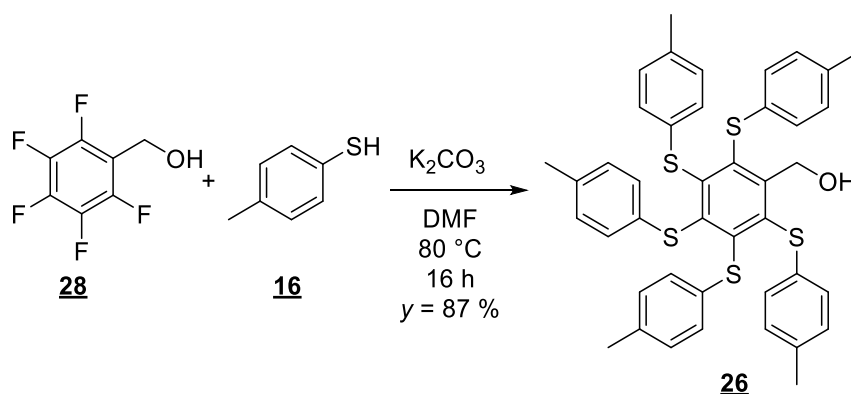


Schéma 19 : Synthèse directe de l'alcool benzylique persulfuré

Deuxième série de composés : monomères avec une fonction polymérisable éloignée du cœur du dendrimère

La polymérisation des dendrimères est souvent difficile à réaliser car elle nécessite des concentrations en réactif élevées. Bien que cette condition ait été respectée, la polymérisation de la première série de monomère n'est pas très concluante. Ce point est développé dans la partie **4.3** de

ce chapitre. Les difficultés rencontrées lors de la polymérisation des dendrimères sont souvent dues à des problèmes d'encombrement stérique. Pour pallier à ces difficultés, d'autres monomères sont envisagés qui permettent d'éloigner la fonction polymérisable du cœur du dendrimère. Dans cette partie, on étudie la synthèse des monomères représentés sur la figure ci-dessous.

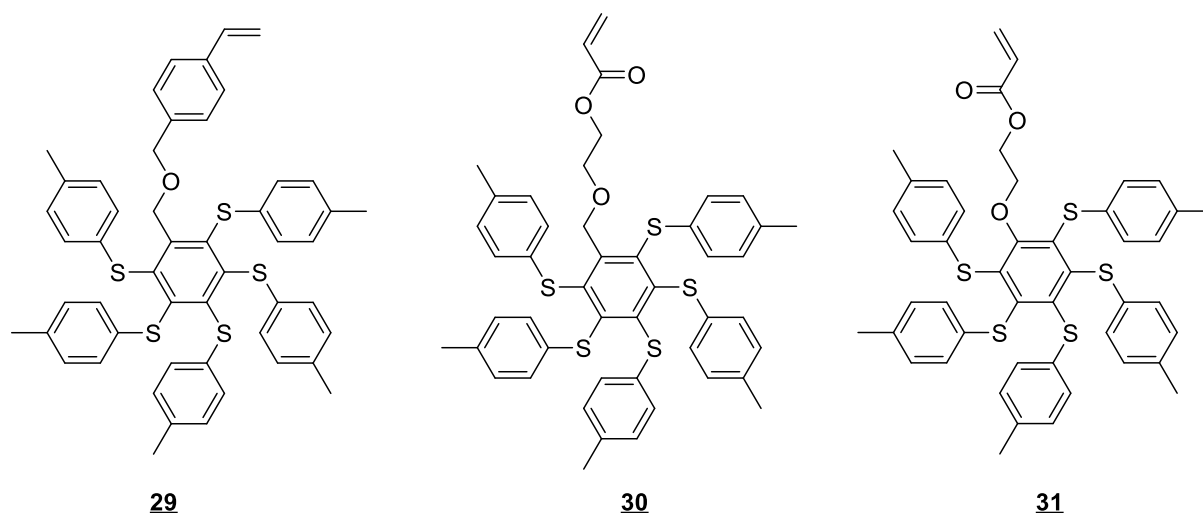


Figure 64 : Structures des composés ayant une fonction polymérisable éloignée du cœur de l'astérisque

Le principal précurseur de ces composés est l'alcool benzylique persulfuré **26**. Il s'agit d'un précurseur de choix car il est accessible en une étape de synthèse. De plus, la fonction alcool est un assez bon nucléophile. Le monomère **29** s'obtient par substitution nucléophile de l'alcool sur le chlorométhylstyrène. Pour cela l'alcool est déprotoné avec du NaH 60 % dans du DMF comme le montre le Schéma 20²⁰⁴. Cette réaction s'effectue avec un rendement de 91 %.

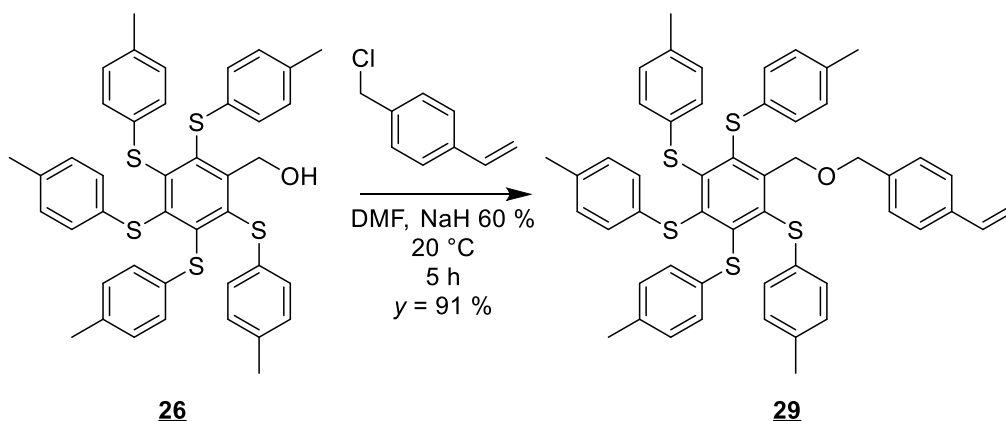


Schéma 20 : Synthèse du monomère **29** dérivé de l'alcool benzylique persulfuré.

Pour synthétiser le monomère **30**, la fonction alcool est éloignée du cœur du dendrimère. Pour cela, la chaîne est allongée par la réaction de substitution nucléophile de l'alcool benzylique sur le bromoéthanol. Afin de réaliser cette réaction le bromoéthanol, est préalablement protégé grâce à un groupement THP (Tetrahydropyranyl). La protection du bromoéthanol est réalisée avec du DHP (dihydropyrane) en présence de PPTS. Le bromoéthanol protégé est obtenu sans purification avec un rendement quantitatif²⁰⁵. L'alcool benzylique **26** est déprotoné grâce à du NaH 60 %, puis le bromoéthanol protégé est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel²⁰⁶. La fonction alcool de la molécule formée est ensuite déprotégée sans purification préalable. Cette réaction s'effectue en

chauffant à reflux le composé dans un mélange THF/MeOH en présence de PPTS (10 % molaire)²⁰⁷. Le rendement global de l'élongation de la chaîne alcool est de 61 %. Le monomère **30** est finalement formé comme précédemment par réaction de l'alcool **31** sur le chlorure d'acryloyle. Ces étapes de synthèse sont résumées dans le Schéma 21 ci-dessous.

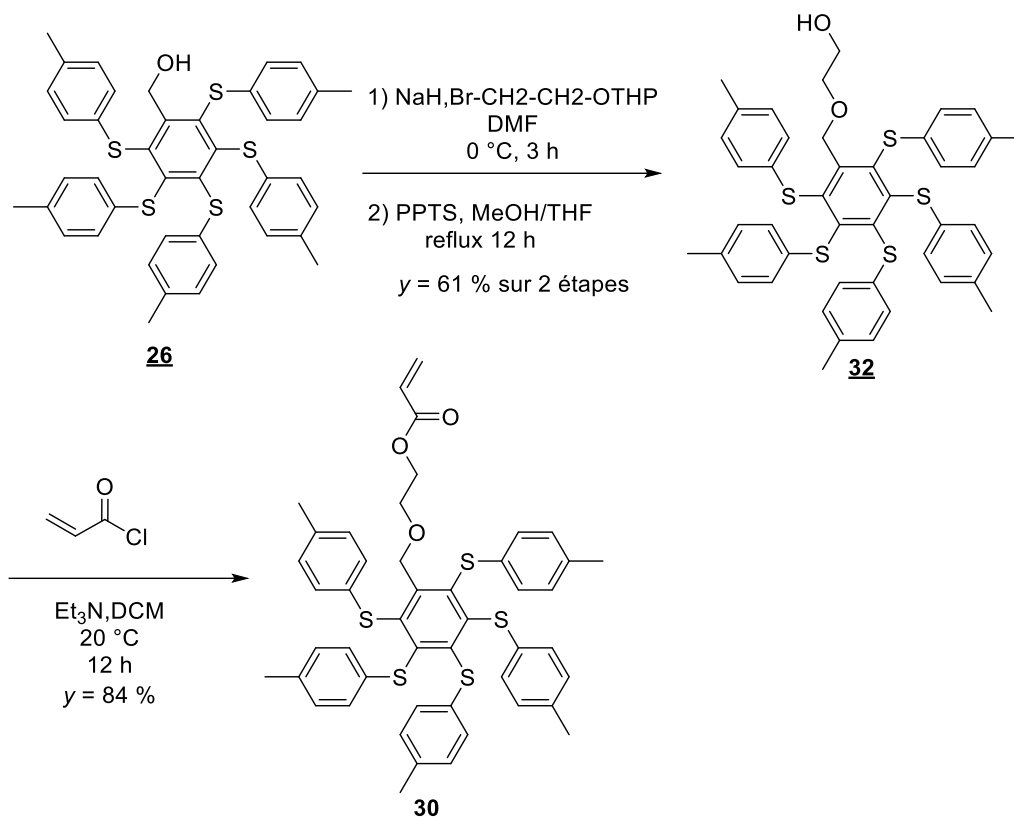


Schéma 21 : Synthèse du monomère acrylique avec une chaîne allongée, dérivée de l'alcool benzylique persulfuré

Une synthèse similaire est réalisée avec le phénol persulfuré afin d'obtenir le monomère **31**. Dans ce cas, la base utilisée pour rallonger la chaîne est du carbonate de potassium car cette base suffit pour déprotomer le phénol. La déprotection de l'alcool est ensuite réalisée avec du PPTS. La réaction de cet alcool **33** avec le chlorure d'acryloyle conduit à la formation du monomère **31**. Le Schéma 22 résume ces étapes de synthèse.

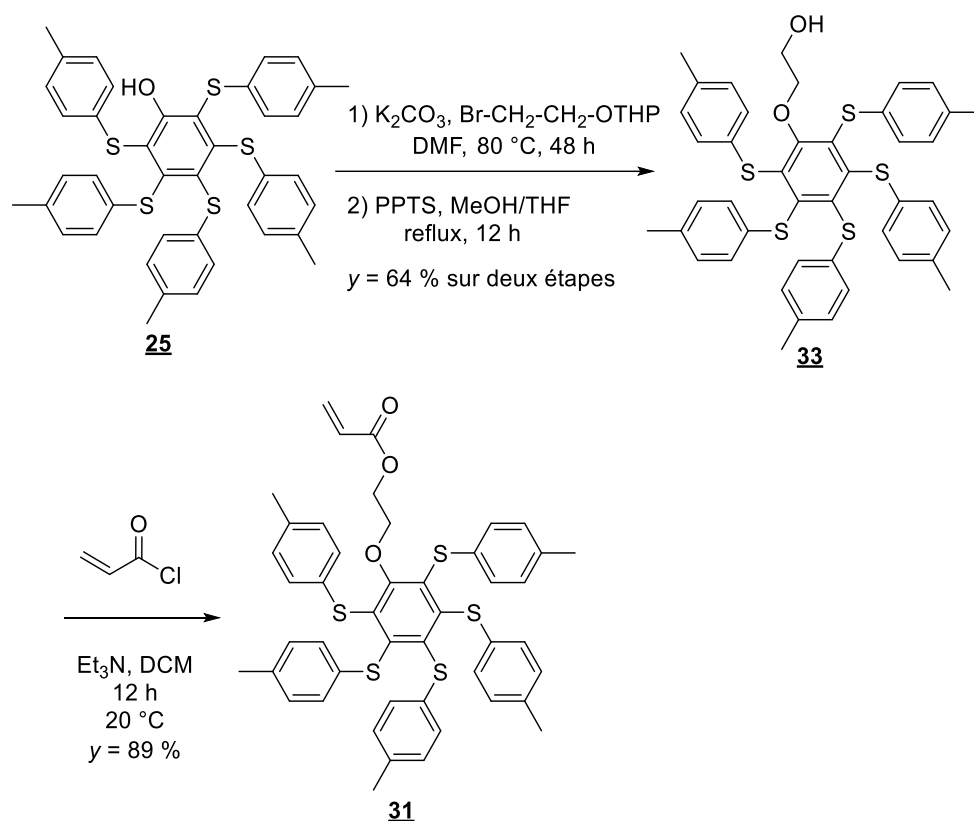


Schéma 22 : Synthèse du monomère acrylique avec une chaîne allongée, dérivé du phénol persulfuré

Troisième série de monomères : monomère moins soufrés

Une autre méthode pour améliorer la polymérisation consiste à réduire l'encombrement stérique de la molécule. Pour cela, la synthèse de monomères moins substitués est envisagée. Les précurseurs suivants (Figure 65) ont donc été achetés chez la société Fluorochem.

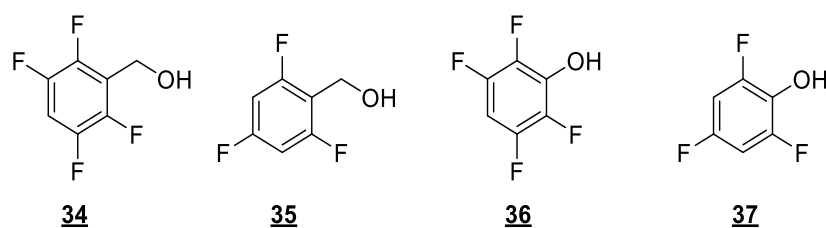


Figure 65 : Précurseurs achetés pour la synthèse de monomères moins soufrés

La sulfuration des monomères dérivés de l'alcool benzylique (**34** et **35**) s'effectue comme celle de l'alcool benzylique pentafluoré décrite précédemment (Schéma 19). Les monomères **39** et **41** sont ensuite obtenus par réaction du chlorure d'acryloyle (Schéma 23). Ces composés se présentent sous la forme de solides blancs alors que les composés pentasulfurés sont jaunes.

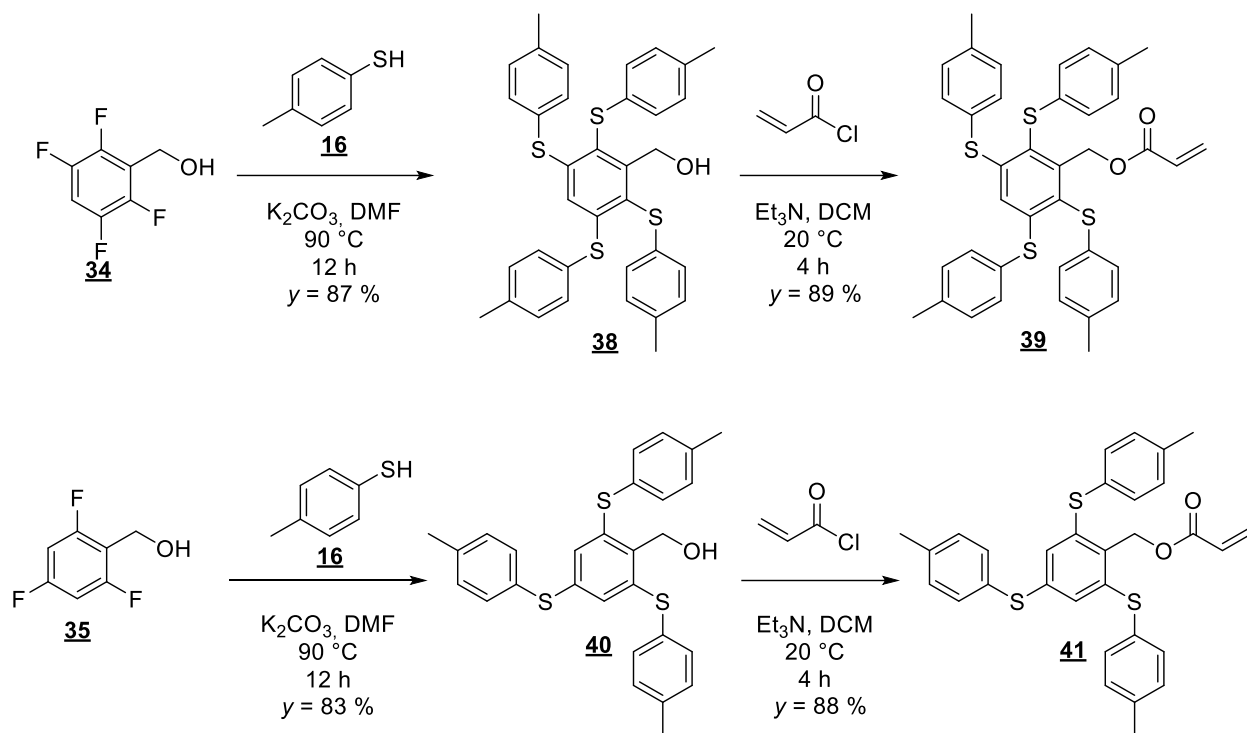


Schéma 23 : Formation des monomères acryliques moins soufrés dérivés de l'alcool benzylique

Pour réaliser la sulfuration des composés phénoliques une synthèse similaire à celle utilisée pour le pentafluorophénol a été mise en œuvre. Le schéma réactionnel pour la synthèse du tétrafluorophénol est représenté ci-dessous (Schéma 24).

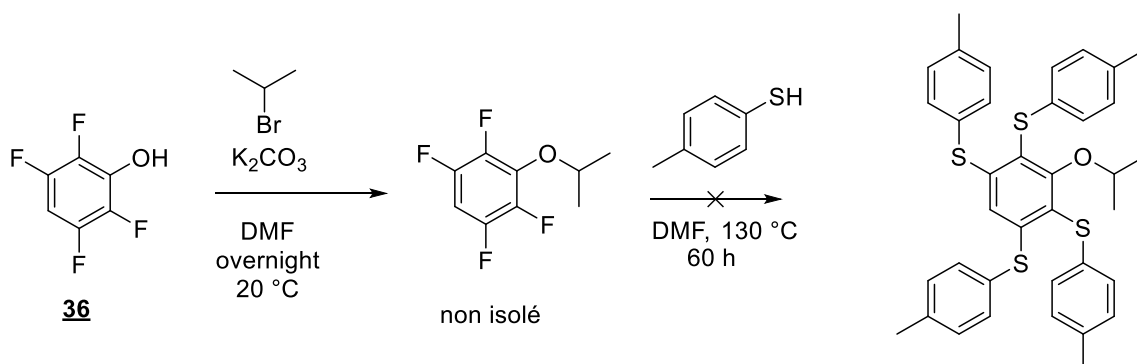


Schéma 24 : Persulfuration du tétrafluorophénol

Le composé attendu n'est cependant pas obtenu. Cela vient du fait que la réaction nécessite une température élevée (130 °C) pour aboutir à la sulfuration complète du composé. L'éther ne supporte pas une telle température : le phénol se retrouvant sous forme libre, la réaction de substitution s'arrête comme dans le cas évoqué plus haut du pentafluorophénol (Schéma 15). Ce phénomène est également observé pour le composé trifluoré.

Dans cette partie est décrite la synthèse de monomères d'astérisques polyaromatiques soufrés. Tous les monomères se synthétisent en quelques étapes avec des forts rendements. La quasi-totalité de ces composés n'ont jamais été décrits dans la littérature. De plus, leurs synthèses ont été réalisées sur des échelles de l'ordre du gramme afin de pouvoir effectuer des tests de polymérisation - grâce à une quantité de matière suffisante - et des tests d'adsorption.

4.2.2 Monomère d'astérisques polyaromatiques entièrement hydrocarbonés

Pour étudier l'influence du soufre sur la synthèse des polymères dendritiques ainsi que son rôle dans la capture du radon, il est important de synthétiser un polymère et donc un monomère entièrement hydrocarboné. De plus, la structure de tels dendrimères va avoir tendance à se rapprocher de celle du graphite. Ces dendrimères ont été développés grâce aux travaux de Miller et de Müllen. Mullen *et al.* ont décrit la synthèse de deux monomères entièrement carbonés. La synthèse du monomère **47** est reprise dans cette partie ²⁰⁸.

Ce monomère est rapidement accessible grâce à la réaction de Diels-Alder du 4-bromotolane **44** sur la tetracyclone **45** pour donner le 4-bromohexaphénylbenzène **46**. Le groupement vinyle est ensuite introduit grâce à un couplage de Stille catalysé au Pd(PPh₃)₄ sur le 4-bromohexaphénylbenzène **46**. Le 4-bromotolane **44** est synthétisé par le couplage, de type Hagihara-Sonogashira catalysé au Pd(0), du phénylacétylène **42** sur le bromiodobenzène **43**. Lors de cette réaction, il faut maintenir la température à 0 °C afin d'obtenir majoritairement le 4-bromotolane **44** ; dans le cas contraire, le 1,4-bis(phényléthynyl)benzène est formé.

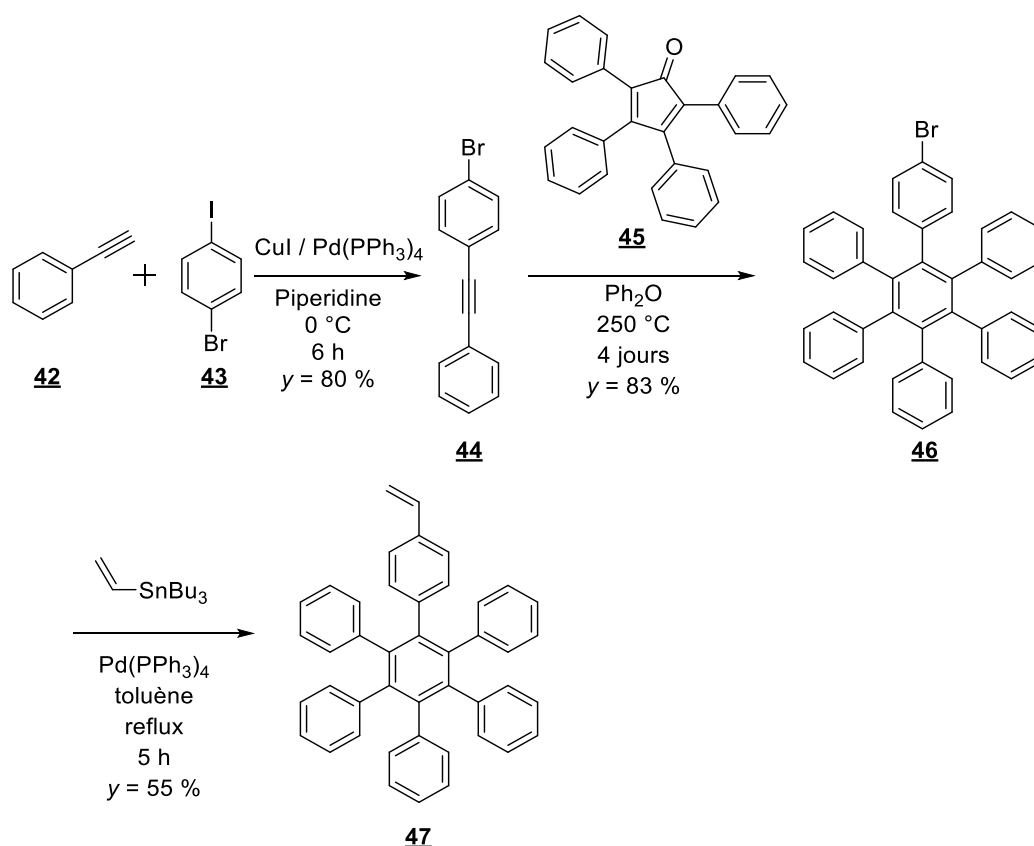


Schéma 25 : Synthèse du monomère dendritique entièrement carboné

Les rendements présents dans le Schéma 25 ci-dessus sont ceux obtenus expérimentalement. Ils sont légèrement inférieurs à ceux qui figurent dans la publication de Müllen. La purification de la dernière étape n'est pas facile à obtenir en raison des restes de sel d'étain.

4.2.3 Conclusion

La synthèse de toute une gamme de monomères dendritiques a été réalisée dans le but d'effectuer des tests de polymérisation. Ces monomères accessibles en peu d'étapes à forts rendements ont permis la synthèse de plusieurs grammes de monomères. De plus, les étapes de synthèses sont transposable à d'autre cœur aromatiques (cf. : monomère partiellement sulfurés).

4.3 Polymérisation des monomères

Afin d'adsorber le radon, il est nécessaire de polymériser ces composées. Il faudra également les réticuler pour créer un véritable réseau. Dans cette partie, les différentes voies de polymérisation utilisées seront décrites et expliquées.

4.3.1 Récapitulatif des monomères synthétisés

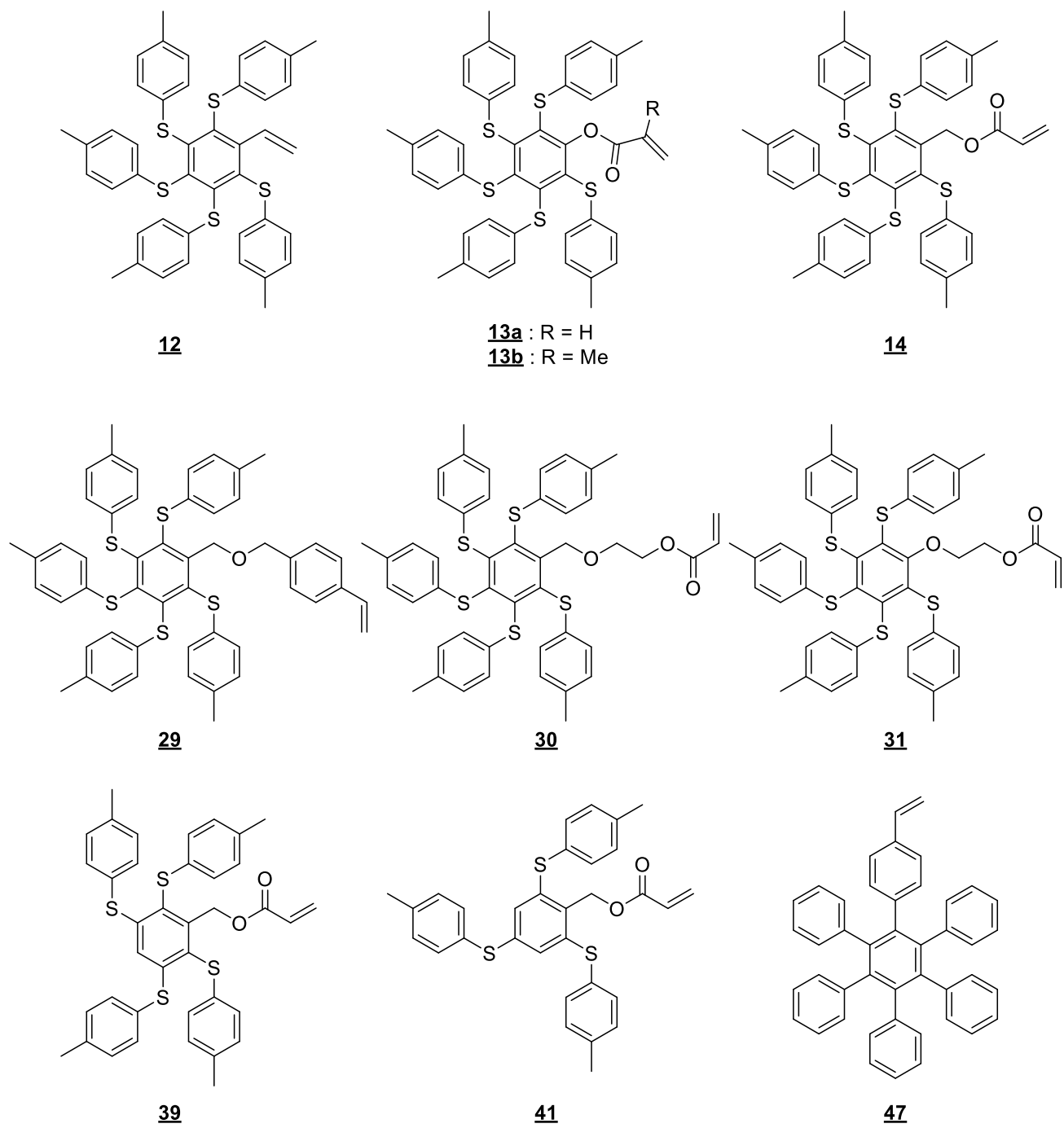
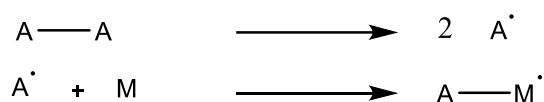


Figure 66 : Récapitulatif des monomères synthétisés

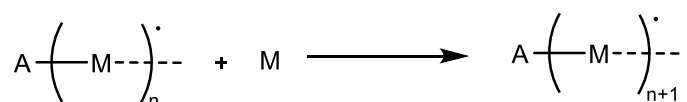
4.3.2 Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est le mode de polymérisation le plus utilisé industriellement avec plus de 50 % des matériaux polymères obtenus par cette voie.²⁰⁹ La polymérisation radicalaire a pour avantage d'être utilisable sur un grand nombre de monomères et d'être de mise en œuvre faciles que d'autres procédés de polymérisation. Lors d'une polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont généralement pas sensibles aux solvants protiques organiques, y compris à l'eau. La présence de dioxygène dans la réaction est à éviter car il peut provoquer des réactions de transfert ainsi que l'arrêt de la polymérisation. Comme pour tout mécanisme en chaîne, la polymérisation radicalaire se décompose en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Au cours de cette dernière étape, la croissance des chaînes est interrompue. Cette interruption intervient par recombinaison ou par dismutation des chaînes.

amorçage



propagation



terminaison

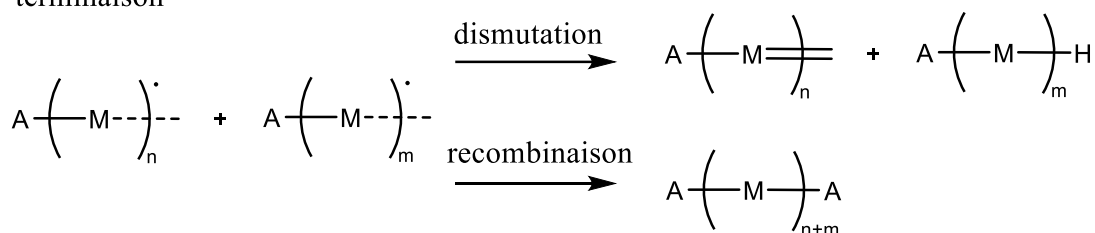


Schéma 26 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire

Dans un premier temps, la polymérisation radicalaire des composés suivants (Figure 67) a été étudiée :

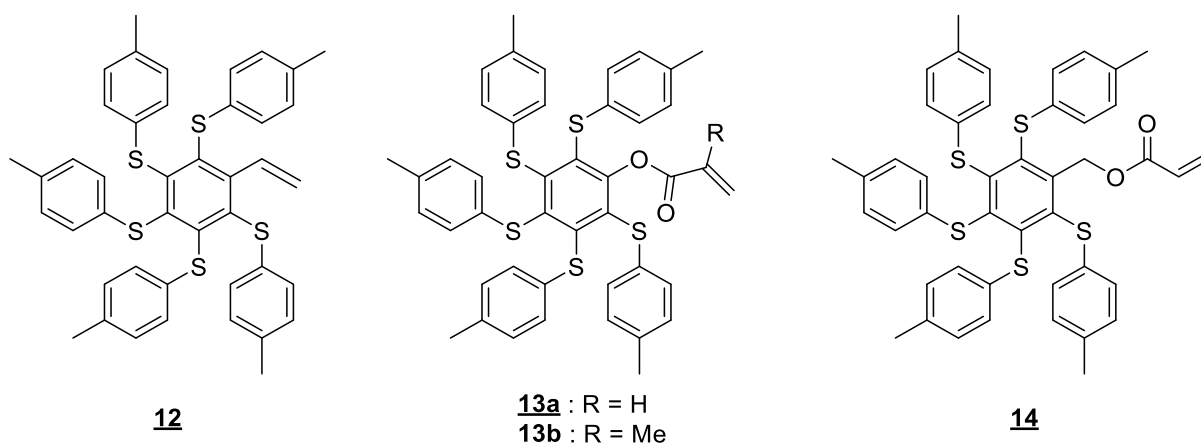


Figure 67 : Liste des monomères utilisés pour la polymérisation radicalaire

Ces monomères ont été envoyés à l'institut de chimie radicalaire (ICR) de Saint-Jérôme au sein de l'équipe CROPS du Professeur Gigmes ainsi qu'à l'université de Zurich dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Schlüter.

Dans les deux cas, ces polymérisations ont été réalisées avec de l'AIBN (azobisisobutyronitrile) comme initiateur (Schéma 27), en étant chauffées dans le toluène. Ces réactions sont effectuées sous atmosphère inerte (argon). Les polymères obtenus sont ensuite caractérisés par RMN pour connaître leurs taux de conversion. Puis, ils sont caractérisés par GPC (gel permeation chromatography), cette technique consistant en une chromatographie d'exclusion stérique : plus le polymère sera volumineux, plus son temps d'élution sera court. La calibration de la colonne avec du polystyrène permet d'estimer la masse molaire moyenne du polymère en fonction de son temps d'élution. Les résultats des différentes équipes sont récapitulés dans le Schéma 28 ci-dessous.

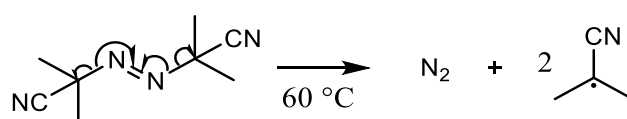


Schéma 27 : Décomposition thermique de l'AIBN

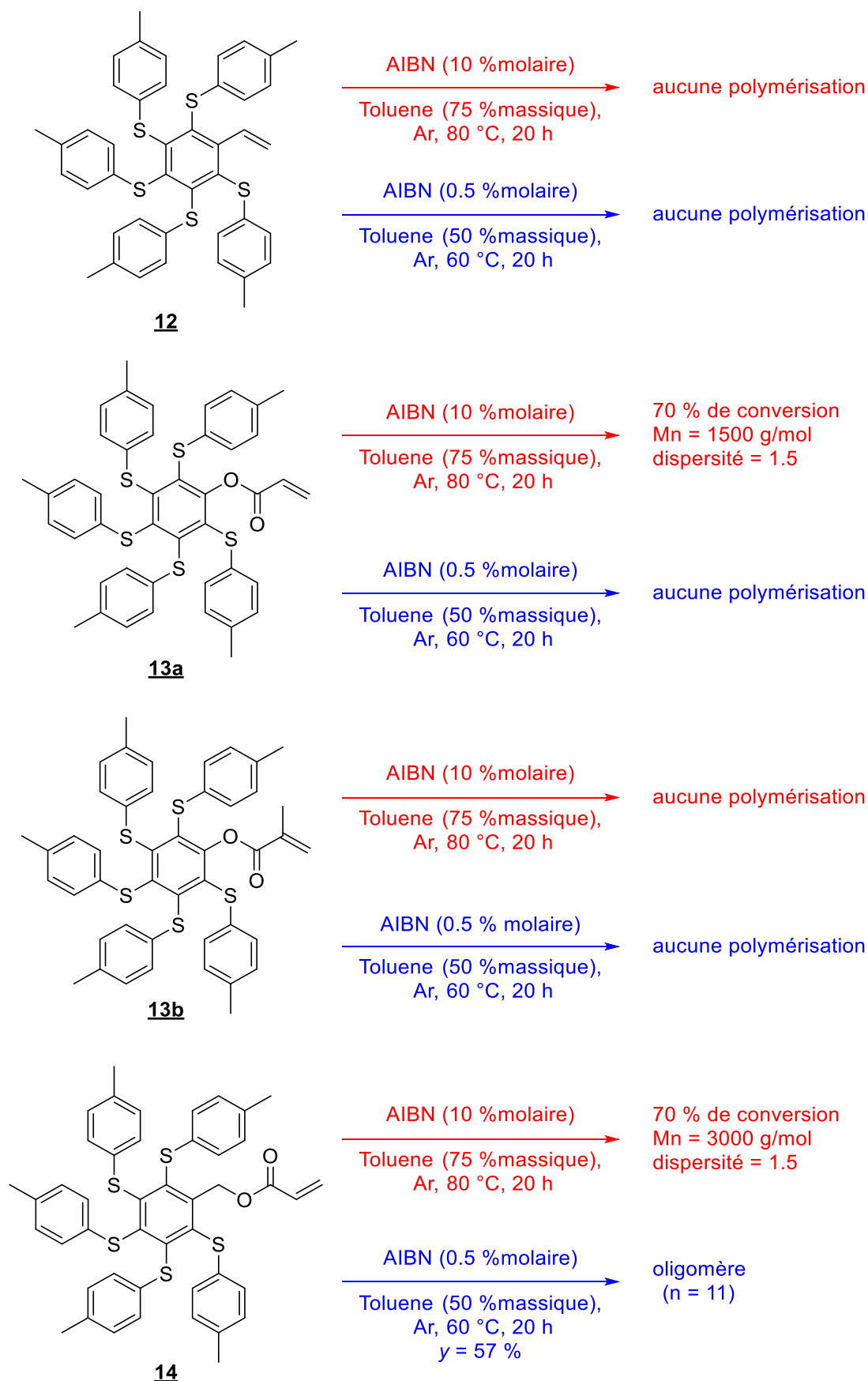


Schéma 28 : Polymérisation des monomères faite par l'équipe CROPS (en rouge) et par l'ETH de Zurich (en bleu)

Dans les deux cas, les polymérisations sont effectuées dans le toluène en présence d'AIBN. Les concentrations en monomères sont importantes afin de mieux polymériser ces astérisques. Malheureusement, la polymérisation radicalaire fonctionne mal sur ces monomères. Seuls les acrylates **13a** et **14** polymérisent, mais la masse molaire moyenne des polymères obtenus par GPC calibré pour du polystyrène reste très faible. Les polymères obtenus ont des masses molaires moyennes de l'ordre de 3 000 g/mol ; cela correspond à une chaîne d'environ 4 ou 5 unités. Il convient donc de les qualifier d'oligomères plutôt que de polymères. Ces composés seront néanmoins étudiés pour la capture du radon.

Comme cela a été évoqué dans la partie **3.2.3**, la polymérisation de dendrimères n'est pas toujours facile à réaliser. La réaction nécessite une concentration en réactif très élevée et, malgré cela, les vitesses de polymérisation sont souvent très lentes.

Afin d'améliorer la polymérisation de ces composés, la polymérisation radicalaire contrôlée est envisagée pour polymériser les monomères synthétisés.

4.3.3 Polymérisation radicalaire contrôlée.

Principe

Le temps de vie d'un radical est généralement très court lors d'une polymérisation radicalaire classique. Des solutions ont été envisagées pour augmenter ce temps de vie de ces radicaux afin que les chaînes en croissance aient un temps de vie plus long. Ce principe a permis d'aboutir à la polymérisation radicalaire contrôlée. Pour cela, un composé capable de réagir avec les radicaux par terminaison réversible est introduit dans le milieu réactionnel. Un équilibre se forme alors entre espèces actives et espèces non propageantes (dites dormantes).²¹⁰

Dans des années 80, Otsu^{211,212} et Braun^{213,214} sont les premiers à avoir suggéré un tel piégeage des espèces actives.

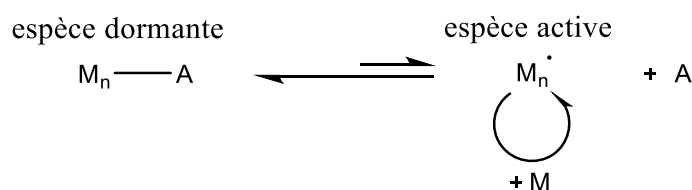


Schéma 29 : Terminaison réversible justifiant le contrôle de la polymérisation radicalaire

Cet équilibre permet de protéger le radical et de le soustraire de la terminaison, mais aussi de garantir que toutes les chaînes soient créées dans un temps assez court (et pas tout au long de la polymérisation). Pour que toutes les chaînes se propagent à la même vitesse, il est nécessaire que les échanges entre espèces dormantes et espèces actives soient rapides.

Les réactions de terminaison sont bien évidemment impossibles à éliminer en totalité. La synthèse de copolymères à blocs ainsi que des extensions des chaînes du polymère précurseur peuvent également être envisagées avec la réactivation des espèces dormantes.

En résumé, lors d'une polymérisation contrôlée, la proportion des réactions de terminaison est faible et la consommation de l'agent de contrôle par rapport à l'étape de propagation doit être rapide. Ainsi, les polymères obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

- Les masses molaires du polymère dépendent du rapport $[M]/[A]_0$, où
 - $[M]$ est la concentration en monomère consommé, et
 - $[A]_0$ est la concentration en agent de contrôle (ou amorceur)
- La topologie et la composition des polymères sont bien définies
- Les chaînes se retrouvent principalement sous la forme d'espèces dormantes à la fin de la polymérisation.

Trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée sont plus couramment utilisées²¹⁵. Elles sont basées sur l'équilibre dynamique entre espèces dormantes et radicaux en croissance comme cela a été décrit précédemment.

- La première (« nitroxyde-mediated polymerisation » ou NMP) se base sur la capacité des radicaux stables de type nitroxyde à piéger les radicaux carbonés de façon réversible. Elle est utilisée de nos jours, entre autre, pour la polymérisation radicalaire des monomères acryliques et styréniques.^{216,217}
- La seconde utilise des complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux suivant le principe de la réaction de Kharasch. Le terme d'« atom transfer radical polymerization » (ATRP) a été proposé par Matyjaszewski. Cette méthode permet essentiellement la polymérisation des monomères vinyliques à l'exception, notamment, de l'acétate de vinyle et de l'acide acrylique.^{218,219}
- La troisième méthode, plus récente, repose sur l'utilisation de composés porteurs du groupement thiocarbonylthio ($S=C-S$) comme agent de contrôle de la polymérisation. Deux dénominations ont été proposées pour cette dernière : RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer) ou MADIX (macromolecular design by interchange of xanthates), selon les agents utilisés.^{220,221}

Ici, la méthode SFRP a été utilisée pour polymériser les monomères persulfurés. Historiquement, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) a été utilisé pour ce type de polymérisation.²²² Mais, aujourd'hui, plusieurs autres composés plus efficaces existent.²²³ L'alcoxyamine MAMA-SG1 (ou blocbuilder®) a été utilisé dans ce travail : la structure de cet initiateur représenté dans la Figure 68 ci-dessous.

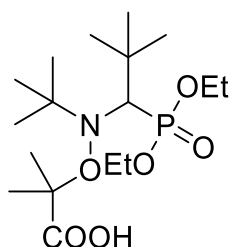


Figure 68 : Structure de l'alcoxyamine blocbuilder

Essais de polymérisations par voie radicalaire contrôlée

L'étude de la polymérisation par voie radicalaire contrôlée du monomère **14** a été réalisée au sein de l'ICR. Ce composé a été choisi car il polymérise plus facilement que les autres par voie radicalaire conventionnelle. Le monomère **14** est introduit dans un ballon et dissous dans de l'éthylbenzène. Le mélange est visqueux à cause de la concentration élevée en réactif (70 % massique). Le mélange est purgé de toute trace d'air en y faisant buller de l'argon pendant au moins 15 minutes. L'amorceur est ensuite ajouté au mélange réactionnel. L'éthylbenzène est utilisé comme solvant à la place du toluène afin de pouvoir chauffer la réaction à plus haute température (120 °C dans notre cas, Schéma 30). Au fur et à mesure que la réaction avance, le mélange réactionnel devient de plus en plus visqueux.

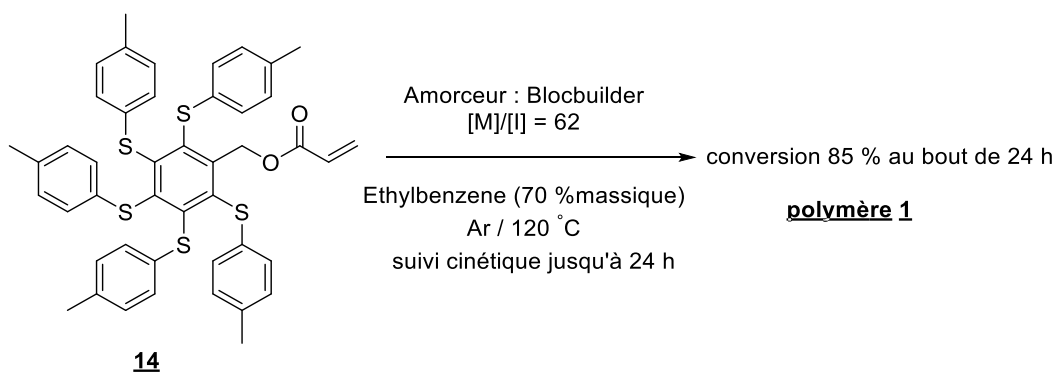


Schéma 30 : Polymérisation de l'acrylate **14**

Le suivi de cette réaction a été réalisé par RMN ^1H et par GPC ; les différents résultats obtenus se trouvent dans la figure suivante.

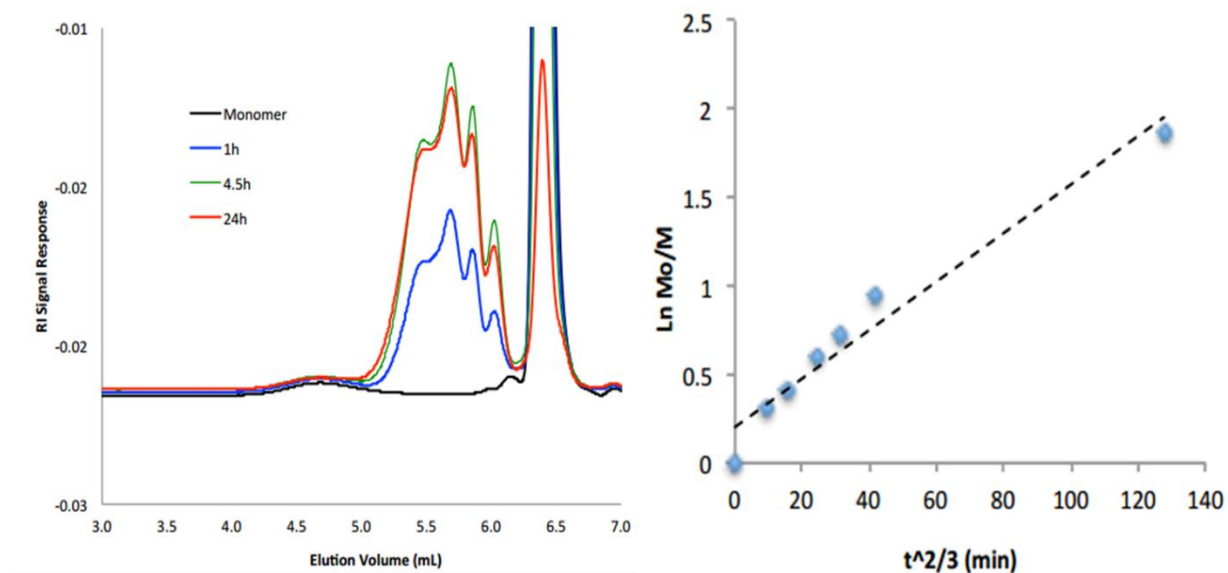


Figure 69 : Profil GPC du polymère **1** à différents temps de réaction à gauche, et son suivi cinétique à droite : $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps de réaction à la puissance $3/2$; M_0 étant la quantité de monomères initiale et M la quantité de monomères restant au temps t .

Lors de cette réaction la conversion du monomère en polymère est de 85 % au bout de 24 heures. Le suivi réactionnel montre la consommation régulière en monomères. Cependant, l'analyse

GPC (Figure 69) montre que le polymère obtenu possède une grande dispersité et des chaînes courtes, et cela, tout au long de la polymérisation.

Deux hypothèses peuvent être tirées de ce résultat : soit, les atomes de soufres inhibent la polymérisation, soit, l'encombrement stérique empêche la polymérisation à cause de réactions de transfert. L'encombrement stérique de la chaîne en croissance empêche la progression de la polymérisation. La chaîne subit alors une réaction de transfert et initie la croissance d'une nouvelle chaîne (Schéma 31).



Schéma 31 : Illustration d'une réaction de transfert au sein de la polymérisation

Les thiols sont par ailleurs utilisés comme agents de transfert lors de polymérisations radicalaires²⁰⁹. Les monomères polysoufrés utilisés peuvent potentiellement être eux-mêmes des agents de transfert. Pour vérifier cette hypothèse, la polymérisation du monomère entièrement carboné est réalisée dans les mêmes conditions de polymérisation que celle choisie pour le monomère soufré (Schéma 32). Cependant, ce composé ne polymérise pas, signe que la gêne stérique est le facteur limitant lors de la polymérisation.

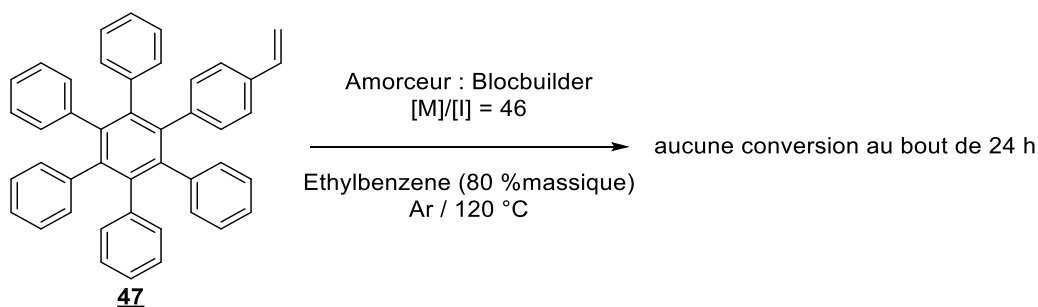


Schéma 32 : Polymérisation du monomère entièrement carboné **47**

Le composé styrénique persulfuré analogue au monomère polyphénylique décrit par Müllen a tenté d'être polymériser selon les mêmes conditions (Schéma 33). Mais, encore une fois, aucune polymérisation n'a été observée.

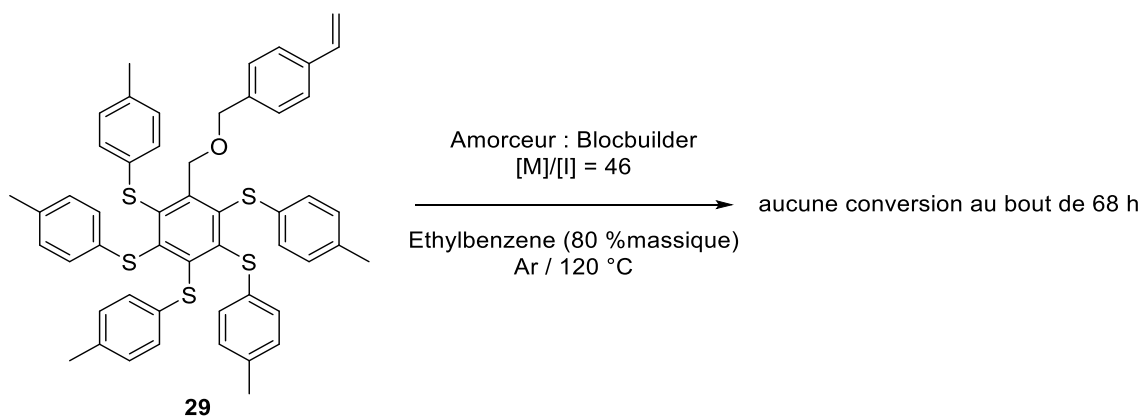


Schéma 33 : Polymérisation du dérivé styrénique **29**

Pour obtenir une meilleure polymérisation et des polymères « plus longs », deux stratégies différentes sont envisagées. La première consiste à réaliser des polymères avec les monomères moins

soufrés et, par conséquent, moins encombrés. La deuxième consiste à réaliser une copolymérisation statistique avec un autre monomère.

Polymérisation des monomères moins substitués

La polymérisation des monomères **39** et **41** a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du monomère **14** décrite précédemment. Les deux monomères sont polymérisés dans l'éthylbenzène. Au bout de 24 heures, la réaction est arrêtée et l'analyse de la RMN ¹H du brut permet alors de calculer le taux de conversion de la réaction. Afin de purifier le polymère, ce dernier est précipité dans le méthanol avant d'être filtré et séché toute la nuit dans une étuve.

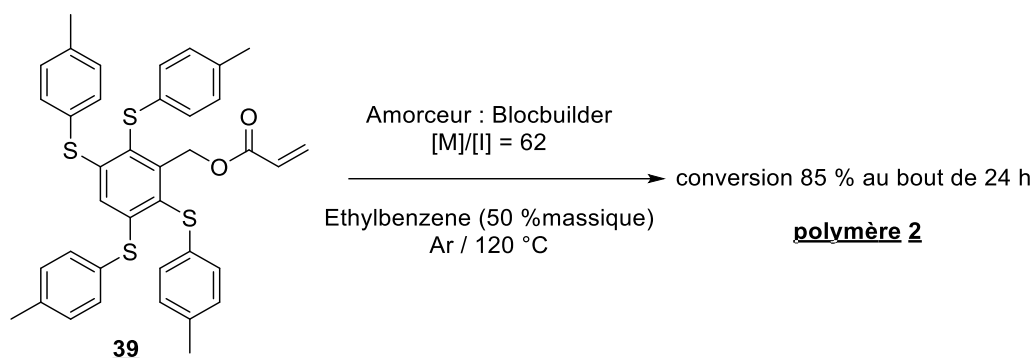


Schéma 34 : Polymérisation de l'acrylate tetrasulfuré **39**

Le profil GPC transcrit en masse molaire grâce à la calibration par du polystyrène est décrit dans la figure ci-dessous (Figure 70). Il est mieux défini que dans le cas du monomère persulfuré, mais, la masse molaire moyenne du polymère obtenu est, une nouvelle fois, peu élevée - 2 700 g/mol - et la polydispersité est forte (1,65).

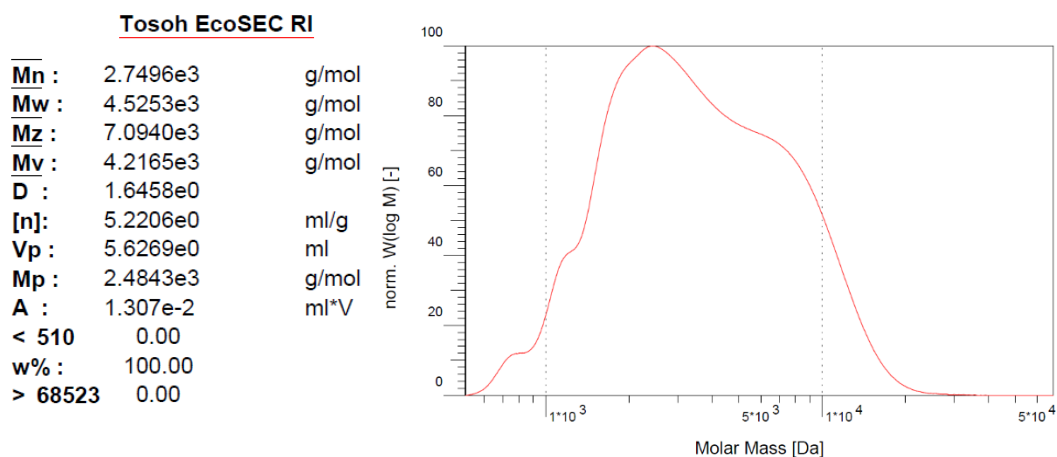
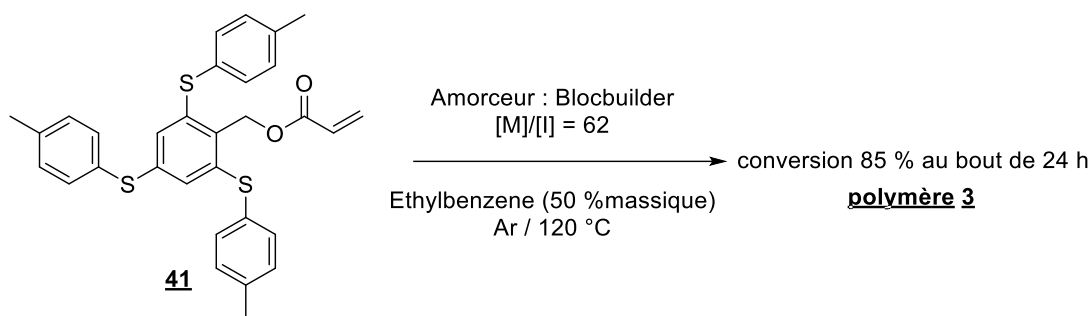


Figure 70 : Résultat de l'analyse GPC du polymère **2**. À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du polymère, calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC du polymère transcrit en masse molaire grâce à sa calibration.

Le monomère trisulfuré est également polymérisé par voie radicalaire contrôlée. Les conditions expérimentales sont scrupuleusement identiques à celle de la polymérisation du composé tetrasulfuré présenté précédemment. Le schéma réactionnel et l'analyse GPC sont présentés dans la figure suivante.



Tosoh EcoSEC RI

| | | |
|--------------------|----------|-------|
| \overline{M}_n : | 5.3759e3 | g/mol |
| \overline{M}_w : | 8.8881e3 | g/mol |
| \overline{M}_z : | 1.2962e4 | g/mol |
| \overline{M}_v : | 8.3591e3 | g/mol |
| D : | 1.6533e0 | |
| [n] : | 8.5168e0 | ml/g |
| Vp : | 5.1054e0 | ml |
| Mp : | 9.2350e3 | g/mol |
| A : | 1.239e-2 | ml*V |
| < 705 | 0.00 | |
| w% : | 100.00 | |
| > 97543 | 0.00 | |

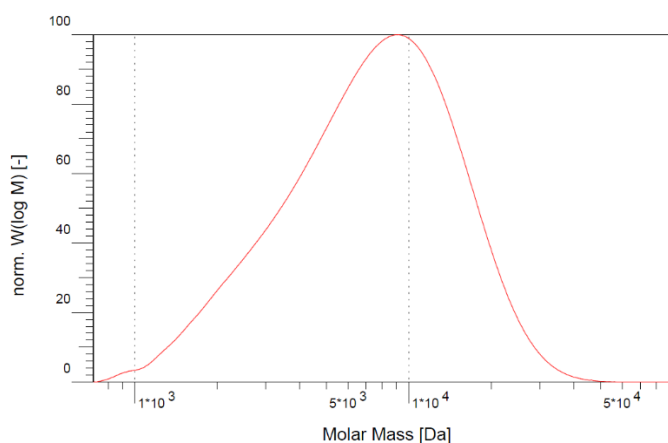


Figure 71 : Conditions de polymérisation et analyse GPC de polymère **3**. En haut polymérisation de l'acrylate trisulfuré **41**, à gauche masse moléculaire moyenne \overline{M}_n , \overline{M}_w et indice de polydispersité D du polymère calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC du polymère transcrit en masse molaire grâce à sa calibration.

Ici encore, la polydispersité du polymère obtenue est élevée pour une polymérisation radicalaire contrôlée. Cependant, le profil GPC est bien meilleur que dans les deux cas précédents. Les masses molaires moyennes obtenues ici (5 400 g/mol) sont plus grandes que dans le cas d'un monomère entièrement substitué, mais cela ne représente qu'un polymère avec une dizaine d'unités.

Pour faciliter la polymérisation, il est possible de réaliser une copolymérisation avec un autre monomère.

Copolymérisation avec le styrène :

Pour améliorer la polymérisation des monomères persulfurés, ils ont été copolymérisés avec du styrène. L'effet de cette copolymérisation est étudié sur deux monomères : le **14** et le **30**. Ces composés ont été choisis, d'une part, parce que le monomère **14** a déjà été polymérisé, d'autre part, parce que le monomère **30** est l'analogue du **14** avec une chaîne latérale plus longue. Ils devraient donc tous les deux polymériser. Plusieurs essais de polymérisation ont été réalisés en faisant varier le pourcentage de styrène.

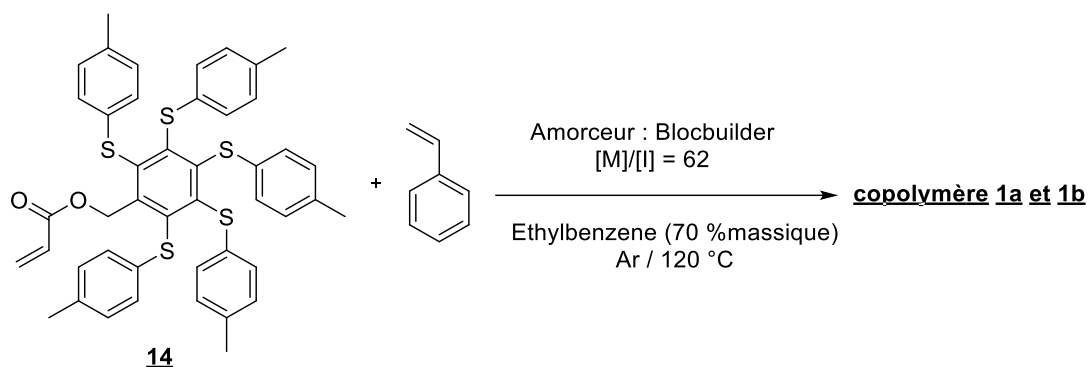


Figure 72 : Copolymérisation de l'acrylate **14** avec du styrène

Deux polymérisations ont été réalisées avec le monomère **14**, les pourcentages molaires de styrène lors de ces réactions étant de 60 % et de 40 %. À chaque fois, le copolymère statistique obtenu est analysé après 24 heures de réaction : par RMN, pour déterminer le taux de conversion et, par GPC, pour connaître sa masse molaire moyenne. L'analyse des copolymères est fournie dans le Tableau 15 qui suit.

| Copolymère | Monomère (%molaire) | Styrène (%molaire) | Conversion | Masse molaire du copolymère (g/mol) | Polydispersité |
|------------|---------------------|--------------------|------------|-------------------------------------|----------------|
| 1a | 40 % | 60 % | 35 % | 2 700 | 1,6 |
| 1b | 60 % | 40 % | 30 % | 1 700 | 2,1 |

Tableau 15 : Récapitulatif des caractéristiques des copolymères obtenus

Comme pour le cas « 100 % de monomère » exposé dans la partie précédente, les masses molaires moyennes du polymère obtenu sont très faibles. Plus il y a de monomères dans la réaction, plus la polydispersité augmente. Cela est visible sur les courbes d'élutions obtenus par GPC (Figure 73). Le pic observé, correspondant au plus grand volume d'élution, est obtenu le monomère de départ.

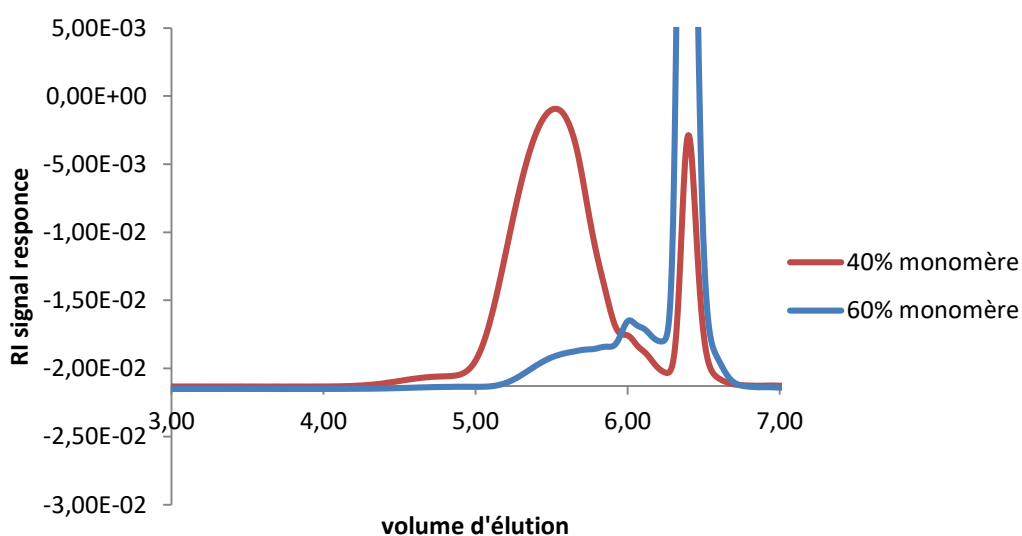


Figure 73 : Profil GPC brut des copolymères **1a** et **1b**, en rouge pour 40 % d'acrylate, en bleu pour 60 % d'acrylate

Avec 60 % de styrène, la polymérisation est meilleure. Cependant, la masse molaire du polymère reste faible. Le deuxième monomère devrait mieux polymériser en raison de l'éloignement de la fonction polymérisable du cœur de l'astérisque. Quatre polymérisations ont été réalisées avec le monomère **30**. Le pourcentage molaire de styrène lors de ces réactions est respectivement de 90 %, 80 %, 60 % et 40 %. Cette fois-ci le taux de styrène va être augmenté jusqu'à 90 % pour tenter d'améliorer au le plus possible la polymérisation

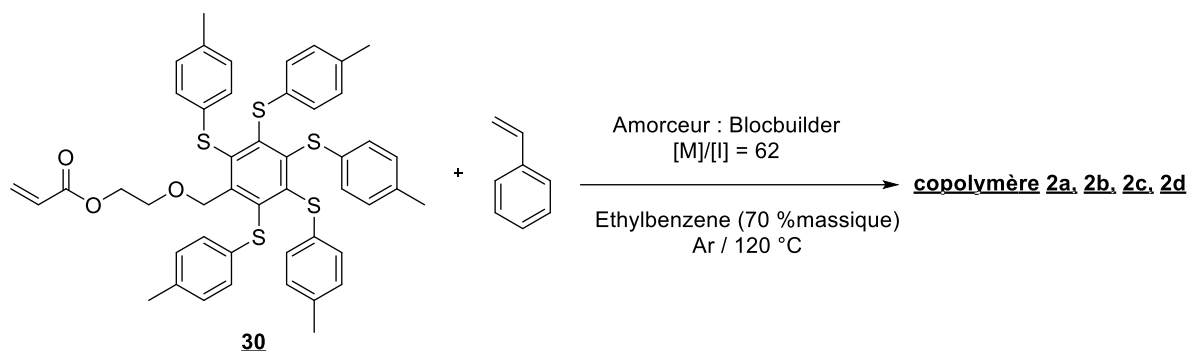


Schéma 35 : Copolymérisation de l'acrylate **30** avec du styrène

Comme précédemment, le copolymère statistique obtenu est analysé après 24 heures de réaction par RMN et par GPC. L'analyse des copolymères est fournie dans le Tableau 16 qui suit.

| Copolymère | Monomère (%molaire) | Styrène (%molaire) | Conversion | Masse molaire du copolymère (g/mol) | Polydispersité |
|------------|---------------------|--------------------|------------|-------------------------------------|----------------|
| 2a | 10 % | 90 % | 75 % | 10 000 | 1,45 |
| 2b | 20 % | 80 % | 60 % | 16 000 | 1,8 |
| 2c | 40 % | 60 % | 35 % | 2 900 | 2,5 |
| 2d | 60 % | 40 % | 30 % | 3 000 | 2,8 |

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques des copolymères obtenus

Pour les expériences avec un fort pourcentage de styrène (90 % et 80 %), la réaction possède un bon taux de conversion. De plus, les masses molaires moyennes obtenues par GPC calibré pour du polystyrène sont élevées (respectivement 10 000 et 16 000 g/mol). Les chaînes du copolymère obtenues sont plus longues pour 20 % de monomères que pour 10 %. Cela vient peut-être d'un problème de manipulation. En polymérisation radicalaire contrôlée, les masses molaires sont définies par la quantité d'initiateur introduit dans la réaction (de l'ordre de 10 mg pour ces réactions). Si quelques grains restent sur les parois du ballon, ou encore, si une partie de l'initiateur ne réagit pas, cela aura un grand impact sur la masse molaire finale du polymère. Lorsque le taux de styrène diminue, la conversion de la réaction se fait de moins en moins. Le polymère obtenu possède une nouvelle fois une faible masse molaire et une très grande dispersité. La figure suivante représente le profil GPC des différentes polymérisations.

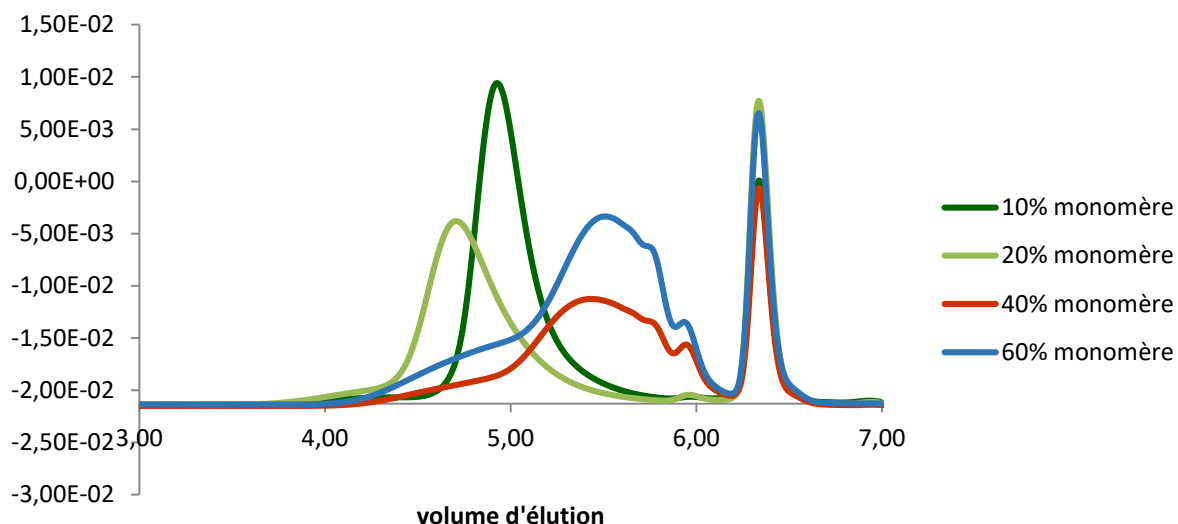


Figure 74 : Profil GPC brut des copolymères **2a**, **2b**, **2c**, **2d**. En bleu pour 60 % d'acrylate, en rouge pour 40 % d'acrylate, en vert clair pour 20 % d'acrylate, en vert foncé pour 10 % d'acrylate

Le composé issu de la réaction avec 90 % de styrène est visiblement le mieux défini. Plus le taux de styrène diminue, plus le profil GPC est mal défini, comme dans le cas d'une polymérisation avec 100 % de monomère soufré.

Il est donc possible de synthétiser des copolymères d'astérisques polyaromatiques soufrés avec le styrène. Cependant, pour obtenir un polymère avec une grande masse molaire et une dispersité restreinte, il est nécessaire d'avoir un haut pourcentage en styrène. Afin d'augmenter la porosité, et ainsi, la capture du radon, ces polymères doivent être réticulés. Cette réticulation va ainsi créer un réseau au sein du polymère.

Réticulation

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour créer des polymères réticulés avec les monomères aromatiques polysoufrés. La première consiste à créer un copolymère directement avec un agent réticulant tel que le divinylbenzène. Mais, les polymères réticulés étant très souvent insolubles leur analyse par RMN ou GPC est quasiment impossible. Pour pouvoir caractériser ces polymères, une autre méthode de réticulation, en deux étapes, est utilisée. La première étape consiste à créer un copolymère avec le méthacrylate de glycidyle. Ce copolymère est analysable, comme ceux obtenus avec le styrène, par GPC et RMN. Il peut être ensuite réticulé par réaction d'une diamine sur l'époxide du glycidyle. Cette seconde méthode sera d'abord détaillée.

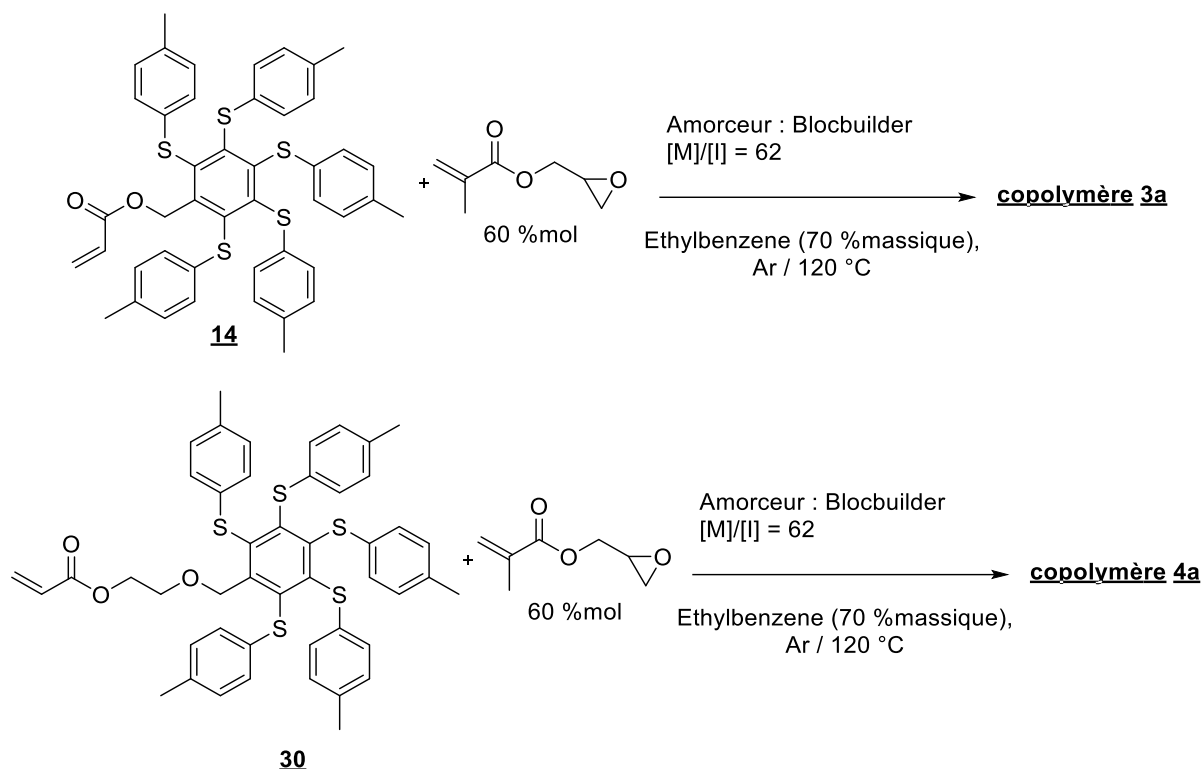


Schéma 36 : Copolymérisation de l'acrylate **14** et **30** avec du styrène le méthacrylate de glycidyle

Les deux monomères étudiés précédemment (**14** et **30**) sont copolymérisés avec 60 % molaire de méthacrylate de glycidyle (Schéma 36). Cette valeur a été choisie car elle permet d'avoir une polymérisation correcte, tout en ayant une quantité importante de monomères persulfurés. La trituration effectuée afin d'enlever le solvant et le méthacrylate non consommé est réalisée dans le pentane afin d'empêcher la fonction époxyde de réagir. Dans les deux cas, la conversion de la réaction est bonne.

L'analyse par GPC du copolymère issu de l'acrylate **14** révèle une masse molaire moyenne (environ 10 000 g/mol), mais une grande polydispersité (1,8) (Figure 75).

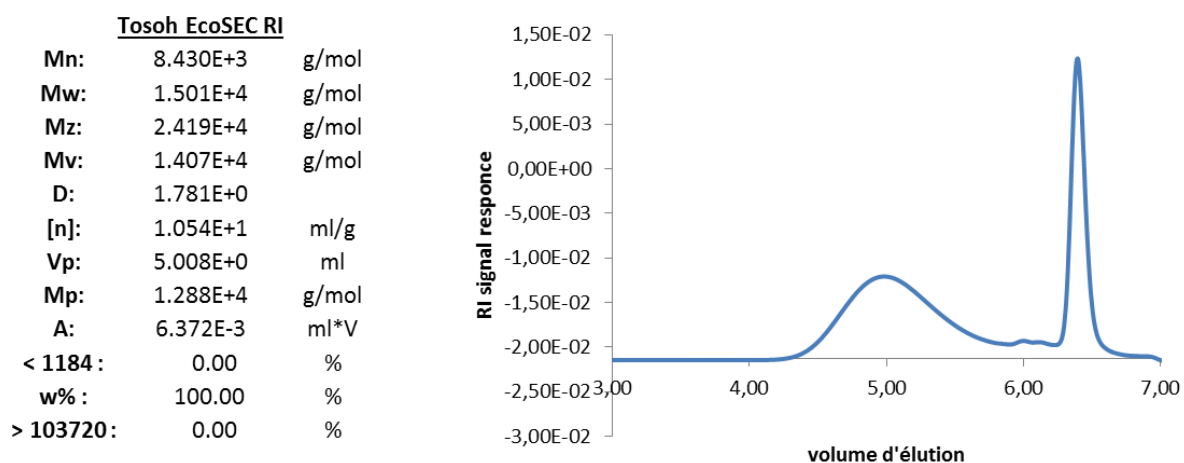


Figure 75 : Analyse GPC du copolymère **3a** À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du copolymère, calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC brut des copolymères

Dans le cas du monomère avec la chaîne étendue **30**, l'analyse par GPC révèle une masse molaire moyenne du copolymère du même ordre de grandeur que précédemment (Figure 76). Cependant, la polydispersité de ce dernier est plus grande, cela peut s'expliquer par de possibles réactions de transfert et de réticulation dues au CH₂ contenu dans de la chaîne.

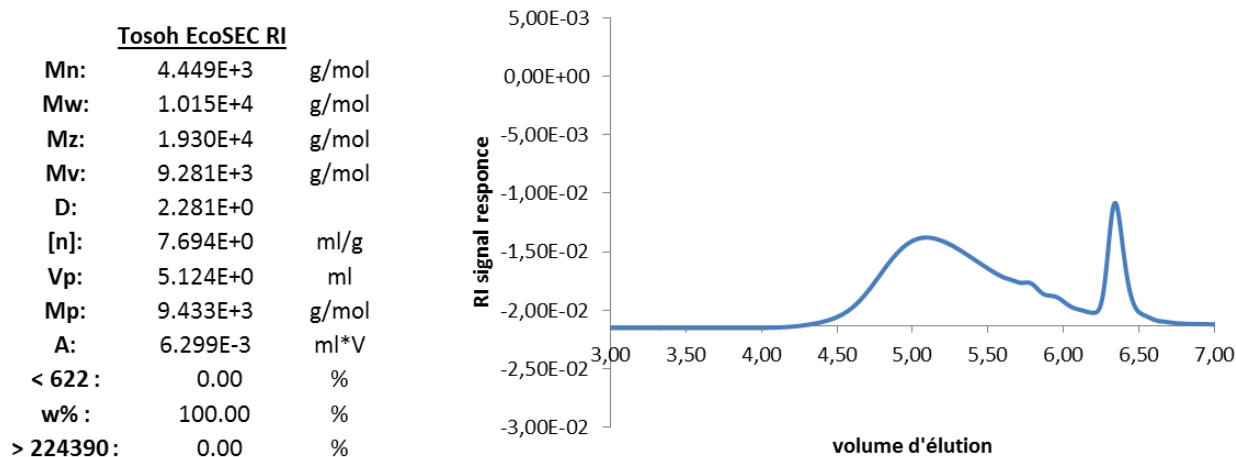


Figure 76 : Analyse GPC du copolymère **4a**. À gauche masse moléculaire moyenne M_n et M_w et indice de polydispersité D du copolymère calculés à partir de sa GPC calibrée avec du polystyrène, à droite profil GPC brut des copolymères

L'analyse des spectres RMN ¹H de ces deux copolymères permet de calculer le pourcentage de glycidyle incorporé dans le polymère. À partir de ces données, les polymères sont réticulés grâce au diaminopropane. Pour cela, le polymère est chauffé à reflux dans le méthanol avec 0,5 équivalent de diamine par groupement glycidyle. La diamine réagit avec le groupement époxyde du glycidyle pour réticuler le polymère et ainsi former les copolymères **3b** et **4b**.

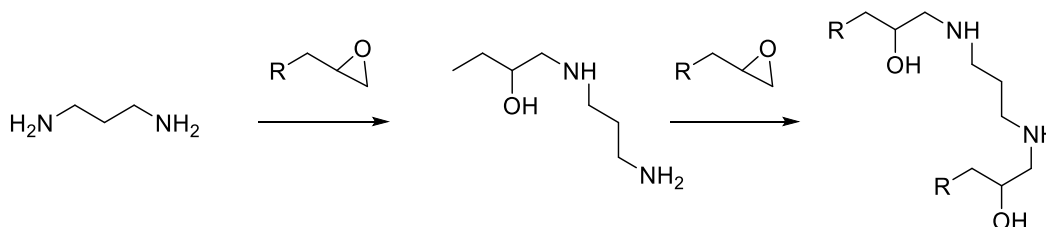


Schéma 37 : Réticulation du polymère par action d'une diamine sur un époxyde

Ces réactions ont été réalisées dans un tube à essais car les polymères réticulés sont généralement insolubles et prennent en masse. Il est ensuite très difficile de récupérer le polymère sans casser le contenant (ici il a été nécessaire de casser le tube à essais).

Les deux mêmes monomères (**14** et **30**) ont également été polymérisés avec du divinylbenzène afin de les réticuler. Comme pour les réactions de copolymérisation précédentes, le monomère est dissous dans de l'éthylbenzène. Dans ces réactions, 20 % molaire de divinylbenzène ont été utilisés afin d'obtenir un polymère avec un degré de réticulation similaire à celui obtenu avec les amines. Encore une fois les polymérisations ont lieu dans un tube à essais afin de pouvoir le casser pour récupérer les polymères. Les deux polymères obtenus sont triturés dans du THF et du dichlorométhane afin d'enlever le solvant de réaction et les monomères qui n'auraient pas réagi. Ils sont ensuite séchés pendant une nuit à l'étuve.

Les polymères réticulés seront testés pour l'adsorption du radon. Pour obtenir un polymère de plus grande taille en utilisant les astérisques persulfurés pur, une autre voie de polymérisation a été essayée. Il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

4.3.4 Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

Introduction

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ring-opening metathesis polymerisation ou ROMP, en anglais) a commencé à être étudiée dans le milieu des années 50.

La polymérisation de type ROMP est un processus d'extension de chaîne où le mélange d'oléfine cyclique est converti en matériel de polymérisation (Schéma 38). Le mécanisme de polymérisation est basé sur la métathèse d'oléfine qui est un processus d'échange de double liaison carbone-carbone assisté par des métaux.

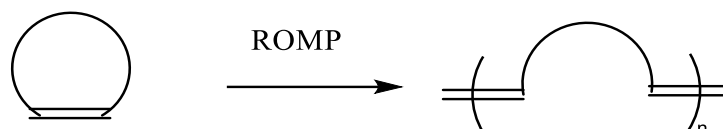


Schéma 38 : Exemple général d'une ROMP

Un mécanisme général de ce type de polymérisation, proposé par Chauvin²²⁴, est illustré dans le Schéma 39. Ce mécanisme se décompose en trois étapes comme la plupart des mécanismes en chaîne : l'initiation, la propagation et la terminaison. L'initiation démarre avec la coordination d'un complexe de métaux de transition alkylidène. Par la suite, une cycloaddition [2+2] forme un intermédiaire metalocyclobutane qui peut subir une réaction de réarrangement cyclique pour générer un nouveau complexe alkylidène. Cela constitue le début de l'extension de la chaîne du polymère. Bien que la taille de ce complexe soit plus grande que le complexe de départ, sa réactivité vis-à-vis d'oléfines cycliques reste similaire à celle de l'initiateur de départ. L'étape de propagation est une succession de réactions similaires à celle décrite précédemment et formant le polymère, décrite précédemment. Enfin, l'étape de terminaison est souvent réalisée par l'ajout d'un autre réactif. Cet ajout permet de retirer et désactiver sélectivement le métal de transition de la fin de la chaîne du polymère ainsi que de fonctionnaliser les bouts de chaînes. Lors de ce mécanisme, des réactions de transfert de chaînes intra et intermoléculaires peuvent également avoir lieu.

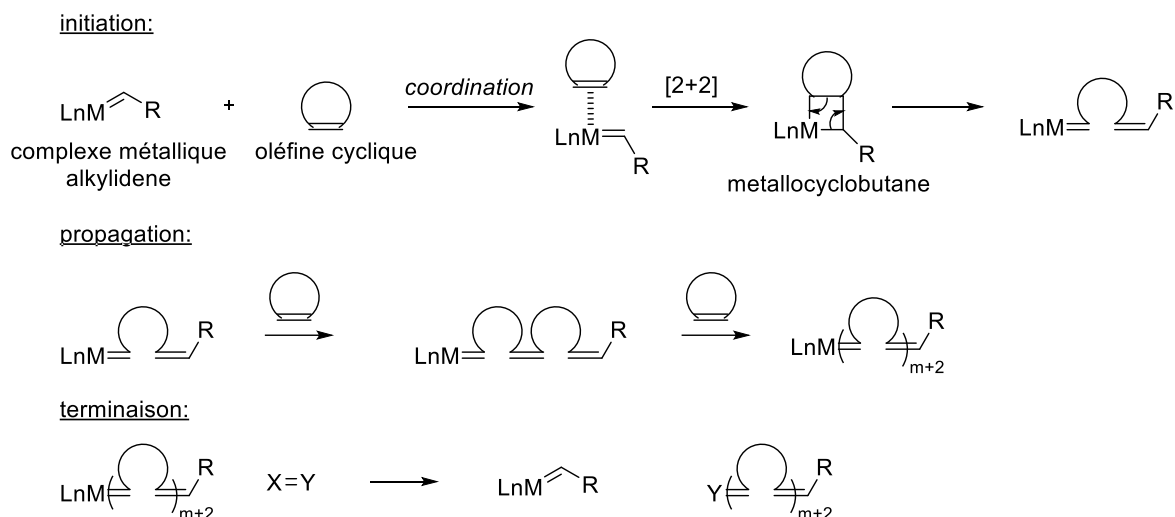


Schéma 39 : Mécanisme en chaîne d'une ROMP proposé par Chauvin ²²⁴

Les oléfines cycliques les plus utilisées dans les ROMP sont celles possédant une grande contrainte telles que le cyclobutène, le cyclopentène, le cis-cyclooctène ou le norbornène²²⁵. Pour effectuer la polymérisation de ces monomères, différents catalyseurs sont employés. Historiquement, les premiers catalyseurs permettant d'effectuer une ROMP sont des catalyseurs « non définis ». Ziegler et Natta²²⁶ sont les premiers à découvrir que certains sels de titane étaient capables de polymériser l'éthylène et le propylène. Plus tard, Truett *et al.*²²⁷ découvrent la possibilité de polymériser le norbornène avec des mélanges hétérogènes d'halogénures de tungstène, de titane et de molybdène. La polymérisation se trouve renforcée par l'utilisation d'acides forts de Lewis à base d'aluminium. Une large gamme d'autres systèmes de catalyseurs à base de métaux de transition a été découverte par différents groupes. Katz²²⁸ fut l'un des premiers à rapporter en 1976 l'utilisation d'un catalyseur bien défini capable de réaliser une ROMP. Aujourd'hui, toute une gamme de catalyseurs à base de titane, de tantale, de tungstène, de molybdène ou encore de ruthénium, sont connus pour réaliser les ROMP.²²⁹

Synthèse

Pour réaliser des polymérisations de type ROMP, les 7-oxanorbornènes suivants ont été synthétisés.

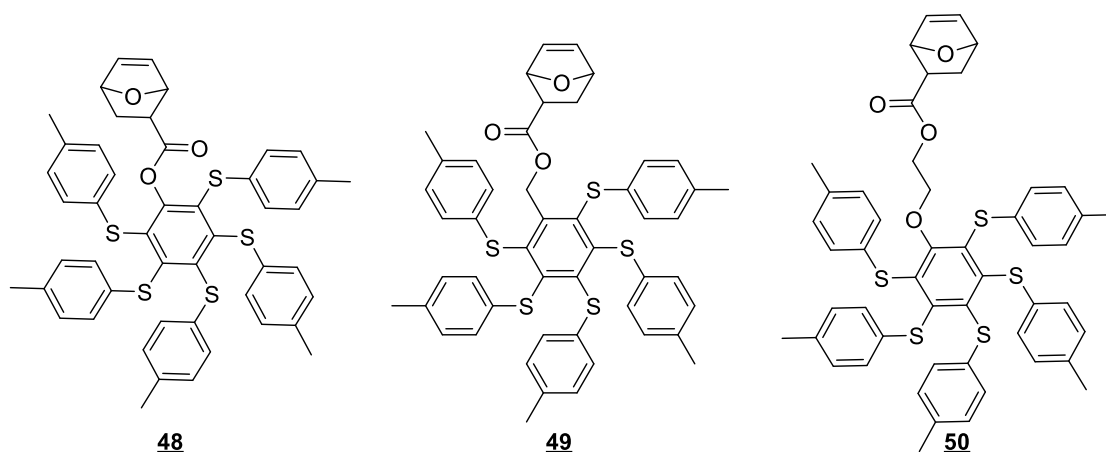


Figure 77 : Oléfines cycliques synthétisées pour la polymérisation de type ROMP

La formation de l'oxanorbornène est réalisée par une réaction de Diels-Alder du furane sur un acrylate. Cette réaction est un équilibre. Pour le déplacer, le furane est utilisé comme solvant. La réaction est chauffée à reflux pendant 72 heures (Schéma 40).

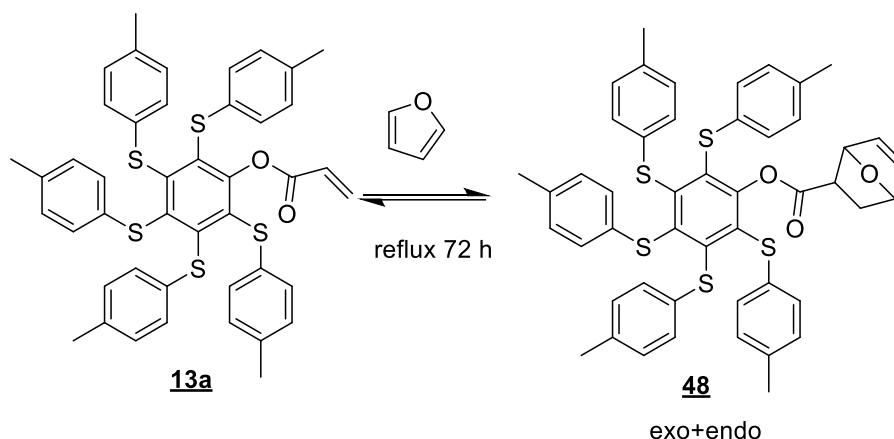


Schéma 40 : Synthèse de l'oxanorbornène **48**

Cette première étape de la synthèse a été réalisée avec l'acrylate **13a**, le **14** et le **30**. Les oxanorbornènes correspondants sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 50 %. L'acrylate qui n'a pas réagi peut être séparé de l'oxanorbornène par colonne chromatographique. Une fois isolée, la RMN ^1H des oxanorbornènes révèle que ces derniers se trouvent sous forme de mélange endo /exo (60/40). Ces composés n'ont pas été séparés et ont directement été utilisés pour l'étape de polymérisation. Cette dernière, de type ROMP, a été réalisée selon le schéma ci-dessous.

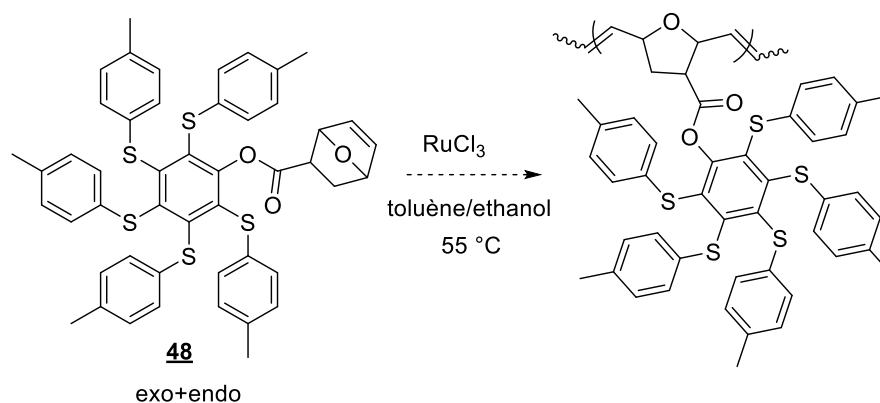


Schéma 41 : Polymérisation de type ROMP du monomère **13a**

Cette polymérisation est effectuée sous argon dans un mélange toluène/éthanol chauffé à 55 °C en présence de 5 % de RuCl_3 comme catalyseur. Ces types de polymérisations ont lieu principalement dans des solvants protiques. Cependant, nos molécules n'étant pas solubles dans ces solvants, du toluène a été ajouté pour augmenter la solubilité. Le chlorure de ruthénium a été choisi car il a déjà été utilisé pour effectuer des ROMP sur des 7-oxanorbornènes. Malheureusement, dans notre cas, aucune formation de polymères n'est constatée. Par CCM et par RMN du proton la réaction de rétro Diels-Alder est même observée.

4.3.1 Conclusion sur la synthèse des polymères dendritiques

La synthèse de polymères dendritiques n'est pas une chose aisée, cependant des oligomères de ces derniers ont pu être synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. De plus un certains nombres de copolymères ont été obtenus (réticulés ou non). Ces derniers pourront être analysés pour la capture du radon.

4.4 Polymères supramoléculaires par liaisons hydrogène

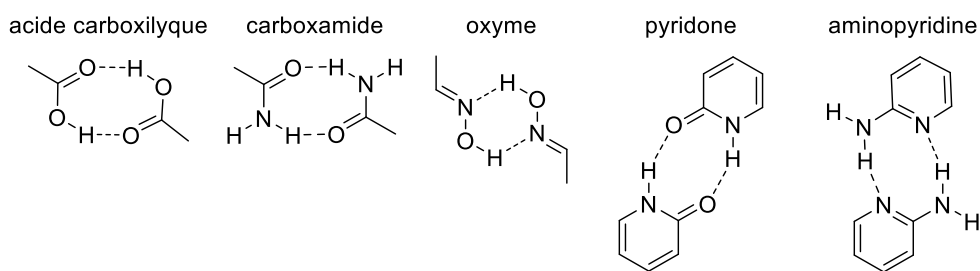
4.4.1 Introduction

Comme cela a été décrit précédemment (partie **3.2.1**) toutes sortes de polymères poreux sont développés ces dernières années pour diverses applications. Ces polymères peuvent être séparés en plusieurs grandes classes : les polymères par liaisons covalentes tels que les COFs et les polymères hyperbranchés, et les polymères de coordination tels que les MOFs ou, plus récemment, les polymères par liaisons hydrogène. Ces derniers ont été développés par Wuest *et al.* et par plusieurs autres groupes.

Dans ce type de polymères, les molécules s'associent les unes aux autres par liaison hydrogène pour former un réseau hyperbranché. Une liaison hydrogène, parfois appelée pont hydrogène, est une force attractive entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif ayant un ou des doublets non liants comme l'oxygène ou l'azote. Elle est notamment responsable de l'appariement des brins de l'ADN. La force de cette interaction est variable mais se situe en moyenne entre 16 et 20 kJ/mol. Ce qui représente une énergie plus forte que celle des forces de Van der Waals, mais beaucoup moindre

que pour une liaison covalente C-H, C-C ou C-O. La Figure 78 montre des exemples de liaisons hydrogènes entre deux molécules.

exemple de liaisons hydrogènes au sein de deux molécules identiques



exemple de liaisons hydrogènes au sein de deux molécules différentes

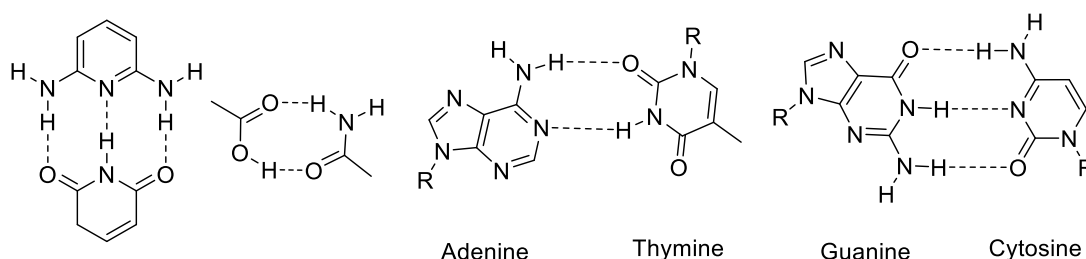


Figure 78 : Exemples de liaisons hydrogène

Les composés possédant plusieurs fonctions pouvant créer des liaisons hydrogène ont tendance à former des superstructures (ou polymères). Par exemple, l'acide trimésique est connu pour cristalliser selon un réseau hexagonal. L'idée est de réaliser un édifice similaire grâce aux astérisques persulfurés. Il convient alors de synthétiser un composé pouvant réaliser plusieurs liaisons hydrogène. Une des solutions les plus simples est de les fonctionnaliser avec des fonctions acides carboxyliques pour donner des molécules similaires à celle représentée sur la Figure 79.

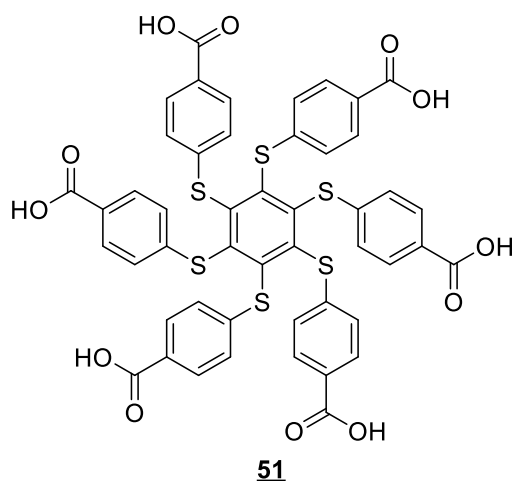


Figure 79 : Exemple d'astérisque persulfuré décoré avec des acides carboxyliques

4.4.2 Synthèse

Pour obtenir un astérisque persulfuré avec des acides carboxyliques, la substitution aromatique de l'hexafluorobenzène est effectuée avec l'acide 2-mercaptobenzoïque. Les conditions expérimentales de cette réaction sont similaires à celles des sulfurations vues précédemment. Ici encore, 1,5 équivalent de thiol par atome de fluor est utilisé. En revanche, il faut au moins deux fois plus d'équivalent de base que de thiol car l'acide carboxylique sera déprotoné avec le premier équivalent de base, puis le thiolate n'est formé qu'avec le deuxième équivalent. Cette fois-ci, ce n'est pas un thiophénol substitué en para qui a été utilisé car l'acide 2-mercaptobenzoïque est moins cher que l'acide 4-mercaptobenzoïque. La réaction est chauffée à 120 °C et suivie par RMN du fluor pendant plusieurs jours (Schéma 42). Cependant le produit hexasulfuré n'est pas obtenu. Cela se voit de deux façons : le mélange réactionnel n'est pas jaune (couleur caractéristique des composés aromatiques hexasulfurés) et un pic caractéristique des atomes fluorés apparaît sur le spectre RMN ¹⁹F. La réaction est arrêtée après 5 jours par ajout lent d'acide chlorhydrique afin de neutraliser la base et de faire précipiter le produit. Le solide obtenu est alors filtré, rincé à l'eau distillée et séché. Il est quasiment impossible de purifier par colonne de silice ce type de composé car les acides carboxyliques le rendent peu soluble et beaucoup trop polaire. Pour enlever le thiol n'ayant pas réagi ainsi que son disulfure, le produit est trituré vigoureusement dans l'éthanol. L'analyse du produit par RMN révèle la présence d'un seul produit symétrique pas entièrement substitué. La HRMS de ce composé révèle alors qu'il s'agit d'un composé tétrasubstitué ayant possiblement la structure **52**.

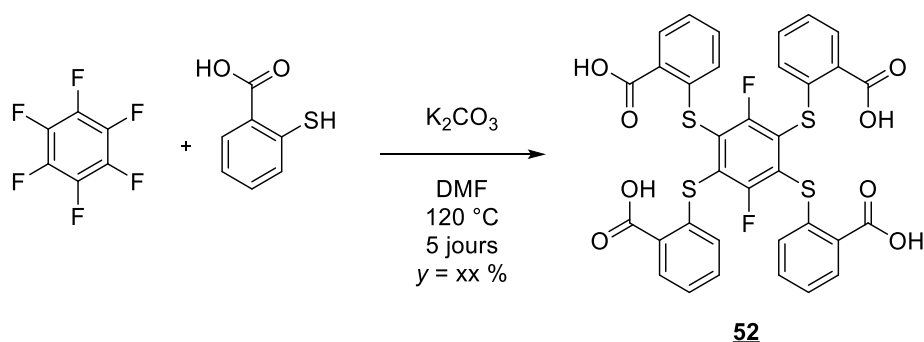


Schéma 42 : Persulfuration de l'hexafluorobenzène par l'acide 2-mercaptobenzoïque

Ce composé tétrasubstitué n'est pas celui escompté. Il est malgré tout intéressant pour la formation de polymères par liaison hydrogène. Les acides carboxyliques ont un caractère protique, les réactions de substitution aromatique sont connues pour n'être pas complètes en présence de solvant protique. Afin de réaliser une substitution totale de l'hexafluorobenzène, il est nécessaire d'enlever le caractère protique de l'acide : une solution pour ce faire est d'estérifier l'acide.

Pour cela, le disulfure de l'acide 4-mercaptobenzoïque est estérifié puis réduit afin d'obtenir le thiol correspondant (Schéma 43) ²³⁰. Le disulfure est utilisé dans cette réaction car, lors de l'étape d'estérification et de purification une partie du thiol peut s'oxyder en disulfure. L'estérification de ce dernier est donc réalisée dans du méthanol en présence d'acide sulfurique concentré. Le disulfure diester méthylique ainsi obtenu est réduit en thiol. Le zinc métallique utilisé lors de cette réaction doit être préalablement activé. Pour cela, il est écrasé dans un mortier. Cette opération d'activation a pour effet d'abîmer la couche d'oxyde de zinc présente à la surface, cette oxydation empêcherait sa réaction par phénomène de passivation.

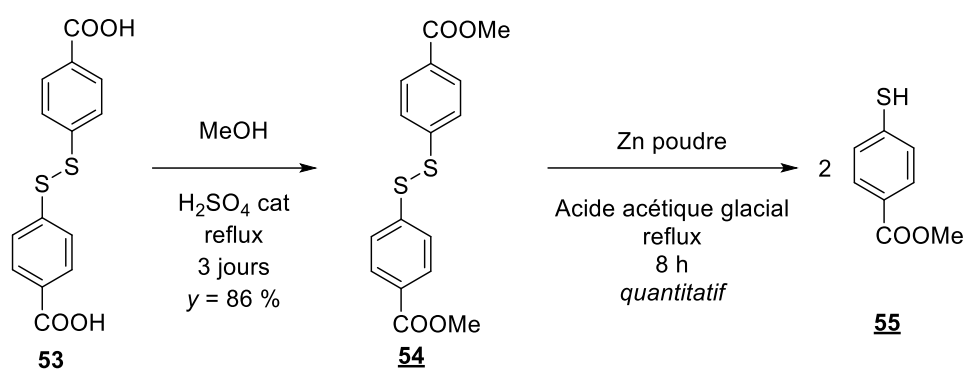


Schéma 43 : Synthèse du 4-mercaptobenzoate de méthyle

Le thiol ainsi obtenu est utilisé dans la réaction de substitution aromatique de l'hexafluorobenzène (Schéma 44). Un avantage dû à l'utilisation de l'ester à la place de l'acide carboxylique est que cela réduit le nombre d'équivalent de base lors de cette réaction alors que l'acide carboxylique en consommait un équivalent. Pour ne pas risquer une déméthylation lors de la réaction le mélange réactionnel n'est chauffé qu'à 40 °C, ce qui s'avère suffisant pour former le composé souhaité. Enfin, un dernier avantage à l'utilisation de l'ester à la place de l'acide carboxylique réside dans la possibilité de purifier le produit obtenu par chromatographie sur colonne de gel de silice. En effet, l'ester est soluble dans une large gamme de solvants ainsi que l'astérisque formé. Ce dernier est finalement obtenu avec un rendement de 87 % après purification.

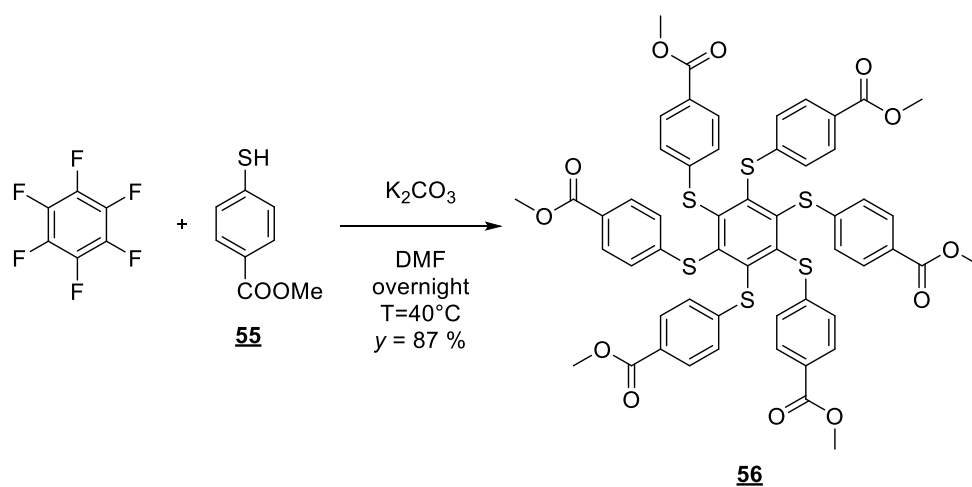


Schéma 44 : Persulfuration complète de l'hexafluorobenzène par le 4-mercaptobenzoate de méthyle

L'astérisque **56** obtenu est ensuite hydrolysé (Schéma 45)²³¹. Pour effectuer cette réaction de saponification, l'astérisque est dissout dans un mélange THF/H₂O. Le THF est utilisé dans ce cas pour solubiliser l'astérisque. Le mélange est chauffé à reflux pendant toute la nuit en présence d'hydroxyde de lithium. La réaction est arrêtée par ajout d'acide chlorhydrique, ce qui a pour effet de faire précipiter l'astérisque hexa-acide **51**. Le composé est récupéré par simple filtration.

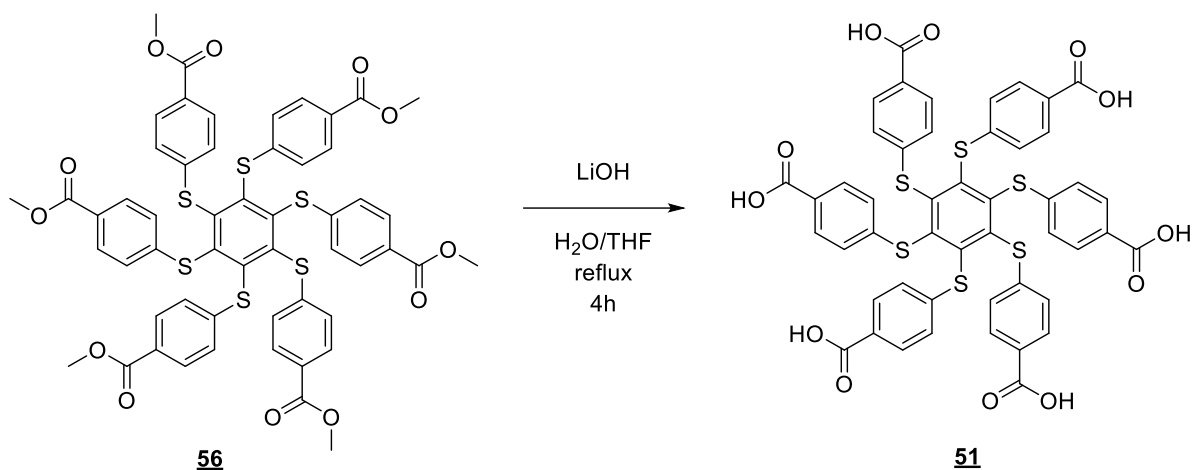


Schéma 45 : Saponification de l'astérisque **56**

La même synthèse est réalisée avec le disulfure issu de l'acide 2-mercaptobenzoïque afin d'obtenir le 2-mercaptobenzoate de méthyle. Cependant, la substitution de l'hexafluorobenzène par ce thiol est anormalement longue et l'astérisque correspondant n'a jamais été obtenu malgré plusieurs tentatives.

Afin de créer d'autres composés susceptibles de réaliser des polymères par liaison hydrogène et de varier les structures, le cœur aromatique est changé. La sulfuration du tétrabromopyrène est alors étudiée en utilisant la même méthode de substitution aromatique que pour le cœur benzénique. La formation des trois composés suivants (Figure 80) est donc envisagée.

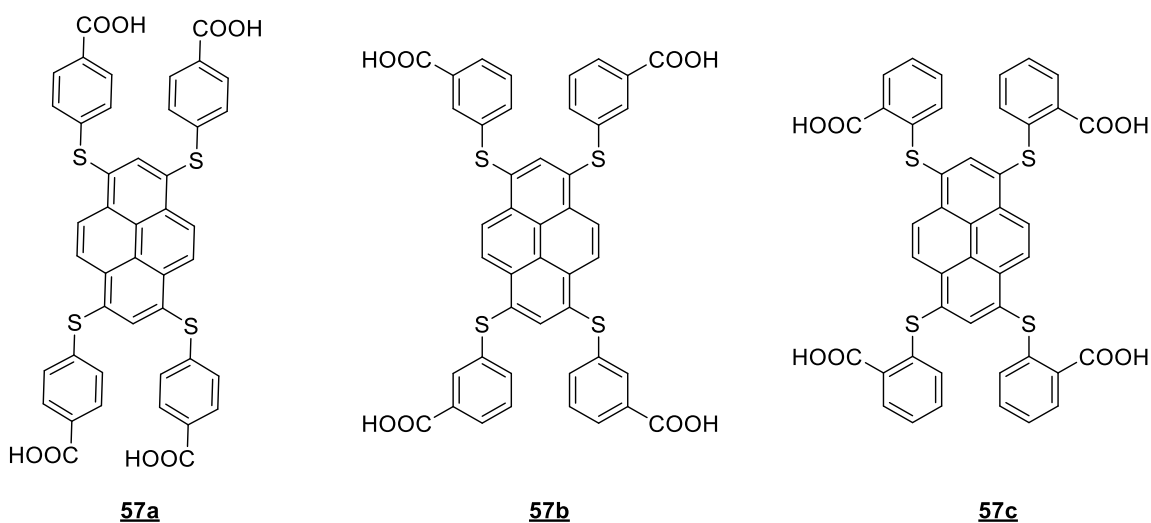


Figure 80 : Structure de pyrènes tétrasubstitués pour la formation de polymères par liaisons hydrogènes

La réaction est essayée directement avec les acides libres dans les conditions de réactions similaires à celles de la substitution des composés benzéniques. Le nombre d'équivalent de thiol par halogène pour la substitution du pyrène est de 1,2. Comme cela a été indiqué précédemment, il est nécessaire d'utiliser au moins deux équivalents de base par thiol, l'acide se faisant déprotoner avant le thiol. Le problème majeur avec cette réaction est qu'il n'est pas possible de la suivre. En effet, plusieurs composés sont insolubles dans la majorité des solvants, ce qui rend un suivi RMN impossible. De plus, les produits intermédiaires et finaux sont trop polaires pour pouvoir migrer avec une CCM. Seul l'aspect de la réaction qui passe du gris au jaune fluo nous renseigne sur son avancement. La réaction est chauffée à 80 °C pendant au moins quatre jours pour faire en sorte qu'elle soit complète.

La réaction est stoppée par ajout lent d'acide chlorhydrique, ce qui a pour effet de précipiter le produit de la réaction. Le précipité jaune est ensuite filtré et rincé à l'eau distillée. Le précipité est enfin trituré dans de l'éthanol à chaud (50 °C) afin d'éliminer le thiol et le disulfure correspondant.

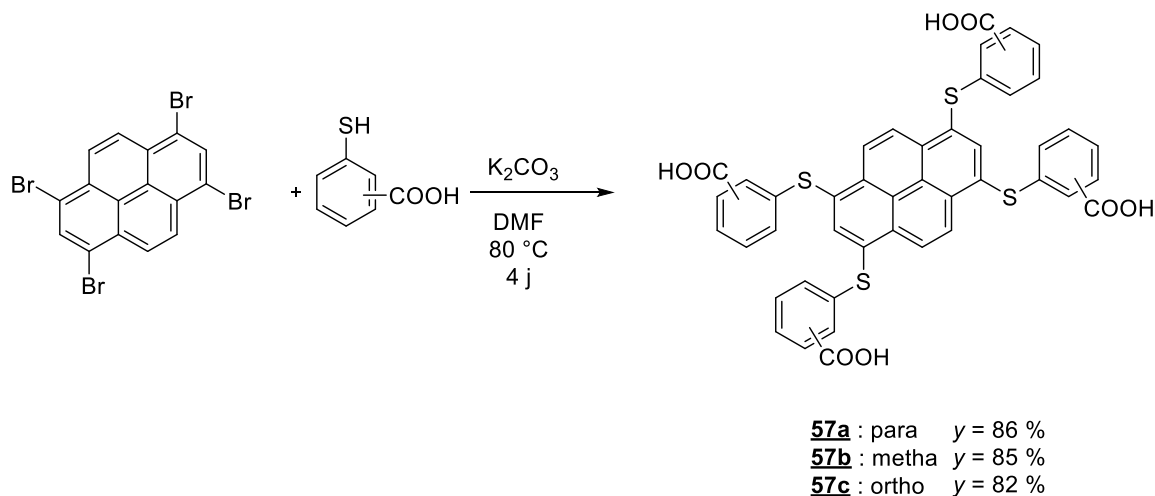


Schéma 46 : Synthèse des composés **57a**, **57b** et **57c**

Il semble que les composés obtenus possèdent tous environ 10 % d'impuretés ou d'auto-assemblage. Si ce sont des impuretés, il n'a pas été possible de les enlever par trituration. Ces composés sont néanmoins testés tels quels pour la capture du radon. Afin d'obtenir des composés plus purs, il faudrait passer par les esters pour rendre les composés plus solubles et moins polaires et ainsi pouvoir les purifier par colonne. Par manque de temps, il n'y a pas eu d'essais supplémentaires.

En conclusion, quatre composés persulfurés décorés avec des acides carboxyliques ont été formés. Ces derniers pourront être testés pour l'adsorption du radon.

4.5 Conclusion

Dans ce travail, une dizaine de nouveaux monomères ont été produits. Le peu d'étapes de synthèse nécessaire à la fabrication de ces monomères ont permis, à chaque fois, la synthèse de plusieurs grammes de produit. Cependant, la polymérisation de ces monomères a été un véritable challenge. Devant les problèmes de polymérisation, plusieurs solutions ont été envisagées :

- éloigner la fonction polymérisable du cœur du dendrimère
- diminuer l'encombrement de la molécule en réduisant le nombre de soufre
- changer la méthode polymérisation (polymérisation radicalaire, polymérisation radicalaire contrôlée, copolymérisation, ROMP).

Grâce à ces efforts, nous avons réussi à obtenir une dizaine polymères à tester pour l'adsorption du radon. Pour remédier à ces problèmes de polymérisation, nous avons également élaboré des molécules décorées avec des acides carboxyliques. Ces molécules peuvent réaliser des polymères de coordination par liaisons hydrogène.

C. Partie C : Résultat et analyse de l'adsorption du radon

5. Chapitre 5 : résultats des mesures d'adsorption

5.1 Introduction

Les mesures d'adsorption des différents matériaux décrits dans le chapitre 2 et ceux réalisés dans le chapitre 4 ont été effectuées avec le banc de mesure réalisé au CPPM. La plupart de ces mesures sont faites sous un flux d'azote à différentes températures afin de discriminer rapidement les bons adsorbants des autres. Grâce à la collaboration avec des physicochimistes de l'Institut de Chimie des Milieux et matériaux de Poitiers, et surtout, de l'institut Jean Lamour, les caractéristiques physiques des principaux charbons et CMSs (surface spécifique, distribution de la taille de pore, analyse élémentaire) ont pu être mesurés et permettent d'établir le début d'un modèle pour l'adsorption du radon.

Le facteur K des composés les plus adsorbants a également été mesuré dans l'hélium afin d'envisager leur utilisation dans la purification du gaz de la chambre de dérive de SuperNEMO. Grâce à ces résultats, une usine anti-radon a été construite au CPPM afin de réaliser les tests d'émanation du tracker de SuperNEMO.

SuperNEMO est censé prendre des mesures pendant 10 ans. Cela signifie que les usines anti-radon vont également fonctionner une dizaine d'années. Une question essentielle est donc de savoir si le charbon actif subit un vieillissement au cours du temps. Pour répondre à cette question, la colonne de charbon de Modane utilisée lors de l'expérience NEMO 3 (cf. Chapitre 1) a été démontée au mois de décembre 2013 et plusieurs échantillons ont été récupérés et étudiés.

5.2 Résultat de l'adsorption du radon dans l'azote de 20 °C à - 50 °C

Afin de déterminer rapidement les facteurs d'adsorption du radon dans les différents matériaux étudiés, les échantillons ont été mesurés sous un flux d'azote de 10 L/h et à un bar de pression. En général, les mesures ont été effectuées entre 20 °C et - 50 °C, même si certains tests ont été réalisés ponctuellement à - 80 °C.

Une partie des échantillons mesurés tout au long de ces trois dernières années de travail (plus d'une cinquantaine) est résumée dans le Tableau 17. La principale limitation du nombre de matériaux étudiés est le temps de mesure qui est très long. Chaque échantillon ayant été en moyenne mesuré trois fois, pour un temps de mesure qui varie entre une demi-journée et quatre jours en moyenne.

| Charbons actifs | CMSs | Aérogels carbonés | Zéolithe | Molécules organiques | Polymères dendritiques |
|------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| K48 | | | | CC3 | polymère 1 |
| K48 Spécial | Carboxen 1000 | | | Me ₁₂ CC3 | polymère 2. |
| SHIRASAGI G2x4 | Carboxen 1012 | aérogel D | Molecular sieves, 3 Å | CC13 bêta | polymère 3 |
| Nuclearcarb 208C 5KI3 | Carboxen 1021 | aérogel J | Molecular sieves, 4 Å | CB6 | copolymère 1a |
| | Carboxen 1016 | aérogel K | | CB7 | copolymère 1b |
| Nuclearcarb 208C 5TEDA | Carboxen 1018 | aérogel K11 | Molecular sieves, 5 Å | CB8 | copolymère 2a |
| | Carboxen 569 | aérogel J35 | | 48 | copolymère 2b |
| Aquacarb | Carbosieve SIII | aérogel J14 | Molecular sieves, 13X | 54a | copolymère 2c |
| Environcarb 207C | Carbosieve G | | Sicade-1 | 54b | copolymère 2d |
| Carboact | | | | 54c | copolymère 3b |
| | | | | | copolymère 4b |

Tableau 17 : Liste des matériaux testés

5.2.1 Résultat de l'adsorption du radon par les composés carbonés

Dans cette partie, nous faisons la description des facteurs d'adsorption des composés carbonés, à savoir : les charbons actifs, les tamis moléculaires organiques et les aérogels carbonés.

Les charbons actifs

Les résultats d'adsorption pour les charbons actifs sont très variés. Le K48 et le K48 Spécial sont deux charbons provenant de la République Tchèque. Ils ont déjà servi dans l'expérience NEMO 3 afin de purifier le radon présent dans l'air du laboratoire entourant le détecteur. Ces deux charbons actifs, sous forme de grains de quelques millimètres, présentent tous les deux de bonnes propriétés d'adsorption. Le charbon SHIRASAGI G2x4 est un charbon actif japonais produit par la société Japan EnviroChemicals. Il a été utilisé dans l'expérience à bas bruit de recherche de la matière noire XMASS. Il se présente sous la forme de comprimés cylindriques de 1 mm de diamètre et de 3 à 4 mm de longueur. Bien que sélectionné dans un premier temps par la collaboration XMASS, son utilisation a été abandonnée à cause d'une radiopureté insuffisante. Les charbons actifs nuclearcarb, environcarb et aquacarb ont été fournis par l'entreprise Chemviron Carbon. Ces charbons possèdent une granularité plus petite que ceux cités précédemment. Les Nuclearcarb est un charbon actif développé principalement pour la capture des gaz radioactifs dans l'industrie nucléaire. L'Environcarb a été conçu pour la purification de l'air de ses biogaz. L'Aquacarb qui possède une granularité encore plus faible, est utilisé pour le traitement des eaux. Enfin, le carboact est un charbon actif purement synthétique très connu dans les expériences de physique des particules car il possède une très bonne radiopureté. Malheureusement, il n'est plus fabriqué à ce jour.

Le Tableau 18 regroupe les résultats d'adsorption du radon à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux d'azote, obtenus pour les charbons précités.

| Échantillons | K à 20 °C (kg/m ³) | K à 0 °C (kg/m ³) | K à - 30 °C (kg/m ³) | K à - 50 °C (kg/m ³) |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| K48 | 13 ± 2,8 | 14 ± 0,8 | 73 ± 5,5 | 232 ± 13 |
| K48 Spécial | 12,5 ± 1,8 | 20 ± 1,1 | 69 ± 5,6 | 276 ± 14 |
| Shirasagi G2x4 | 6,3 ± 0,8 | 24 ± 1,4 | 69 ± 5,5 | 253 ± 8 |
| Nuclearcarb 208C 5KI3 | 7,0 ± 1,3 | 15 ± 1,0 | 56 ± 4,3 | 190 ± 11 |
| Nuclearcarb 208C 5TEDA | 4,4 ± 1,9 | 11 ± 0,8 | 40 ± 3,5 | 170 ± 11 |
| Aquacarb | 6,9 ± 1,0 | 17 ± 1,3 | 88 ± 2,5 | 351 ± 17 |
| Environcarb 207C | 13,3 ± 2,5 | 21 ± 1,2 | 101 ± 5,8 | 270 ± 13 |
| Carboact | 17,1 ± 5,9 | 29 ± 1,4 | 182 ± 11 | 480 ± 22 |

Tableau 18 : Coefficient d'adsorption K des charbons actifs à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N₂

Les coefficients d'adsorption des charbons sont en moyenne assez proches les uns des autres et concordent avec ceux donnés dans la littérature. Les erreurs données ici proviennent de l'incertitude de mesure des divers appareils (masse, concentration de radon, ...), à cela il faudrait ajouter la dispersion des mesures qui est de 5 % environ (cf. : Tableau 7, p48). Les valeurs nulles sont attribuées aux mesures dont le signal à 609 Kev mesuré grâce au détecteur Ge est équivalent au bruit de fond.

Malgré la dispersion des résultats, nous constatons une claire supériorité du Carboact pour chacune des températures. D'autres charbons disponibles commercialement, comme l'Environcarb 207C, les K48 et le Shirasagi, présentent une bonne adsorption importante et, curieusement, plus importantes que celle des deux Nuclearcarb. Il est intéressant de noter que l'Aquacarb, malgré des résultats moyens à 20 °C, 0 °C et - 30 °C, présente un coefficient d'adsorption important à - 50 °C. Ce résultat doit être pris avec précaution en attendant une confirmation expérimentale.

Des microbilles charbons (non activé) fabriqués à partir de sucre ont été fournies par l'Institut Jean Lamour. Ces matériaux ont été testés tout d'abord à 0 °C et à - 30 °C afin de déterminer le meilleur adsorbant (le 1g sucrose). Ce dernier a été mesuré à toutes les températures. Le Tableau 19 suivant regroupe ces résultats.

| Échantillons | K à 20 °C (kg/m ³) | K à 0 °C (kg/m ³) | K à - 30 °C (kg/m ³) | K à - 50 °C (kg/m ³) |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1g sucrose | 17.5 ± 3,5 | 41 ± 3,0 | 94 ± 13 | 173 ± 10 |
| 2g sucrose | N/D | 21 ± 2,1 | 44 ± 7,7 | N/D |
| 4g sucrose | N/D | 11,4 ± 1,4 | 0 | N/D |
| 8g sucrose | N/D | 5,5 ± 1,3 | 0 | N/D |

Tableau 19 : Coefficient d'adsorption K des charbons de sucre à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N₂

Ces données sont très intéressantes car il s'agit ici de charbons non activés qui adsorbent autant que les bons charbons actifs. Il serait intéressant de les activer afin de vérifier si l'adsorption du radon augmente une fois activé. Il faut noter que les charbons 4g et 8g n'adsorbent pas à - 30 °C, alors qu'ils le font à 0 °C. Une possible dégradation des matériaux lors de la réutilisation du charbon pour effectuer les mesures à - 30 °C peut expliquer leur absence d'adsorption.

Les CMSs

Les CMSs (carbon molecular sieve) ont des tailles de pores plus spécifiques que les charbons actifs. Dans ce travail, un grand nombre de ces composés, fabriqués par la compagnie Supelco et distribués par Sigma-Aldrich, ont été testés. Le Carbosieve SIII est notamment utilisé dans l'expérience GERDA.

| Échantillons | K à 20 °C (kg/m ³) | K à 0 °C (kg/m ³) | K à - 30 °C (kg/m ³) | K à - 50 °C (kg/m ³) |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Carboxen 1000 | 11,4 ± 0,9 | 29 ± 1,5 | 120 ± 5 | 485 ± 26 |
| Carboxen 1012 | 8,1 ± 0,7 | 14 ± 1,1 | 150 ± 6,6 | 290 ± 9 |
| Carboxen 1021 | 6,8 ± 0,7 | 17 ± 1,2 | 81 ± 5 | 134 ± 5 |
| Carboxen 1016 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Carboxen 1018 | 14,7 ± 1,0 | 40 ± 1,7 | 136 ± 7 | 500 ± 15 |
| Carboxen 569 | 3,7 ± 1,6 | 7,8 ± 1,6 | 14 ± 1,2 | 100 ± 6 |
| Carbosieve SIII | 16,5 ± 1,1 | 60 ± 2,4 | 158 ± 10 | 518 ± 24 |
| Carbosieve G | 10,7 ± 1,0 | 28 ± 1,8 | 81 ± 6 | 429 ± 14 |

Tableau 20 : Coefficient d'adsorption K des tamis moléculaires organiques à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N₂.

Les coefficients d'adsorption des CMSs varient plus que ceux des charbons actifs. Ceci est probablement dû à la distribution de la taille de pores beaucoup plus restreinte des CMSs à l'inverse des charbons actifs. Ils possèdent aussi une surface effective très réduite dans certains cas, en particulier, pour le Carboxen 1016 et, dans une moindre mesure, pour le Carboxen 569. À l'inverse, le Carboxen 1000, 1018 et le Carbosieve SIII possèdent une très forte adsorption qui est supérieure à celle du Carboact. Notons qu'une précédente mesure du Carbosieve SIII donnait un coefficient d'adsorption de 730 m³/kg. Cette mesure a été effectuée avec un ancien banc de mesures et dans des conditions de régénération différentes de celles employées actuellement. Pour ces raisons cette valeur n'est pas considérée dans l'analyse actuelle en attendant une nouvelle mesure de ce composé.

Les aérogels

Les aérogels carbonés ont été fournis par l'Université de Grenade ; ils n'ont pas été conçus pour l'adsorption, mais pour la catalyse. Cependant, leur porosité en fait des candidats de choix pour l'adsorption du radon.

| Échantillons | K à 20 °C (kg/m ³) | K à 0 °C (kg/m ³) | K à - 30 °C (kg/m ³) | K à - 50 °C (kg/m ³) |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| aérogel D | 15,5 ± 2,7 | 34 ± 3,8 | 210 ± 11 | 342 ± 26 |
| aérogel J | 15,9 ± 3,0 | 37 ± 4,0 | 182 ± 10 | 420 ± 25 |
| aérogel K | 13,8 ± 2,7 | 40 ± 4,2 | 165 ± 10 | 416 ± 26 |
| aérogel K11 | 21,7 ± 3,4 | 50 ± 4,9 | 227 ± 12 | 414 ± 52 |
| aérogel J35 | 10,8 ± 2,5 | 21 ± 3,4 | 137 ± 8 | 315 ± 12 |
| aérogel J14 | 16,2 ± 2,6 | 25 ± 3,3 | 255 ± 13 | 402 ± 25 |

Tableau 21 : Coefficient d'adsorption K des aérogels carbonés à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N₂

Le Tableau 21 montre que les aérogels sont d'excellents adsorbants et possèdent les meilleurs coefficients d'adsorption entre 20 °C à - 30 °C. Cependant, ils restent moins performant que certains CMS à - 50 °C. Ces matériaux de recherche sont trop chers pour être utilisés dans une expérience comme SuperNEMO. Le séchage par CO₂ supercritique est l'une des principales contraintes dans la réalisation de ces adsorbants, pourrait cependant être remplacé par des techniques moins onéreuses.

Dépendance du facteur K avec la température

La pression partielle du radon étant très faible, l'adsorption peut être modélisée par une loi de la même forme que la loi d'Arrhenius :

$$K = Ae^{\frac{E}{RT}} \quad (17)$$

où :

- K est le coefficient d'adsorption en kg/m³
- A un facteur pré exponentiel
- E l'enthalpie d'adsorption en J/mol
- R la constante des gaz parfait en J.mol⁻¹.K⁻¹
- T la température en K.

Dans ces conditions, le coefficient d'adsorption K évolue de manière exponentielle en fonction de l'inverse de la température. La Figure 81 donne l'évolution du coefficient d'adsorption en fonction de la température pour trois des matériaux étudiés (Carboxen 1000 le K48 spécial et l'aérogel J35).

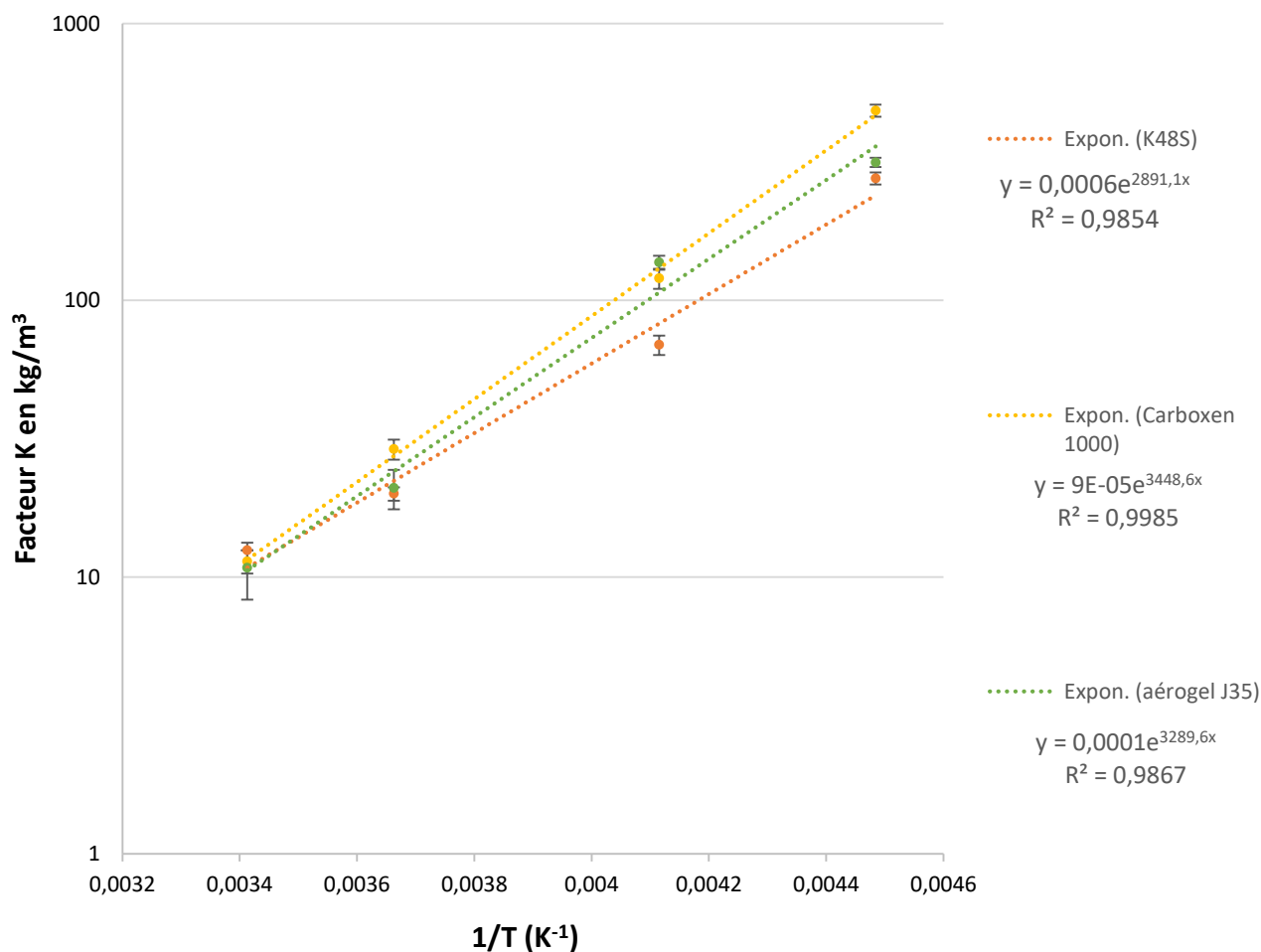


Figure 81 : Coefficient d'adsorption du radon K en fonction de l'inverse de la température.

De manière générale, la loi d'Arrhenius est vérifiée pour tous les adsorbants mesurés. Nous avons pu ainsi calculer l'enthalpie d'adsorption du radon dans les différents matériaux étudiés. Elle s'échelonne entre 23,5 et 30,5 kJ/mol en bon accord avec les données de la littérature⁶⁵.

De plus, à température ambiante, l'adsorption des différents matériaux est assez homogène et il est assez difficile de différencier les meilleurs adsorbants des moins bons. Ce n'est qu'à plus basse température que les écarts entre les adsorbants se font réellement. Les CMS apparaissent comme les meilleurs à ces températures, notamment le Carboxen SIII. En revanche, à - 30 °C les aérogels présentent pour la plupart des propriétés de capture supérieure à tous les autres matériaux. Notons également que les aérogels présentent la plus petite dispersion pour la capture du radon à - 50°C (Figure 82).

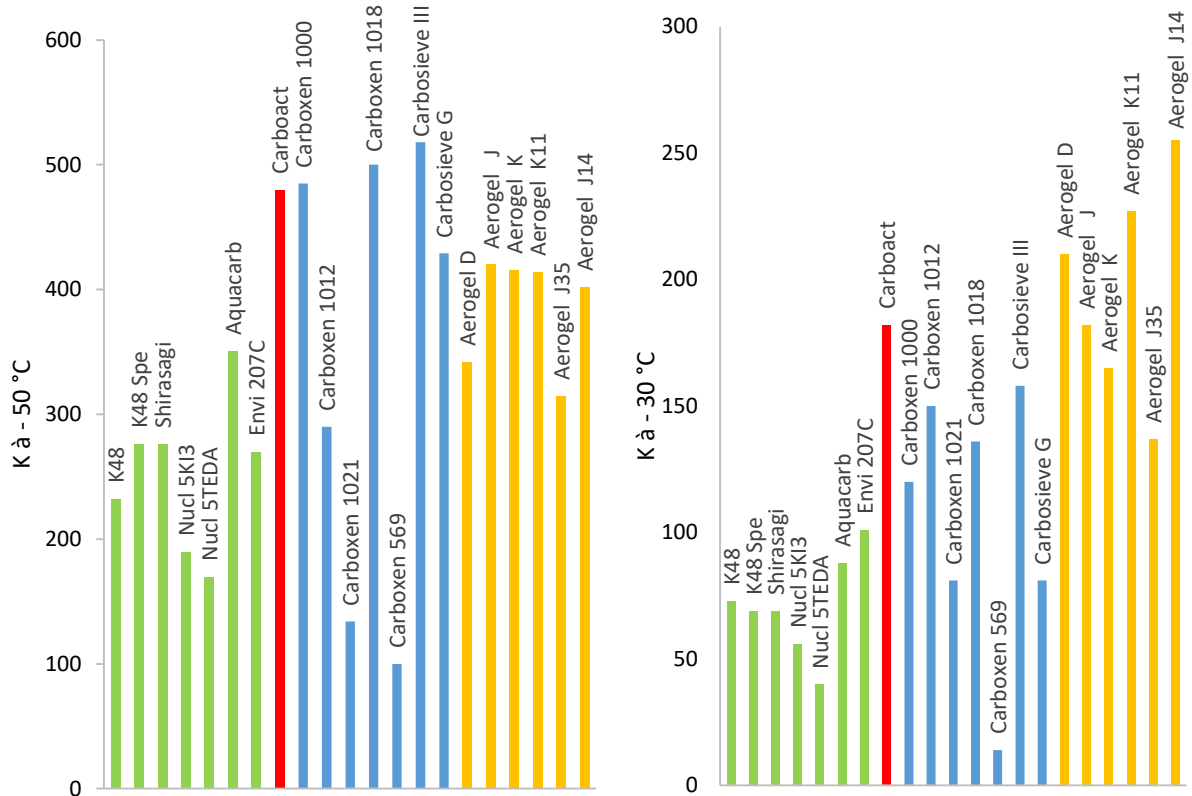


Figure 82 : Coefficient d'adsorption K en fonction du type d'adsorbant à - 50 °C et - 30 °C. En vert charbon actif, en bleu CMS, en jaune aérogel, en rouge Carboact.

5.2.2 Les adsorbants contenant des métaux

Afin d'étudier au mieux l'adsorption du radon, d'autres composés à base de métaux ont été mesurés, en particulier, des zéolithes et des MOFs. Les zéolithes, à base d'aluminium, présentent une concentration en ^{238}U beaucoup trop forte et ne peuvent pas être utilisées dans des expériences à basse activité comme SuperNEMO. En revanche, compte tenu de leur porosité très bien définie, leurs études peuvent nous aider à comprendre l'adsorption du radon. Les MOF, quant à eux, sont des matériaux très en vogue qui possèdent des surfaces effectives très grandes et dont certains ont déjà été utilisés pour la capture des gaz.

Les zéolithes

Les zéolithes (molecular sieves 3Å, 4Å, 5Å 13X et la sicade-1) ont été testées. La Sicade-1, produite par ZEPHIR ALSACE, est une zéolithe purement silicique avec un diamètre de pore de 0,6 nm. Ces matériaux ne sont pas idéaux pour le projet SuperNEMO car ils possèdent un taux d'émanation de radon trop important pour le projet. Cependant, leur diamètre de pore bien défini permettrait de nous éclairer sur la taille de pores à utiliser pour capturer le radon. Malheureusement, ces matériaux n'adsorbent que très peu le radon comparé aux charbons actifs (Tableau 22). Les interactions radon-carbone doivent être plus fortes que les interactions radon-silice.

| Échantillons | K à - 30 °C (kg/m ³) |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Molecular sieves, 3 Å | 0 |
| Molecular sieves, 4 Å | 0 |
| Molecular sieves, 5 Å | 3,4 ± 0,5 |
| Molecular sieves, 13X | 2,5 ± 1,0 |
| Sicade-1 | 20 ± 5,1 |

Tableau 22 : Coefficient d'adsorption des zéolithes - 30 °C sous flux de N₂

Malgré un coefficient de capture très faible, les zéolithes possédant des tailles de pores de 0,5 et 0,6 nm semblent adsorber d'avantage le radon que les autres.

Les MOFs

Parmi les différents Metal-Organic Frameworks actuellement disponibles sur le marché, nous avons décidé de mesurer l'adsorption du radon par la basolite C300. Ce MOF à base de cuivre est produit par la société BASF. La présence du cuivre, réputé très pur du point de vue de sa radioactivité, a orienté notre choix par rapport à d'autres MOFs à base d'aluminium ou zinc. Comme cela a été évoqué au chapitre 2, ce MOF est déjà connu pour pouvoir adsorber le xénon.

La mesure d'adsorption a été réalisée plusieurs fois avec la basolite C300. Cependant, pour deux raisons principales, les résultats ne sont pas reproductibles. Tout d'abord, le MOF se trouvant sous la forme d'une poudre très fine, lorsque le gaz passe dans la trappe remplie de cette poudre, celle-ci se compacte et finit par boucher la trappe, cela entraîne un changement important dans la concentration du radon dans un système dynamique comme le nôtre. Ensuite, ce MOF, lorsqu'il est chauffé sous vide à 200 °C, n'adsorbe quasiment plus le radon, ce qui pose un problème de régénération.

À - 30 °C sous flux d'azote, les coefficients d'adsorption suivants sont obtenus : 0, 50, 103 et 216. Malgré ces résultats non reproductibles, il est possible de conclure que la basolite C300 adsorbe le radon. Sa stabilité et sa formulation restent cependant encore à améliorer.

5.2.3 Les molécules organiques

À la base, les molécules organiques sont très intéressantes pour le projet SuperNEMO car ces dernières possèdent, en générale, une très bonne radiopureté. Le groupe d'Andy Cooper, de l'université de Liverpool, nous a fourni des cages moléculaires telles que le CC3 présentées dans le chapitre 2.

| Échantillons | K à 20 °C (kg/m ³) | K à 0 °C (kg/m ³) | K à - 30 °C (kg/m ³) | K à - 50 °C (kg/m ³) |
|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| CC3 | 4 ± 0,6 | 17 ± 1,7 | 60 ± 2,8 | 288 ± 17 |
| Me ₁₂ CC3 | 4.1 ± 3.2 | 14,4 ± 5,5 | 35 ± 8 | 19 ± 11 |
| CC13 bêta | 4,1 ± 2,1 | 11,9 ± 3,2 | 69 ± 9,6 | 187 ± 10 |

Tableau 23 : Coefficient d'adsorption des molécules organiques à 20 °C, 0 °C, - 30 °C et - 50 °C sous flux de N₂

Ces composés absorbent autant, voire plus, que certains charbons actifs. Le CC3 a d'ailleurs fait l'objet d'une publication¹²³. Cette molécule possède une cavité avec une taille très proche de celle du radon. C'est pour cette raison que le CC3 adsorbe aussi bien le radon. Dans le tableau ci-dessus, nous pouvons noter que le Me₁₂CC3 possède un coefficient d'adsorption plus faible à - 30 °C qu'à - 50 °C, ce qui est anormale. Cela vient du fait que ce composé se présente sous la forme d'une poudre très fine et a tendance à boucher la trappe comme pour le cas de la basolite

D'autres molécules organiques ont également été testées, notamment des cucurbituriles, et des calixarènes (cf. chapitre 2) : ces molécules n'adsorbent pas le radon. Ces molécules qui forment des macrocycles ont portant un diamètre similaire au radon (cf. : Figure 42, p : 57). La morphologie de ces molécules, c'est-à-dire l'empilement des molécules au sein du cristal pourrait expliquer l'absence d'adsorption. En effet, si les molécules se chevauchent cela réduit le diamètre d'ouverture des macrocycles empêchant ainsi le radon d'entrer à l'intérieur.

Les polymères et molécules synthétisés (chapitre 3) ont également été testés à - 30 °C sous flux d'azote : aucun n'adsorbe le radon. Les plupart des polymères obtenus dans le chapitre sont des polymères linéaires de faibles masses. Malgré la préorganisation due à la persulfuration des monomères, les polymères sont probablement trop courts pour créer de véritables cages pour le radon. Pour améliorer la probabilité de former des cages, les polymères ont été réticulés mais encore une fois l'adsorption en radon est nulle. Il en va de même pour les molécules décorés avec des acides carboxyliques et formant des polymères de coordinations.

L'absence d'adsorption de ces composés peut également s'expliquer par une porosité pas assez adaptés au radon. De plus, certains solvants utilisés lors de la synthèse peuvent rester coincer au sein des pores du matériau limitants ainsi son adsorption. Afin d'élucider ces interrogations des nouvelles mesures concernant ces composés doivent être effectuées.

En conclusion, certaines molécules organiques peuvent adsorber le radon avec des coefficients d'adsorption aussi bons que ceux des charbons actifs. Il est cependant difficile de fabriquer de nouveaux adsorbants. De plus, le coût de fabrication de nouvelles molécules est très important par rapport au coup d'un charbon actif traditionnel.

Comparaison de la capacité de purification des différents matériaux étudiés.

Afin de pouvoir comparer quantitativement les meilleurs adsorbants étudiés, nous allons considérer le cas pratique d'un dispositif anti-radon, composé d'un kilogramme d'adsorbant refroidi à - 50 °C, dans un circuit dont le flux est de 1 m³/h. La figure ci-dessous donne la valeur du facteur de réduction γ (voir chapitre 2) entre la concentration du radon à l'entrée et à la sortie du système. Les matériaux en vert sont les charbons actifs standard, en rouge, le carboact, en bleu, les CMS, en jaune, les aérogels et en violet, les cages organiques.

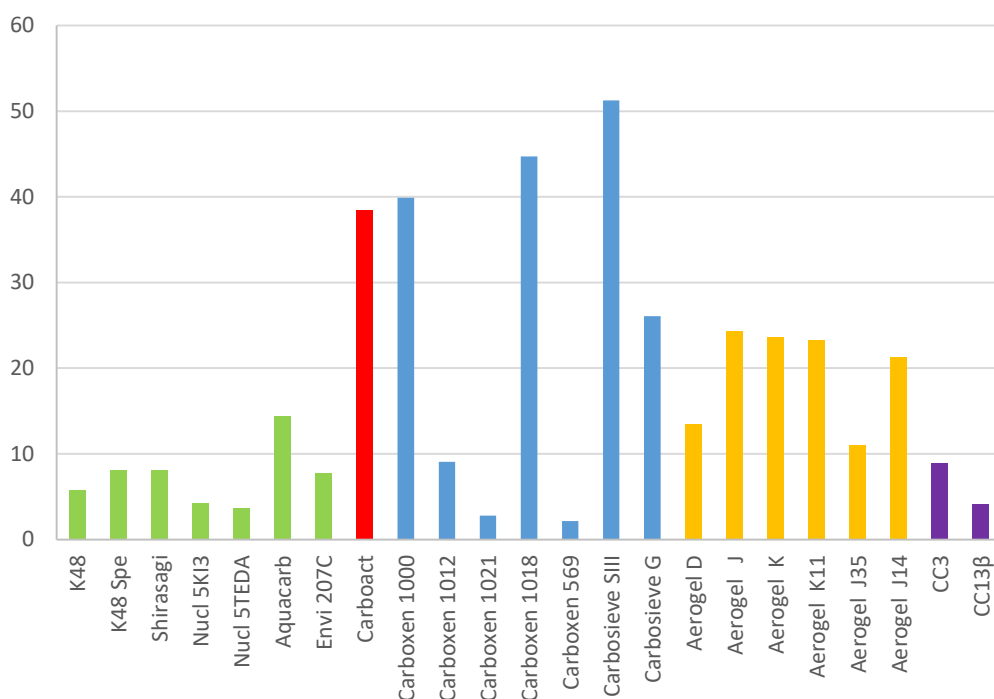


Figure 83: Facteur de réduction du radon pour une trappe de 1 kg à - 50 °C sous un flux de 1 m³/h

Avec un tel dispositif, les charbons actifs permettent de réduire le taux de radon d'un facteur compris entre 5 et 15, alors que les meilleurs CMS peuvent accroître la purification du gaz jusqu'à un facteur 50, pour la même quantité d'adsorbant. L'amélioration des propriétés d'adsorption permet ainsi d'atteindre de valeurs très importantes de purification nécessaires pour les expériences futures.

Il est maintenant utile de comprendre pourquoi certains matériaux adsorbent beaucoup et d'autre non.

5.3 Compréhension du phénomène d'adsorption dans les principaux matériaux

Afin de mieux connaître l'adsorption du radon, les charbons actifs et CMSs ont été envoyés à l'Institut Jean Lamour de Lorraine pour mesurer les caractéristiques physiques de ces matériaux.

5.3.1 Paramètres physiques des principaux charbons actifs et CMS

Les charbons actifs et les CMSs ont été étudiés par l'Institut Jean Lamour grâce à la mesure de leurs isothermes d'adsorption et de désorption (N₂ et CO₂). À partir de ces données, la distribution de tailles de pores a pu être calculée pour chaque matériau ainsi que leur surface spécifique. La figure suivante représente la distribution de tailles de pores du Carbosieve SIII et du charbon K48. Comme on pouvait s'y attendre, le CMS a une distribution beaucoup plus spécifique que le charbon actif.

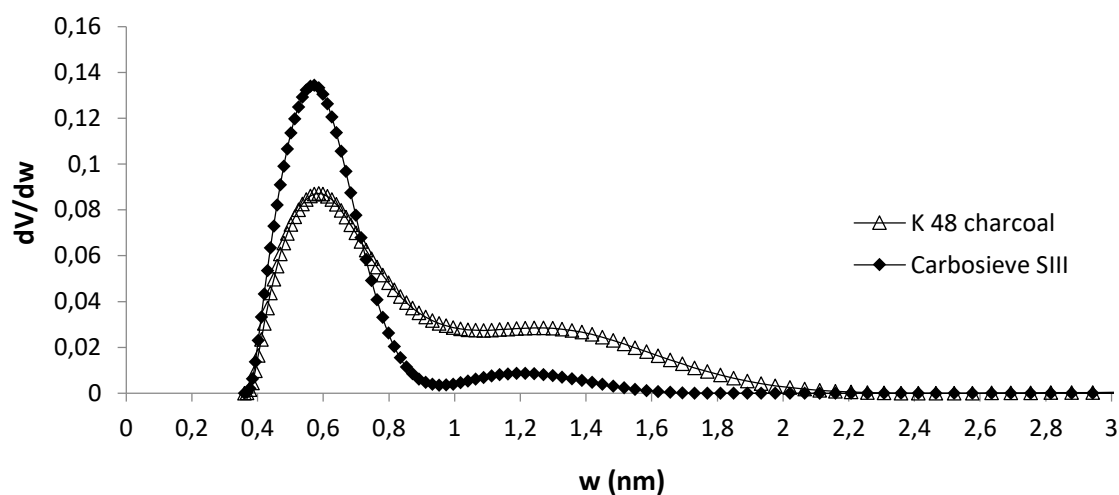


Figure 84 : Distribution de la taille de pore du Carbosieve SIII et du charbon K48

Cette distribution est utilisée pour calculer le volume de pore cumulé pour certains intervalles de taille de pore : < 0,5 nm, entre 0,5 et 0,7 nm, entre 0,7 et 0,9 nm, entre 0,9 et 1,2 nm, entre 1,2 et 1,6 nm, et entre 1,6 et 2 nm, ainsi que le volume ultramicroporeux (< 0,7 nm), supermicroporeux (entre 0,7 et 2 nm) et microporeux total (< 2 nm) (voir Tableau 24). Il est important de noter que les caractéristiques mesurées de la porosité, données dans le tableau ci-dessous, diffèrent parfois de manière importante par rapport aux données reportées par les fabricants (Tableau 11).

| Échantillons | S _{BET} N ₂ (m ² /g) | V _{< 0,5 nm} (cm ³ /g) | V _{0,5-0,7 nm} (cm ³ /g) | V _{0,7-0,9 nm} (cm ³ /g) | V _{0,9-1,2 nm} (cm ³ /g) | V _{1,2-1,6 nm} (cm ³ /g) | V _{1,6-2 nm} (cm ³ /g) | V _{<0,7 nm} (cm ³ /g) | V _{0,7-2 nm} (cm ³ /g) | V _{< 2 nm} (cm ³ /g) |
|---------------------------|--|--|---|---|---|---|---|---|---|--|
| Carbosieve SIII (1) | 1062 | 0,076 | 0,233 | 0,062 | 0,018 | 0,020 | 0,000 | 0,308 | 0,102 | 0,410 |
| Carboxen 1000 (2) | 812 | 0,064 | 0,161 | 0,044 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,225 | 0,045 | 0,270 |
| Carboxen 569 (3) | 299 | 0,074 | 0,011 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,085 | 0,000 | 0,085 |
| K48S (4) | 799 | 0,074 | 0,138 | 0,034 | 0,033 | 0,032 | 0,006 | 0,212 | 0,105 | 0,317 |
| Nucleacarb 208C 5TEDA (5) | 1298 | 0,053 | 0,136 | 0,084 | 0,087 | 0,106 | 0,044 | 0,189 | 0,321 | 0,510 |
| SHIRASAGI G2x4 (6) | 1383 | 0,051 | 0,161 | 0,096 | 0,090 | 0,103 | 0,033 | 0,212 | 0,322 | 0,534 |
| Carboact (7) | 1096 | 0,077 | 0,206 | 0,053 | 0,033 | 0,048 | 0,022 | 0,283 | 0,156 | 0,439 |
| Environcarb 207C (8) | 1073 | 0,075 | 0,181 | 0,058 | 0,046 | 0,050 | 0,011 | 0,256 | 0,165 | 0,421 |
| K48 (9) | 793 | 0,078 | 0,137 | 0,026 | 0,034 | 0,034 | 0,005 | 0,215 | 0,099 | 0,314 |
| Nuclearcarb 208 5KI3 (10) | 1315 | 0,057 | 0,145 | 0,081 | 0,084 | 0,110 | 0,046 | 0,202 | 0,321 | 0,522 |
| Carboxen 1012 (11) | 1140 | 0,074 | 0,145 | 0,054 | 0,076 | 0,078 | 0,016 | 0,219 | 0,223 | 0,443 |
| Carboxen 1021 (12) | 585 | 0,083 | 0,049 | 0,020 | 0,037 | 0,026 | 0,017 | 0,132 | 0,100 | 0,231 |
| Carboxen 1016 (13) | 77 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Carboxen 1018 (14) | 804 | 0,061 | 0,155 | 0,045 | 0,010 | 0,024 | 0,014 | 0,216 | 0,092 | 0,308 |
| Aquacarb 207C (15) | 1040 | 0,063 | 0,165 | 0,066 | 0,044 | 0,052 | 0,019 | 0,228 | 0,181 | 0,409 |
| Carbosieve G (16) | 1273 | 0,074 | 0,183 | 0,112 | 0,046 | 0,050 | 0,025 | 0,257 | 0,233 | 0,490 |

Tableau 24 : Volumes des pores pour une taille < à x nm ou pour l'intervalle x1-x2 nm en cm³/g. Ces valeurs proviennent de l'analyse combinée des données d'adsorption d'N₂ et de CO₂ par NLDF

Grâce à ces données, il est possible de chercher un lien entre les paramètres physiques des matériaux et le coefficient d'adsorption K du radon. La Figure 85 représente le coefficient K mesuré à -50 °C en fonction de la surface spécifique. Malgré une grande dispersion, les matériaux possédant une grande surface spécifique semble, en moyenne, adsorber plus le radon que les matériaux avec une faible surface spécifique et cela pour chaque température. Ceci montre bien que l'adsorption ne dépend pas uniquement de la surface spécifique, mais qu'elle est également influencé par la structure du matériau (diamètre des pores).

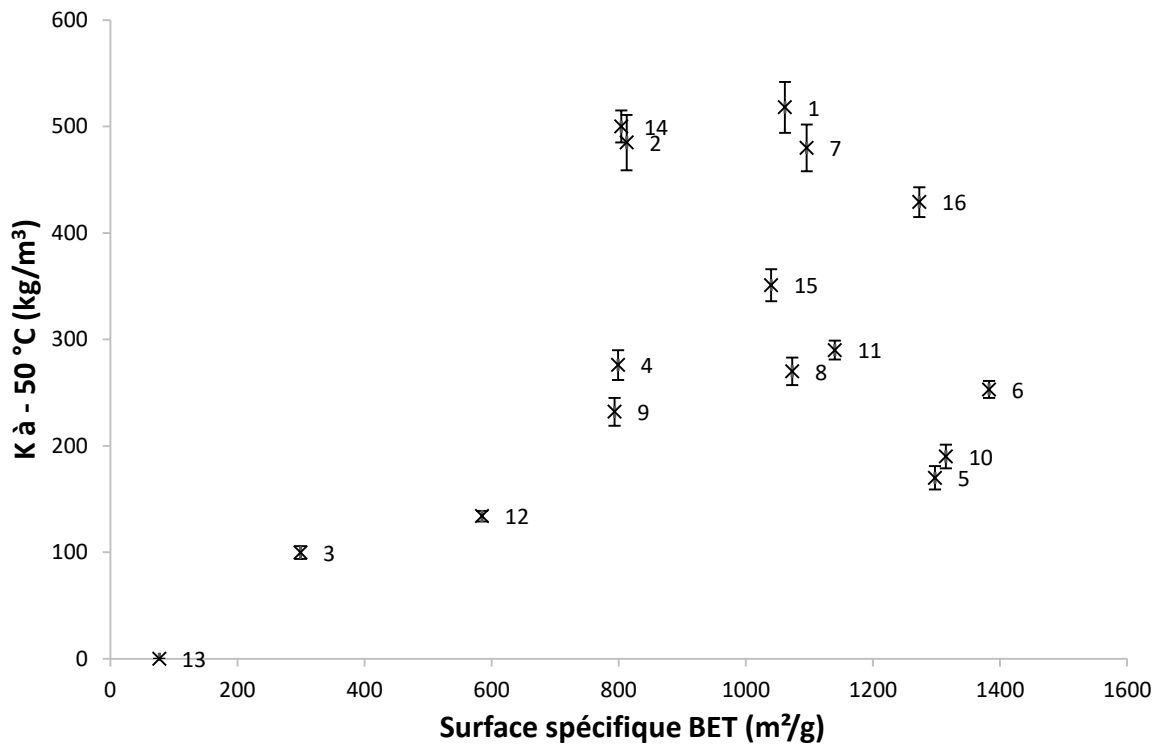


Figure 85 : Coefficient d'adsorption K en fonction de la surface spécifique des composés (numérotation des échantillons selon le tableau 24)

La surface spécifique n'a donc pas une importance primordiale pour l'adsorption du radon. En revanche, le volume de pore et en particulier le volume microporeux (volume de pore inférieur à 2 nm) devrait avoir une influence sur l'adsorption du radon. Afin de vérifier cela, nous nous sommes appuyés sur la figure suivante qui représente le coefficient d'adsorption K à -50 °C en fonction du volume de pore microporeux. L'adsorption devant avoir une dépendance linéaire avec le nombre de pore, nous avons rajoutés sur le graphique une courbe de tendance linéaire.

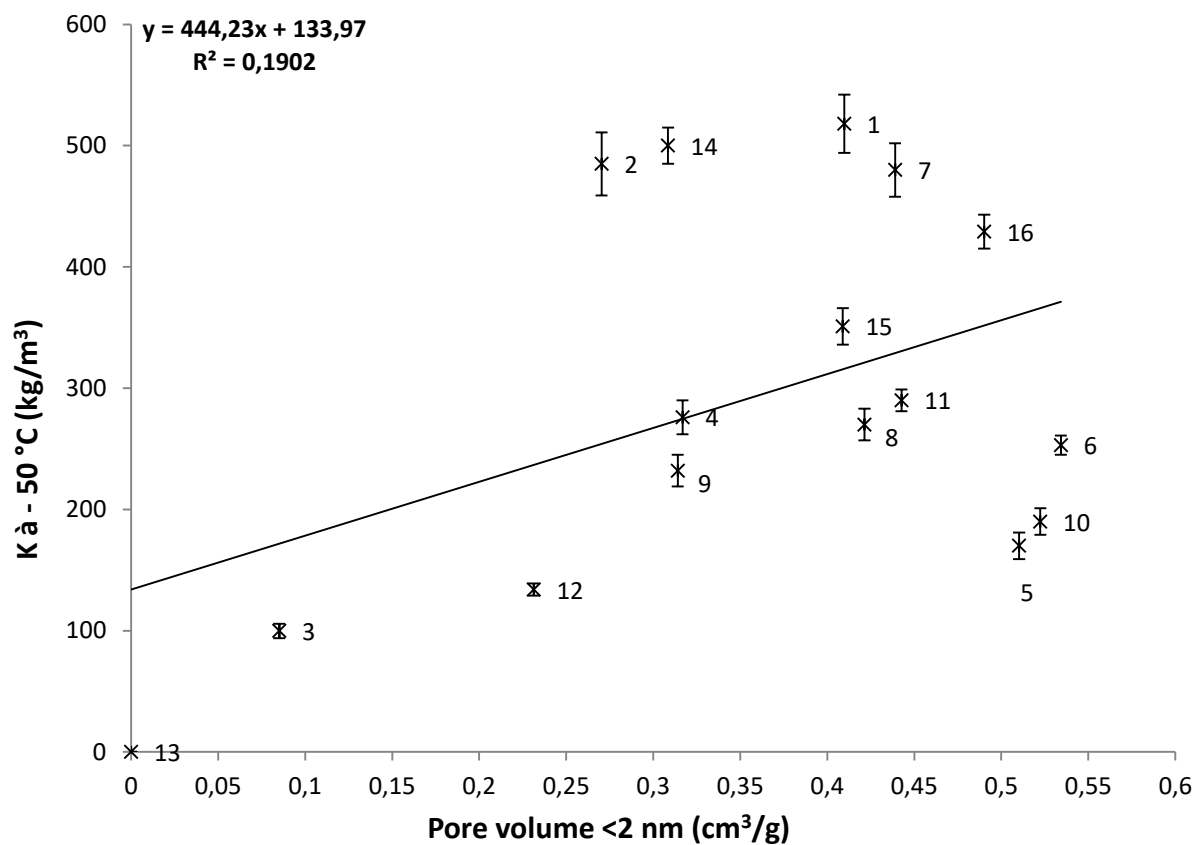


Figure 86 : Coefficient d'adsorption K en fonction du volume microporeux total des composés

Nous constatons sur cette figure une mauvaise corrélation entre le volume microporeux et le coefficient d'adsorption K. Cependant, grâce aux données du Tableau 24, il est possible de réaliser le même graphique en ajustant le volume de pore pour des intervalles de pores de diamètre plus petits. La figure suivante représente ainsi le coefficient d'adsorption à - 50 °C en fonction du volume de pore :

- 1) inférieur à 0,5 nm
- 2) entre 0,5 et 0,7 nm
- 3) entre 0,7 et 2 nm

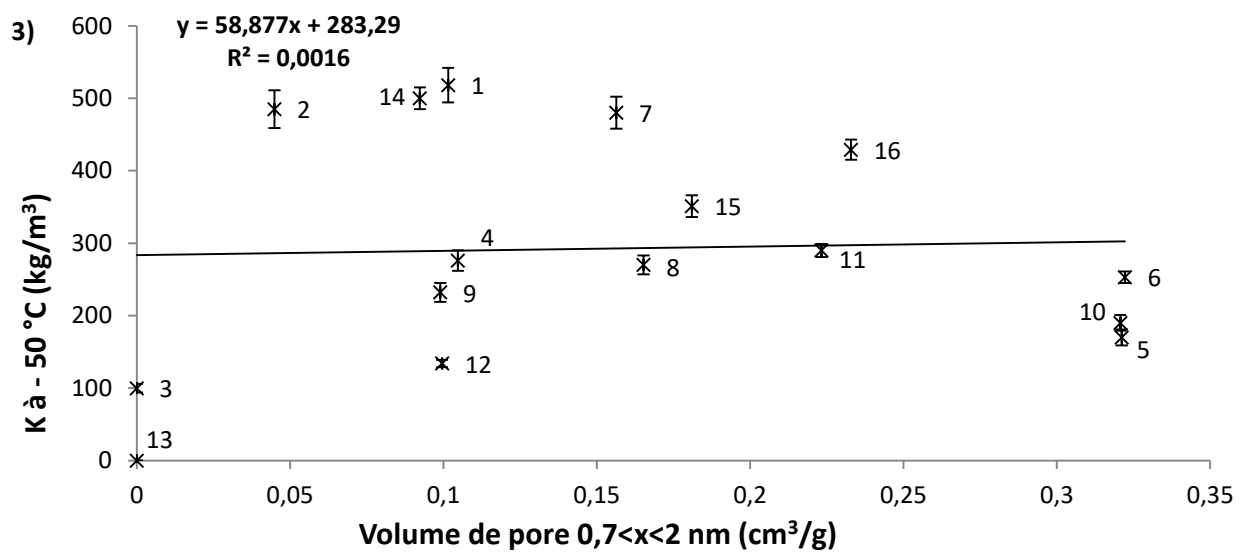
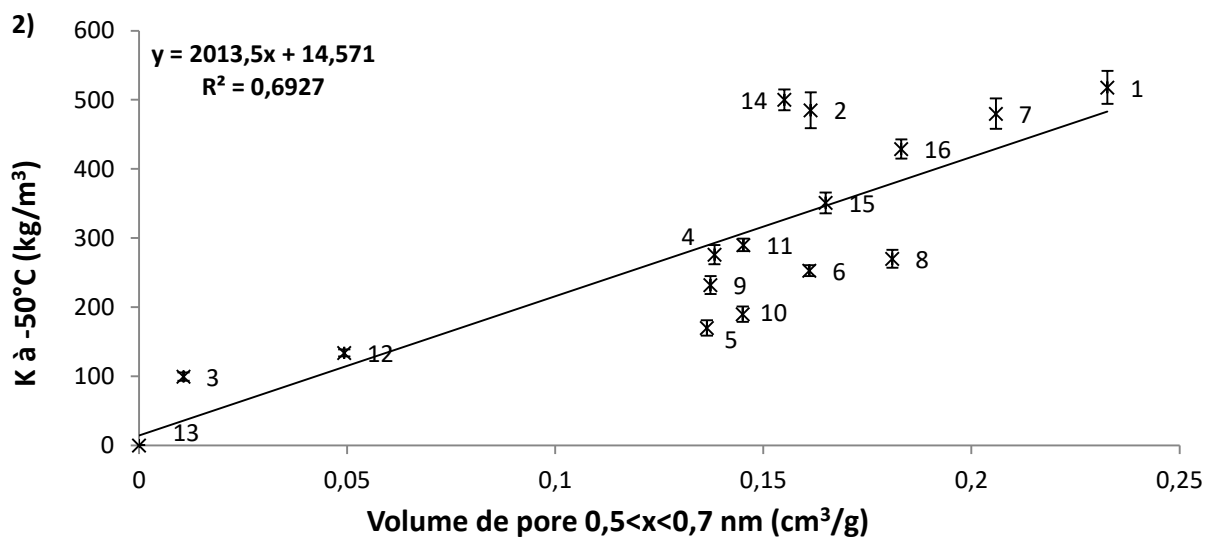
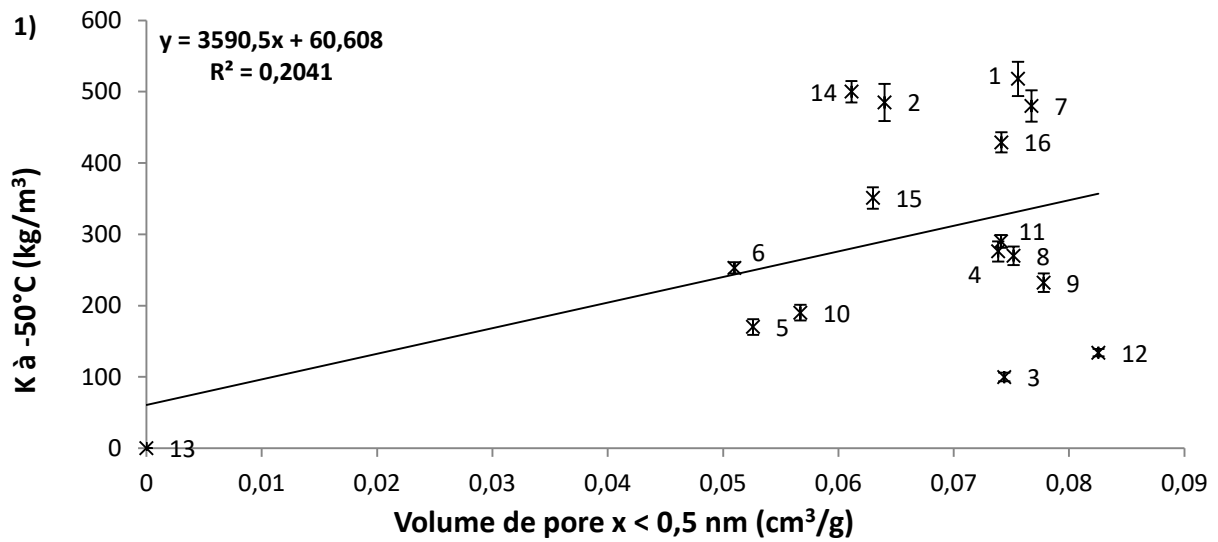


Figure 87 : Coefficient d'adsorption K à - 50 °C en fonction du volume de pore cumulé pour un diamètre de pore :
1) inférieur à 0,5 nm
2) pour l'intervalle 0,5 - 0,7 nm
3) pour l'intervalle 0,7 - 2 nm

Cette fois-ci une tendance claire entre le coefficient d'adsorption et le volume de pores cumulé pour une taille de pore compris entre 0,5 et 0,7 nm est mis en évidence (Figure 87, 2). En revanche, des résultats nettement moins bons sont obtenus pour les autres intervalles de diamètres de pores. La distribution de la taille de pores semble être un paramètre primordial pour la capture du radon. À l'exception de quelques valeurs, la courbe peut faire l'objet d'un ajustement linéaire avec coefficient de corrélation R^2 correct.

Afin de vérifier le bien-fondé de cette approximation, les graphes représentant les coefficients d'adsorption obtenus aux autres températures (20 °C, 0 °C et - 30 °C) en fonction du volume de pores cumulé pour un diamètre de pore compris entre 0,5 nm et 7 nm, ont été tracés (Figure 88, Figure 89 et Figure 90).

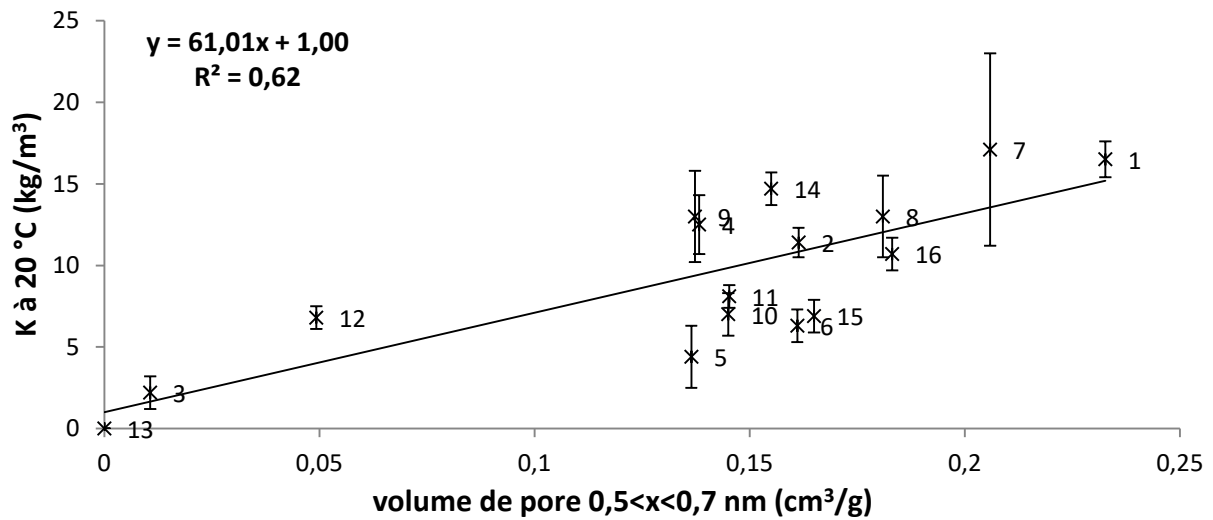


Figure 88 : Facteur K mesuré à 20 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm.

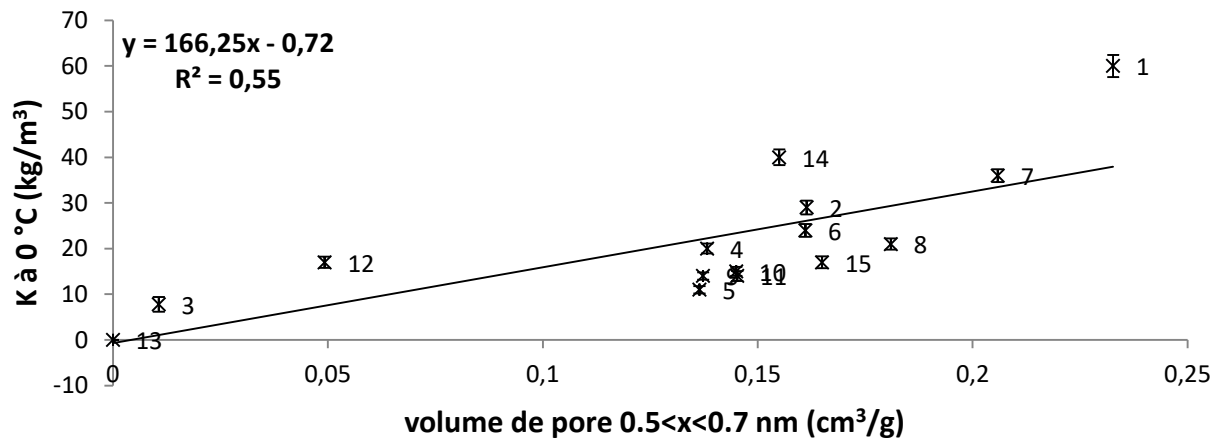


Figure 89 : Facteur K mesuré à 0 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm.

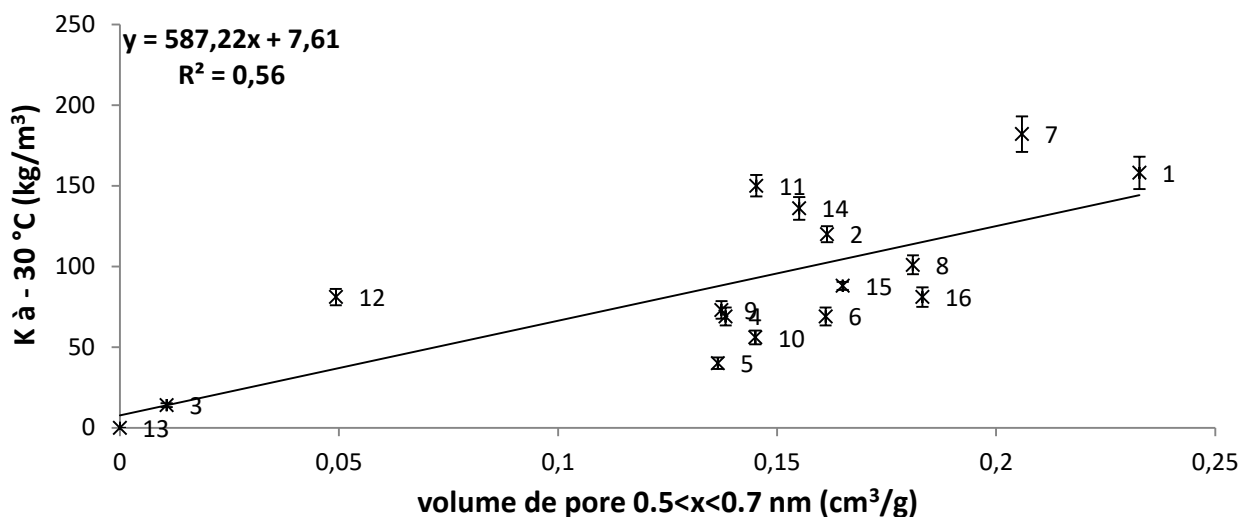


Figure 90 : Facteur K mesuré à - 30 °C en fonction du volume de pore cumulé pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm.

Encore une fois la corrélation est bonne, elle peut s'expliquer par la taille du radon. En effet, le radon mesurant 0,42 nm de diamètre (Tableau 6, chapitre 2), il est logique que les atomes de radon aient des difficultés à entrer dans les pores de diamètres inférieurs à 0,5 nm. Les pores de plus de 0,7 nm de diamètre sont trop grands pour le radon (plus de deux fois son diamètre), l'énergie d'adsorption va en conséquence être plus faible.

À l'exception de quelques valeurs, ce modèle représente bien l'adsorption du radon au sein de matériaux microporeux. Les écarts constatés peuvent s'expliquer par la composition chimique des différents matériaux, les analyses élémentaires des différents échantillons révèlent des taux de soufre et d'oxygène variables d'un échantillon à l'autre (Tableau 25).

| Échantillons | % N | % C | % H | % S | % O ₂ diff. |
|---------------------------|-----|------|-----|-----|------------------------|
| Carbosieve SIII (1) | 0,5 | 97,3 | 0,1 | 0,0 | 2,1 |
| Carboxen 1000 (2) | 0,3 | 92,6 | 0,5 | 5,1 | 1,5 |
| Carboxen 569 (3) | 0,4 | 94,3 | 0,1 | 3,8 | 1,4 |
| K48 S (4) | 0,3 | 89,8 | 1,3 | 0,0 | 8,7 |
| Nucleacarb 208C 5TEDA (5) | 1,7 | 91,6 | 1,3 | 0,0 | 5,5 |
| SHIRASAGI G2x4 (6) | 0,5 | 94,9 | 0,8 | 0,0 | 3,9 |
| Carboact (7) | 0,3 | 92,5 | 1,0 | 0,0 | 6,1 |
| Environcarb 207C (8) | 0,3 | 91,6 | 0,9 | 0,0 | 7,2 |
| K48 (9) | 0,3 | 90,4 | 1,2 | 0,0 | 8,0 |
| Nuclearcarb 208 5KI3 (10) | 0,3 | 86,7 | 0,8 | 0,0 | 12,2 |
| Carboxen 1012 (11) | 0,1 | 97,3 | 0,6 | 0,0 | 1,1 |
| Carboxen 1021 (12) | 0,4 | 95,8 | 0,2 | 2,1 | 1,1 |
| Carboxen 1016 (13) | 0,1 | 99,7 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| Carboxen 1018 (14) | 0,1 | 94,9 | 0,7 | 2,2 | 1,2 |
| Aquacarb 207C (15) | 0,2 | 90,8 | 1,7 | 0,0 | 5,7 |
| Carbosieve G (16) | 0,0 | 87,1 | 1,3 | 0,0 | 11,6 |

Tableau 25 : Analyse élémentaire de différents charbons et CMSs

En retirant les composés possédant du soufre, la corrélation du coefficient d'adsorption avec le volume cumulé des pores compris entre 0,5 et 0,7 nm devient meilleure, comme le montre la Figure 91 suivante. De plus, la valeur p calculée est plus petite sans les composés soufrés ce qui prouve une meilleure signification de la corrélation.

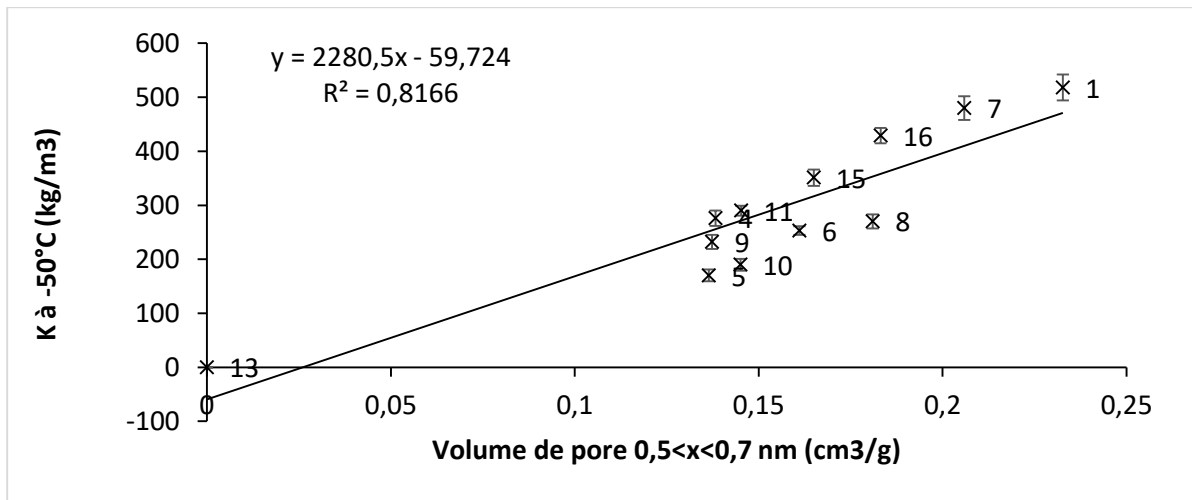


Figure 91 : Coefficient d'adsorption en fonction du volume de pores compris entre 0,5 et 0,7 nm pour les échantillons ne possédant pas de soufre

La composition du matériau adsorbant joue également un rôle important dans l'adsorption du radon comme le laissait supposer la mauvaise adsorption constaté au sein des zéolites. De plus, le calcul théorique présenté au chapitre 3 tend à prouver que les composés soufrés présentent une interaction plus forte avec le radon.

En conclusion, pour qu'un matériau adsorbe le radon il faut que ce dernier ait un grand volume de pores de diamètre compris entre 0,5 et 0,7 nm. Sa composition chimique joue également un rôle dans l'adsorption du radon mais, dans le cas de composé majoritairement carboné, l'influence de la composition reste néanmoins plus limitée. Dans les prochaines études, il serait intéressant de mesurer l'adsorption de charbons actifs ayant des compositions.

5.4 Adsorption du radon pour le gaz de la chambre de dérivation de SuperNEMO

Le gaz à purifier dans l'expérience SuperNEMO est principalement constitué d'hélium. Afin de pouvoir dimensionner une usine anti-radon, il faut connaître le coefficient d'adsorption du radon sous flux d'hélium. Pour cela, les meilleurs adsorbants de chaque catégorie ont été mesurés à - 50 °C. Les flux utilisés dans l'expérience SuperNEMO étant importants (1 m³/h), il convient donc de réutiliser ce gaz. Par ailleurs, ce gaz se révélera contenir de l'alcool, produit qui est susceptible d'influencer le coefficient d'adsorption du radon. Cet aspect des choses sera également étudié.

Suite aux résultats de ces études, une usine anti-radon préliminaire pour le développement du tracker a été construite au CPPM.

5.4.1 Étude et limite de l'adsorption du radon dans l'hélium

Les matériaux les plus performants sous flux d'azote ont également été mesuré sous flux d'hélium à - 50 °C. Leurs coefficients d'adsorption K sont listés dans le Tableau 26 suivant.

| Échantillons | K à - 50 °C (kg/m ³) | K à - 80 °C (kg/m ³) |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| K48 spécial | 1702 ± 47 | |
| K48 | 1460 ± 40 | |
| Shirasagi G2x4 | 1400 ± 30 | 4560 ± 130 |
| carboact | 5200 ± 200 | |
| Carbosieve SIII | 6800 ± 300 | |
| Carboxen 1012 | 3780 ± 130 | 5400 ± 210 |
| Aérogel D | 3000 ± 90 | |

Tableau 26 : Coefficient d'adsorption K à - 50 °C et - 80 °C sous flux d'hélium

Les coefficients d'adsorption du radon au sein de l'hélium sont de 6 à 8 fois supérieurs à ceux de l'adsorption dans un courant d'azote. Cependant, comme l'adsorption est grande, le temps de mesure est de l'ordre d'une dizaine de jours avec seulement 0,3 g d'échantillon. L'activité en radon présent dans l'échantillon a alors le temps de décroître. Cependant, comme nous travaillons avec de très faibles quantités de radon, son adsorption est directement proportionnel à la quantité de radon (ou la pression partiel en radon) présente dans le gaz. Par conséquence, le rapport K devrait rester constant.

Malgré cela, les analyses prenant plusieurs jours, il arrive que la trappe se bouche à cause de l'accumulation de l'humidité. Cela risque de faire varier fortement le flux et fausser la mesure. Afin d'obtenir une valeur plus précise, il faut réduire le temps de mesure en réduisant, par exemple, la masse. Mais, en faisant cela, l'imprécision de la mesure sur la masse augmente énormément.

Les résultats obtenus dans l'hélium sont néanmoins très bons, mais, il reste que le gaz de SuperNEMO n'est pas uniquement constitué d'hélium.

5.4.2 Étude de l'effet de la présence d'alcool dans le gaz

Initialement, l'hélium utilisé dans SuperNEMO devait être purifié du radon avant d'être mélangé avec de l'éthanol et de l'argon pour constituer le gaz du tracker (95 % d'He). Cependant, le débit de gaz utilisé est très important, de l'ordre de 1 m³/h. Il convient donc, par souci d'économie et d'écologie, de recycler ce gaz pour le réutiliser. Il doit être une nouvelle fois purifié afin d'éviter toute pollution due au radon. Par conséquent, il faut connaître le coefficient d'adsorption dans ce type de mélange de gaz.

Pour recycler le gaz du tracker, l'alcool et l'hélium sont séparés. Pour effectuer cela, le gaz est refroidi à - 50 °C, ce qui a pour effet de condenser l'alcool. Ce gaz est ainsi dépourvu de la majeure partie de l'alcool. Cependant, il reste encore des traces d'alcool dans le gaz (correspondant à la pression de vapeur saturante à - 50 °C).

Tout comme l'humidité qui fait baisser le coefficient d'adsorption, l'éthanol nuit également à l'adsorption du radon à cause du phénomène de compétition. Pour mesurer le coefficient d'adsorption

en présence d'éthanol, le banc de mesure est légèrement modifié. Avant d'être radonisé l'hélium est chargé en éthanol. Pour cela, il passe dans un bulleur rempli d'éthanol placé à - 50 °C.

Afin d'étudier l'effet de traces d'éthanol sur l'adsorption du radon, le coefficient du charbon Shirasagi G2x4 est ainsi mesuré à - 30 °C, la première fois sous un flux d'hélium pur, et la seconde sous un flux d'hélium contenant des traces d'alcool (Tableau 27).

| Échantillons | K à - 30 °C | K à - 30 °C |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Sans alcool (kg/m ³) | Avec alcool (kg/m ³) |
| Shirasagi G2x4 | 700 ± 29 | 180 ± 10 |

Tableau 27 : Coefficient d'adsorption K du charbon Shirasagi G2x4 sous un flux d'hélium contenant des traces d'éthanol

Le coefficient d'adsorption diminue d'un facteur quatre environ en présence d'alcool. Afin de purifier efficacement le gaz du tracker, il est donc nécessaire de se débarrasser le plus possible de l'alcool car les vapeurs restantes après condensation suffisent à réduire l'efficacité du charbon actif. Pour y parvenir plusieurs options sont envisageables. La première est de surdimensionner l'usine anti-radon et d'insérer un module préliminaire qui a pour but d'adsorber l'alcool restant dans le gaz. La seconde est d'utiliser des membranes filtrantes (développées par l'Institut Européen des Membranes), qui sépareront l'alcool et l'hélium.

5.4.3 Construction d'une usine anti-radon préliminaire pour SuperNEMO

L'émanation tracker du module 0 de SuperNEMO est d'abord testé avec, comme gaz, de l'azote. Malheureusement, lors des premiers tests, le taux de radon dans l'azote était trop important (0,4 à 1 mBq/m³). Il a donc fallu construire une usine à radon préliminaire afin purifier le gaz du tracker et vérifier que la concentration de radon soit bien inférieure à 150 µBq/m³.

La principale difficulté, lors de la construction d'une usine anti radon, est de réussir à refroidir l'adsorbant et le gaz. En effet, il existe peu de dispositif bon marché capable de descendre bas en température (- 80 °C) avec un apport constant de chaleur. Pour cette raison, l'usine anti-radon qui a été construite se compose de deux modules. Le premier est un congélateur à - 50 °C avec 1,5 kg de charbon actifs pour un pré-refroidissement et une pré-purification du gaz. Le second est un congélateur à - 80 °C composé de seulement 0,5 kg de charbons actif afin de limiter la production de radon par émanation du charbon actif. Ce second module est le lieu véritable de purification du radon (Figure 92).

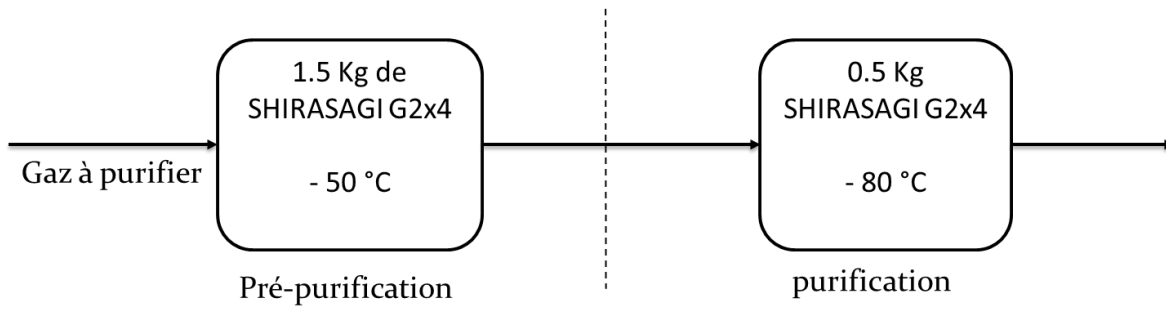


Figure 92 : Usine anti-radon composée de deux modules

Le charbon actif choisi n'est pas le plus pur possible, mais devrait néanmoins diviser le radon par un facteur dix compte tenu des coefficients d'adsorption mesurés dans l'azote. Pour améliorer l'usine anti-radon, cette dernière est construite de façon à faciliter le changement des cartouches d'adsorbant.

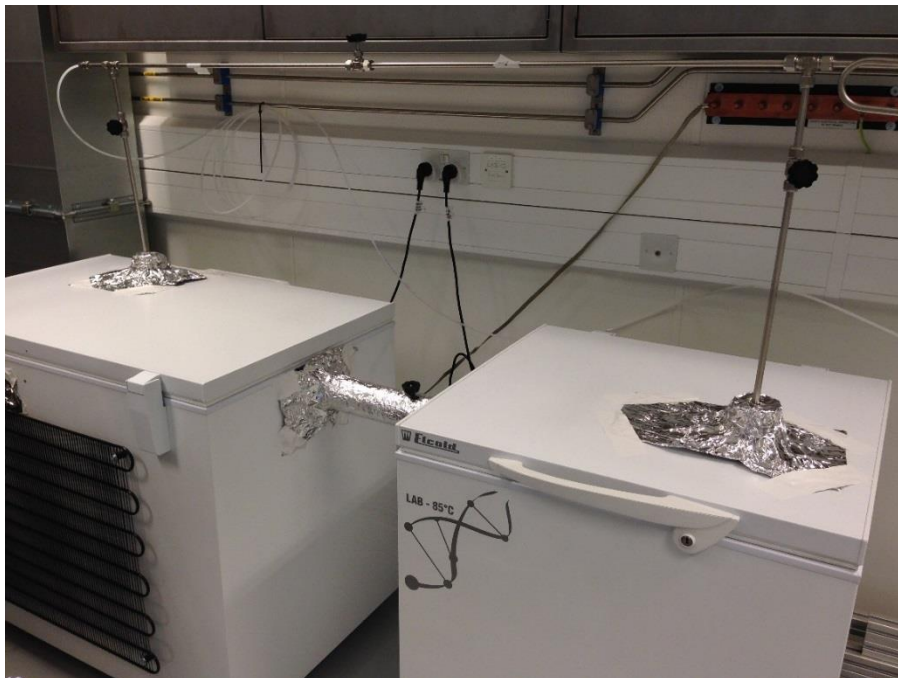


Figure 93 : Photographie de l'usine anti-radon

Les premières mesures effectuées à l'UCL ne révèlent aucune émanation en radon de l'usine. Le premier résultat concernant la purification de l'azote est retranscrit dans le Tableau 28 suivant :

| Gaz | Source | Concentration en radon ($\mu\text{Bq}/\text{m}^3$) |
|----------------|------------------------------|--|
| He | bouteille | 70 - 100 |
| N ₂ | bouteille | 400 - 1000 |
| N ₂ | évaporation | 90 - 140 |
| N ₂ | Bouteille + usine anti-radon | 20 |

Tableau 28 : Concentration en radon contenu dans l'azote et l'hélium

Le taux de radon après purification est de $20 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, bien en-dessous des $150 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ requis pour le fonctionnement de SuperNEMO. Il est difficile de parler ici de facteur de purification car, pour obtenir une mesure, il faut plusieurs mètres cubes de gaz et le taux de radon d'une bouteille à l'autre est très variable. Ce résultat est très encourageant pour la purification, par la suite, de l'hélium car le coefficient d'adsorption du radon est bien plus grand dans l'hélium que dans l'azote. La purification n'en sera donc que meilleure.



Figure 94 : Photographie de l'usine anti-radon installée à l'UCL reliée au tracker de SuperNEMO pour des tests d'émanation

En conclusion, même avec un charbon actif pas très pur, il est possible de purifier un gaz à très basse activité. L'émanation d'un adsorbant est limitée par l'auto-adsorption de celui-ci. Ainsi, la pureté d'un adsorbant n'aura pas un grand impact à partir du moment où il possède un grand coefficient d'adsorption.

5.5 Effet du vieillissement d'un charbon actif

L'expérience SuperNEMO doit durer une dizaine d'années. Est-ce que le charbon actif vieillit et perd ses propriétés au cours du temps ? En décembre 2013, l'usine anti-radon de NEMO 3 a été démontée. Elle a fonctionné pendant huit ans et traité un volume de $150 \text{ m}^3/\text{h}$. Lors de son démontage une série de onze échantillons de charbons actifs répartis sur toute la hauteur de la colonne ont été récupérés.

Les coefficients d'adsorption du radon ont été mesurés deux fois à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'azote, la première fois sans régénération, et la seconde avec. Ainsi, il est possible de vérifier si après une très longue période d'utilisation les propriétés absorbantes du charbon (porosité) restaient intactes ou non.

| Échantillon | Hauteur de colonne (cm) | K sans régénération (kg/m ³) | K avec régénération (kg/m ³) |
|-------------|-------------------------|--|--|
| 1 | 15 - 17 | 24 | 45 |
| 2 | 35 - 8 | 80 | 78 |
| 3 | 53 - 55 | 73 | 80 |
| 4 | 72 - 73 | 79 | 80 |
| 5 | 93 - 97 | 79 | 80 |
| 6 | 114 - 119 | 74 | 79 |
| 7 | 136 - 140 | 84 | 71 |
| 8 | 175 - 178 | 75 | 72 |
| 9 | 204 - 208 | 76 | 71 |
| 10 | 240 - 242 | 60 | 85 |
| 11 | 270 | 60 | 90 |

Tableau 29 : Coefficient d'adsorption du charbon de la colonne de l'usine anti-radon mesuré sous azote à - 30 °C avec et sans régénération

Seule la première couche semble avoir subi une dégradation. Le reste des échantillons possède les mêmes coefficients d'adsorption. Les mesures des échantillons 10 et 11 sans régénération sont légèrement plus basses que la moyenne, mais reviennent à la normale une fois régénérés. Cela indique qu'il n'y a pas eu de dégradation du charbon même après huit années d'utilisation. Ce résultat est très important car il prouve que le charbon actif est un matériau très robuste qui ne subit que très peu d'altération au cours du temps.

5.6 Conclusion

Les matériaux microporeux possédant un grand volume de pores de diamètre compris entre 0,5 et 0,9 nm ont une forte affinité pour le radon. Certaines molécules organiques ou CMS adsorbent le radon aussi bien, voire mieux, que le charbon et possèdent une meilleure radiopureté. Cependant, le charbon actif possède un bien meilleur rapport qualité-prix. De plus, la pureté du matériau adsorbant n'est pas un critère premier si le matériau est très adsorbant du fait d'une auto-adsorption élevée.

Grâce aux mesures effectuées, il a été possible de construire une usine anti-radon capable de purifier un gaz à l'extrême.

Conclusion générale

Aujourd'hui, la recherche sur les matériaux microporeux est en pleine expansion, notamment grâce à leurs applications diverses et variées, et en particulier pour le stockage de gaz (hydrogène ou dioxyde de carbone). Nous avons fabriqué au CPPM au banc de mesure efficace pour mesurer l'adsorption du radon dans ces matériaux. Nous avons pu mesurer l'adsorption du radon dans différentes classes de matériaux, tels que les charbons actifs, les CMSs, les aérogels carbonés, les zéolithes, les MOFs et les macromolécules organiques.

Par ailleurs, de nouveaux composés polyaromatiques hydrocarbonés étoilés et des polymères aromatiques branchés ou dendritiques, incorporant du soufre, ont été synthétisés au sein du CINaM. Malheureusement, ces composés n'ont pas donné de résultats très probants pour la capture du radon. Ces composés restent tout de même intéressants car, s'ils n'adsorbent pas le radon, ils pourraient adsorber d'autres composés tels que les métaux lourds.

Grâce à l'analyse des propriétés physiques des charbons actifs et des CMSs, nous avons établi que l'adsorption du radon se fait préférentiellement dans des matériaux avec un important volume de pores dont le diamètre est compris entre 0,5 et 0,7 nm. D'autres effets paraissent influencer l'adsorption du radon comme par exemple la composition du matériau. En effet, le radon n'est quasiment pas adsorbé dans les zéolithes, composés inorganiques. À l'inverse, le radon est fortement adsorbé dans les matériaux carbonés, cette adsorption semble encore augmenter pour des matériaux carbonés contenant du soufre.

Ces mesures ont également permis de fabriquer une usine anti-radon permettant de purifier le gaz du tracker de SuperNEMO.

Ces résultats sont très encourageants pour atteindre le niveau de pureté requis pour l'expérience SuperNEMO. De nombreux composés peuvent être mesurés grâce au banc de mesure du CPPM. La synthèse de molécules organiques va également pouvoir être optimisée afin de synthétiser des matériaux avec une gamme de diamètre de pore compris entre 0,5 et 0,7 nm. Aujourd'hui la solution la plus simple et la moins chère, est d'utiliser un charbon actif, même si ce dernier ne possède pas une grande radiopureté.

Bibliographie

- (1) Pauli, W. Dear Radioactive Ladies and Gentlemen. *Phys.Today* **1930**, 31N9, 27.
- (2) Fermi, E. Versuch einer Theorie der β -Strahlen. I. *Z. Physik* **1934**, 88 (3-4), 161–177.
- (3) Lesgourgues, J.; Pastor, S. Neutrino Mass from Cosmology. *Advances in High Energy Physics* **2012**, 2012, 1–34.
- (4) Majorana, E. Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone. *Nuovo Cim* **2008**, 14 (4), 171–184.
- (5) Boehm, F.; Vogel, P. *Physics of Massive Neutrinos*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge [England] ; New York, NY, USA, 1992.
- (6) Goepfert-Mayer, M. Double Beta-Disintegration. *Phys. Rev.* **1935**, 48 (6), 512–516.
- (7) Furry, W. H. On Transition Probabilities in Double Beta-Disintegration. *Phys. Rev.* **1939**, 56 (12), 1184–1193.
- (8) Avignone III, F. T.; Elliott, S. R.; Engel, J. Double Beta Decay, Majorana Neutrinos, and Neutrino Mass. *Reviews of Modern Physics* **2008**, 80 (2), 481–516.
- (9) Simard, L.; Collaboration, the N.-3. The NEMO-3 Results after Completion of Data Taking. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2012**, 375 (4), 042011.
- (10) GERDA Collaboration; Agostini, M.; Allardt, M.; Andreotti, E.; Bakalyarov, A. M.; Balata, M.; Barabanov, I.; Heider, M. B.; Barros, N.; Baudis, L.; et al. Measurement of the Half-Life of the Two-Neutrino Double Beta Decay of Ge-76 with the Gerda Experiment. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics* **2013**, 40 (3), 035110.
- (11) Barabash, A. S.; Collaboration, the N. NEMO-3 and SuperNEMO Double Beta Decay Experiments. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, 39 (1), 347.
- (12) Argyriades, J.; Arnold, R.; Augier, C.; Baker, J.; Barabash, A. S.; Basharina-Freshville, A.; Bongrand, M.; Broudin-Bay, G.; Brudanin, V.; Caffrey, A. J.; et al. Measurement of the Two Neutrino Double Beta Decay Half-Life of Zr-96 with the NEMO-3 Detector. *Nuclear Physics A* **2010**, 847 (3-4), 168–179.
- (13) Collaboration, R. A. et al N. First Results of the Search of Neutrinoless Double Beta Decay with the NEMO 3 Detector. *Physical Review Letters* **2005**, 95 (18).
- (14) Arnold, R.; Augier, C.; Baker, J.; Barabash, A. S.; Basharina-Freshville, A.; Blondel, S.; Bongrand, M.; Broudin-Bay, G.; Brudanin, V.; Caffrey, A. J.; et al. Measurement of the Double Beta Decay Half-Life of ^{130}Te with the NEMO-3 Detector. *Physical Review Letters* **2011**, 107 (6).
- (15) Albert, J. B.; Auger, M.; Auty, D. J.; Barbeau, P. S.; Beauchamp, E.; Beck, D.; Belov, V.; Benitez-Medina, C.; Bonatt, J.; Breidenbach, M.; et al. An Improved Measurement of the $2\nu\beta\beta$ Half-Life of Xe-136 with EXO-200. *Physical Review C* **2014**, 89 (1).
- (16) The NEMO Collaboration; Argyriades, J. Measurement of the Double Beta Decay Half-Life of ^{150}Nd and Search for Neutrinoless Decay Modes with the NEMO-3 Detector. *Physical Review C* **2009**, 80 (3).
- (17) Umehara, S.; Kishimoto, T.; Ogawa, I.; Hazama, R.; Miyawaki, H.; Yoshida, S.; Matsuoka, K.; Kishimoto, K.; Katsuki, A.; Sakai, H.; et al. Neutrino-Less Double Beta Decay of ^{48}Ca Studied by $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ Scintillators. *Physical Review C* **2008**, 78 (5).
- (18) Klapdor-Kleingrothaus, H. V.; Dietz, A.; Baudis, L.; Heusser, G.; Krivosheina, I. V.; Kolb, S.; Majorovits, B.; Paes, H.; Strecker, H.; Alexeev, V.; et al. Latest Results from the Heidelberg-Moscow Double Beta Decay Experiment. *The European Physical Journal A* **2001**, 12 (2), 147–154.
- (19) Aalseth, C. E.; Iii, F. T. A.; Brodzinski, R. L.; Cebrian, S.; Gonzáles, D.; García, E.; Hensley, W. K.; Irastorza, I. G.; Kirpichnikov, I. V.; Klimenko, A. A.; et al. Recent Results of the IGEX ^{76}Ge Double-Beta Decay Experiment. *Phys. Atom. Nuclei* **2000**, 63 (7), 1225–1228.

- (20) Agostini, M.; Allardt, M.; Andreotti, E.; Bakalyarov, A. M.; Balata, M.; Barabanov, I.; Heider, M. B.; Barros, N.; Baudis, L.; Bauer, C.; et al. Results on Neutrinoless Double Beta Decay of ^{76}Ge from GERDA Phase I. *Physical Review Letters* **2013**, *111* (12).
- (21) Mott, J. E. Search for Double Beta Decay of ^{82}Se with the NEMO-3 Detector and Development of Apparatus for Low-Level Radon Measurements for the SuperNEMO Experiment, University College London, 2013.
- (22) Danevich, F. A.; Georgadze, A. S.; Kobychiev, V. V.; Kropivnyansky, B. N.; Nikolaiko, A. S.; Ponkratenko, O. A.; Tretyak, V. I.; Zdesenko, S. Y.; Zdesenko, Y. G.; Bizzeti, P. G.; et al. Search for $\beta\beta$ Decay of Cadmium and Tungsten Isotopes: Final Results of the Solotvina Experiment. *Phys. Rev. C* **2003**, *68* (3), 035501.
- (23) Andreotti, E.; Arnaboldi, C.; Avignone III, F. T.; Balata, M.; Bandac, I.; Barucci, M.; Beeman, J. W.; Bellini, F.; Brofferio, C.; Bryant, A.; et al. ^{130}Te Neutrinoless Double-Beta Decay with CUORICINO. *Astroparticle Physics* **2011**, *34* (11), 822–831.
- (24) Auger, M.; Auty, D. J.; Barbeau, P. S.; Beauchamp, E.; Belov, V.; Benitez-Medina, C.; Breidenbach, M.; Brunner, T.; Burenkov, A.; Cleveland, B.; et al. Search for Neutrinoless Double-Beta Decay in ^{136}Xe with EXO-200. *Physical Review Letters* **2012**, *109* (3).
- (25) Collaboration, K.-Z. Limit on Neutrinoless $\beta\beta$ Decay of ^{136}Xe from the First Phase of KamLAND-Zen and Comparison with the Positive Claim in ^{76}Ge . *Physical Review Letters* **2013**, *110* (6).
- (26) Tretyak, V. I.; NEMO-3 Collaboration. Results of the Double Beta Decay Experiment NEMO-3; 2013; pp 110–113.
- (27) NEMO Collaboration; Argyriades, J.; Arnold, R.; Augier, C.; Baker, J.; Barabash, A. S.; Bongrand, M.; Broudin-Bay, G.; Brudanin, V. B.; Caffrey, A. J.; et al. Measurement of the Background in the NEMO 3 Double Beta Decay Experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2009**, *606* (3), 449–465.
- (28) Gómez, H.; Collaboration, S. BiPo: A Dedicated Radiopurity Detector for the SuperNEMO Experiment. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing, 2013; Vol. 1549, pp 94–97.
- (29) Soulé, B.; Collaboration, S. Radon Emanation Chamber: High Sensitivity Measurements for the SuperNEMO Experiment. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing, 2013; Vol. 1549, pp 98–101.
- (30) Note de P. Curie et M.P. Curie. Sur La Radioactivité Provoquée Par Les Rayons de Becquerel. *Comptes rendus des académies des Sciences* **1899**, No. C.R.T. 129, 714–716.
- (31) Partington, J. R. Discovery of Radon. *Nature* **1957**, *179* (4566), 912–912.
- (32) Romer, A. *Radiochemistry and the Discovery of Isotopes*; Dover Publications, 1970.
- (33) Ramsay, W.; Collie, J. N. The Spectrum of the Radium Emanation. *Proc. R. Soc. Lond.* **1904**, *73* (488-496), 470–476.
- (34) ROBE, M. C.; RANNOU, A.; LE BRONEC, J. Radon in the Environment and the Dwellings - A Review of Measurements Carried out in France by IPSN. *CEA/IPSN*.
- (35) Billon, S.; Morin, A.; Caër, S.; Baysson, H.; Gambard, J. P.; Rannou, A.; Tirmarche, M.; Laurier, D. Évaluation de L'exposition de La Population Française À La Radioactivité Naturelle. *Radioprotection* **2004**, *39* (02), 213–232.
- (36) Catelinois, O.; Rogel, A.; Laurier, D.; Billon, S.; Hemon, D.; Verger, P.; Tirmarche, M. Lung Cancer Attributable to Indoor Radon Exposure in France: Impact of the Risk Models and Uncertainty Analysis. *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114* (9), 1361–1366.
- (37) Pérez-Ríos, M.; Barros-Dios, J. M.; Montes-Martínez, A.; Ruano-Ravina, A. Attributable Mortality to Radon Exposure in Galicia, Spain. Is It Necessary to Act in the Face of This Health Problem? *BMC Public Health* **2010**, *10* (1), 256.
- (38) VI, C. on H. R. of E. to R. (BEIR; Sciences, C. on L.; Studies, D. on E. and L.; Council, N. R. *Health Effects of Exposure to Radon: BEIR VI*; National Academies Press, 1999.
- (39) Laszlo, P.; Schrobilgen, G. J. One or Several Pioneers? The Discovery of Noble-Gas Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (4), 479–489.

- (40) Howard, W. F.; Andrews, L. Synthesis of Noble-Gas Dihalides by Laser Photolysis of Matrix-Isolated Halogens. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (26), 7864–7868.
- (41) Turner, J. J.; Pimentel, G. C. Krypton Fluoride: Preparation by the Matrix Isolation Technique. *Science* **1963**, *140* (3570), 974–975.
- (42) Grochala, W.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. Noble-Gas Chemistry. *Physics and Chemistry at Low Temperatures* **2011**, *13*, 419.
- (43) Stein, L. Ionic Radon Solutions. *Science* **1970**, *168* (3929), 362–364.
- (44) Stein, L. Chemical Methods for Removing Radon and Radon Daughters from Air. *Science* **1972**, *175* (4029), 1463–1465.
- (45) Stein, L. Removal of Xenon and Radon from Contaminated Atmospheres with Dioxygenyl Hexafluoroantimonate, O₂SbF₆. *Nature* **1973**, *243* (5401), 30–32.
- (46) Stein, L. Removal of Radon from Air by Oxidation with Bromine Trifluoride. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1973**, *35* (1), 39–43.
- (47) Tsivion, E.; Gerber, R. B. Predicted Compounds of Radon with Acetylene and Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (37), 11791–11794.
- (48) Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Gerber, R. B. Noble-Gas Hydrides: New Chemistry at Low Temperatures. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (1), 183–191.
- (49) Fitzsimmons, A.; Klobukowski, M. Structure and Stability of Organic Molecules Containing Heavy Rare Gas Atoms. *Theor Chem Acc* **2013**, *132* (2), 1–10.
- (50) Juarez, R.; Zavala-Oseguera, C.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Bickelhaupt, F. M.; Merino, G. Radon Hydrides: Structure and Bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (6), 2222–2227.
- (51) Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W. *Absorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press, 1998.
- (52) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (7), 1723–1732.
- (53) Emmett, P. H.; Brunauer, S. The Adsorption of Nitrogen by Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56* (1), 35–41.
- (54) Kraemer, E. O.; Mark, H. F. *Advances in Colloid Science*; Interscience Publishers, Incorporated, 1942.
- (55) McBain, J. W.; Bakr, A. M. A NEW SORPTION BALANCE. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48* (3), 690–695.
- (56) Eyraud, C. Forty Years in Instrumental Thermogravimetry and Microcalorimetry. Consequences in the Study of Solid Transformations and for Characterization of the Texture of Porous Materials. *Thermochimica Acta* **1986**, *100* (1), 223–253.
- (57) Kiselev, A. V.; Yashin, Y. I. *Gas-Adsorption Chromatography*; Springer US: Boston, MA, 1969.
- (58) Everett, D. H.; Powl, J. C. Adsorption in Slit-like and Cylindrical Micropores in the Henry's Law Region. A Model for the Microporosity of Carbons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72* (0), 619–636.
- (59) Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38* (11), 2221–2295.
- (60) Rutherford, E. Absorption of the Radio-Active Emanations by Charcoal. *Nature* **1906**, *74* (1930), 634–634.
- (61) Rutherford, E. Some Properties of the Radium Emanation. *Memoirs of the Manchester Literary and Phil Soc* **1908**, *liii* (1-2).
- (62) Mohr, W. Die Absorption von Radiumemanation Durch Kokosnußkohle. *Ann. Phys.* **1916**, *356* (21), 549–576.
- (63) Becker, A.; Stehberger, K. H. Über Die Adsorption Der Radiumemanation. *Ann. Phys.* **1929**, *393* (4), 529–555.
- (64) Kapitanov, Y. T.; Pavlov, I. V.; Semikin, N. P.; Serdyukova, A. S. Adsorption of Radon on Activated Carbon. *International Geology Review* **1970**, *12* (7), 873–878.
- (65) Strong, K. P.; Levins, D. M.; Ammon, P. R. v; Burkardt, H. G.; Hutter, E.; Neffe, G. NOBLE GAS SEPARATION. *15th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference* **1978**, *Volume 2*.

- (66) Scarpitta, S. C. Optimum ²²²Rn-Adsorbing Activated Charcoals. *Health physics* **1992**, *62* (6).
- (67) Bikit, I.; Mrdja, D.; Bikit, K.; Grujic, S.; Knezevic, D.; Forkapic, S.; Kozmidis-Luburic, U. Radon Adsorption by Zeolite. *Radiation Measurements* **2015**, *72*, 70–74.
- (68) Gaul, W. C.; Underhill, D. W. Dynamic Adsorption of Radon by Activated Carbon. *Health Phys* **2005**, *88* (4), 371–378.
- (69) Gaul, W. C. *The Application of Moment Analysis to the Dynamic Adsorption of Radon by Activated Carbon*; University of South Carolina, 2003.
- (70) Yu, K. N.; Guan, Z. J.; Young, E. C. M.; Stokes, M. J. Active Measurements of Indoor Concentrations of Radon and Thoron Gas Using Charcoal Canisters. *Applied Radiation and Isotopes* **1998**, *49* (12), 1691–1694.
- (71) Iskandar, D.; Yamazawa, H.; Iida, T. Quantification of the Dependency of Radon Emanation Power on Soil Temperature. *Applied Radiation and Isotopes* **2004**, *60* (6), 971–973.
- (72) Nguyen, T. C. H. Etude Du Radon et Du Thoron Par Collection Électrostatique et Par Spectrométrie Gamma Dans Le Cadre de L'expérience NEMO de Décroissance Double Bêta, Université de Bordeaux1, 2010.
- (73) López, F. O.; Canoba, A. C. ²²²Rn Gas Diffusion and Determination of Its Adsorption Coefficient on Activated Charcoal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, *252* (3), 515–521.
- (74) Karunakara, N.; Sudeep Kumara, K.; Yashodhara, I.; Sahoo, B. K.; Gaware, J. J.; Sapra, B. K.; Mayya, Y. S. Evaluation of Radon Adsorption Characteristics of a Coconut Shell-Based Activated Charcoal System for Radon and Thoron Removal Applications. *Journal of Environmental Radioactivity* **2015**, *142*, 87–95.
- (75) Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2003.
- (76) Addison, C. D. Method for Collecting Radon and Testing Therefor. 5106759, April 21, 1992.
- (77) Hedström, H.; Foreman, M.; Ekberg, C.; Ramebäck, H. Radon Capture with Silver Exchanged Zeolites. *Radiochimica Acta* **2012**, *100* (6), 395–399.
- (78) Paschalides, J. S.; Marinakis, G. S.; Petropoulos, N. P. Passive, Integrated Measurement of Radon Using 5A Synthetic Zeolite and Blue Silica Gel. *Applied Radiation and Isotopes* **2010**, *68* (1), 155–163.
- (79) Bailar, J. C., Jr. Coordination Polymers. *Preparative Inorg. Reactions* **1964**, *1* (Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1–27.
- (80) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (41), 10401–10402.
- (81) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37* (1), 191–214.
- (82) Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, *71* (8), 1739–1753.
- (83) Thallapally, P. K.; Grate, J. W.; Motkuri, R. K. Facile Xenon Capture and Release at Room Temperature Using a Metal-Organic Framework: A Comparison with Activated Charcoal. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (3), 347–349.
- (84) Van Heest, T.; Teich-McGoldrick, S. L.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D.; Sholl, D. S. Identification of Metal-Organic Framework Materials for Adsorption Separation of Rare Gases: Applicability of Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) and Effects of Inaccessible Framework Regions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (24), 13183–13195.
- (85) Caskey, S. R.; Matzger, A. J. Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies. *Mater. Matters* **2009**, *4*, 111.
- (86) Duan, Yanyu; Jacksier, T. Removal of Krypton and Xenon Impurities from Argon by MOF Adsorbent, August 23, 2012.
- (87) Farrusseng, D.; Daniel, C.; Gaudillère, C.; Ravon, U.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Snurr, R. Q. Heats of Adsorption for Seven Gases in Three Metal-Organic Frameworks: Systematic Comparison of Experiment and Simulation. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7383–7388.

- (88) Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. Metal–Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants. *Langmuir* **2012**, *28* (31), 11584–11589.
- (89) Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated Carbon*; Elsevier, 2006.
- (90) Goyal, R. C. B., Meenakshi; Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption*; CRC Press, 2005.
- (91) Hassan, N. M.; Ghosh, T. K.; Hines, A. L.; Loyalka, S. K. Adsorption of Radon from a Humid Atmosphere on Activated Carbon. *Separation Science and Technology* **1992**, *27* (14), 1955–1968.
- (92) Hassan, N. M.; Ghosh, T. K.; Hines, A. L.; Loyalka, S. K. Adsorption of Radon and Water Vapor on Commercial Activated Carbons. *Separation Science and Technology* **1995**, *30* (4), 565–583.
- (93) Wang, Q.; Qu, J.; Zhu, W.; Zhou, B.; Cheng, J. An Experimental Study on Radon Adsorption Ability and Microstructure of Activated Carbon. *NSE* **2011**, *168* (3), 287–292.
- (94) Bocanegra, R.; Hopke, P. K. Radon Adsorption on Activated Carbon and the Effect of Some Airborne Contaminants. *Science of The Total Environment* **1988**, *76* (2–3), 193–202.
- (95) Kazankin, Y. N.; Trofimov, A. M.; Mikhajlova, L. K. Radon adsorption on present activated charcoals. *Sov. Radiochem.* **1978**.
- (96) Cosma, C.; Van Deynse, A.; Poffijn, A. Studies on Radon Adsorption Characteristics of Different Charcoals Used as Amplifiers for the Track Detectors. *Radiat. Meas.* **1999**, *31* (1-6), 351–354.
- (97) Leonard, D. S.; Grinberg, P.; Weber, P.; Baussan, E.; Djurcic, Z.; Keefer, G.; Piepke, A.; Pocar, A.; Vuilleumier, J.-L.; Vuilleumier, J.-M.; et al. Systematic Study of Trace Radioactive Impurities in Candidate Construction Materials for EXO-200. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2008**, *591* (3), 490–509.
- (98) Lhuillier, F.; Moulut, O.; Protois, J. C. Nouveaux Supports Pour Le Prélèvement de Polluants Atmosphériques-Etude Comparative. *Hygiène et sécurité du travail* **2000**, 15–28.
- (99) Wahby, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. CO₂ Adsorption on Carbon Molecular Sieves. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 280–287.
- (100) Cosma, C.; Timar, A.; Benea, V.; Pop, I.; Moldovan, M. Carbon Molecular Sieve for Radon and Thoron Monitoring. *Rom. J. Phys.* **2009**, *54* (3-4), 401–405.
- (101) Kistler, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, *127* (3211), 741–741.
- (102) Kistler, S. S. Method of Producing Aerogels. US2093454 (A), September 21, 1937.
- (103) Stanislas, J. T.; Gilbert, A. N. Method of Preparing Inorganic Aerogels. US3672833 (A), June 27, 1972.
- (104) Cantin, M.; Casse, M.; Koch, L.; Jouan, R.; Mestreau, P.; Roussel, D.; Bonnin, F.; Moutel, J.; Teichner, S. J. Silica Aerogels Used as Cherenkov Radiators. *Nuclear Instruments and Methods* **1974**, *118* (1), 177–182.
- (105) Scherer, G. W. Structure and Properties of Gels. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (8), 1149–1157.
- (106) Gurav, J. L.; Jung, I.-K.; Park, H.-H.; Kang, E. S.; Nadargi, D. Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* **2010**, *2010*, e409310.
- (107) Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H. Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, *199* (1–3), 10–26.
- (108) Schopfer, C. J. *Radon Adsorption on an Aerogel*; ProQuest, 2009.
- (109) Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; Lu, X.; Gross, J.; Fricke, J. New Organic Aerogels Based upon a Phenolic-Furfural Reaction. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *188* (1–2), 34–40.
- (110) Pekala, R. W. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *J Mater Sci* **1989**, *24* (9), 3221–3227.
- (111) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon Aerogels for Catalysis Applications: An Overview. *Carbon* **2005**, *43* (3), 455–465.
- (112) Fairen-Jimenez, D.; Carrasco-Marín, F.; Djurado, D.; Bley, F.; Ehrburger-Dolle, F.; Moreno-Castilla, C. Surface Area and Microporosity of Carbon Aerogels from Gas Adsorption and Small-

- and Wide-Angle X-Ray Scattering Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (17), 8681–8688.
- (113) Fairén-Jiménez, D.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Inter- and Intra-Primary-Particle Structure of Monolithic Carbon Aerogels Obtained with Varying Solvents. *Langmuir* **2008**, *24* (6), 2820–2825.
- (114) Bardelang, D.; Udachin, K. A.; Leek, D. M.; Margeson, J. C.; Chan, G.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. Cucurbit[n]urils (n = 5–8): A Comprehensive Solid State Study. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11* (12), 5598–5614.
- (115) Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. Cucurbituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36* (8), 621–630.
- (116) Lim, S.; Kim, H.; Selvapalam, N.; Kim, K.-J.; Cho, S. J.; Seo, G.; Kim, K. Cucurbit[6]uril: Organic Molecular Porous Material with Permanent Porosity, Exceptional Stability, and Acetylene Sorption Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (18), 3352–3355.
- (117) Cave, G. W. V.; Antesberger, J.; Barbour, L. J.; McKinlay, R. M.; Atwood, J. L. Inner Core Structure Responds to Communication between Nanocapsule Walls. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (39), 5263–5266.
- (118) Tian, J.; Thallapally, P. K.; Dalgarno, S. J.; McGrail, P. B.; Atwood, J. L. Amorphous Molecular Organic Solids for Gas Adsorption. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (30), 5492–5495.
- (119) Evans, J. D.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. Synthesis and Applications of Porous Organic Cages. *Chemistry Letters* **2015**, *44* (5), 582–588.
- (120) Xiong, M.; Ding, H.; Li, B.; Zhou, T.; Wang, C. Porous Organic Molecular Cages: From Preparation to Applications. *Current Organic Chemistry* **2014**, *18* (15), 1965–1972.
- (121) Mastalerz, M.; Schneider, M. W.; Oppel, I. M.; Presly, O. A Salicylbisimine Cage Compound with High Surface Area and Selective CO₂/CH₄ Adsorption. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (5), 1046–1051.
- (122) Tozawa, T.; Jones, J. T. A.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; et al. Porous Organic Cages. *Nature Materials* **2009**, *8* (12), 973–978.
- (123) Chen, L.; Reiss, P. S.; Chong, S. Y.; Holden, D.; Jelfs, K. E.; Hasell, T.; Little, M. A.; Kewley, A.; Briggs, M. E.; Stephenson, A.; et al. Separation of Rare Gases and Chiral Molecules by Selective Binding in Porous Organic Cages. *Nat Mater* **2014**, advance online publication.
- (124) Kewley, A.; Stephenson, A.; Chen, L.; Briggs, M. E.; Hasell, T.; Cooper, A. I. Porous Organic Cages for Gas Chromatography Separations. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (9), 3207–3210.
- (125) Campbell, I. M. *Introduction to Synthetic Polymers*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 1994.
- (126) *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, 2nd ed.; Striegel, A. M., Ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
- (127) Jiang, J.-X.; Cooper, A. I. Microporous Organic Polymers: Design, Synthesis, and Function. In *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*; Schröder, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2009; pp 1–33.
- (128) Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Niu, H.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Campbell, N. L.; Kirk, R.; Stöckel, E.; et al. Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (8), 2034–2048.
- (129) Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A. Porous Structure of Hypercrosslinked Polystyrene: State-of-the-Art Mini-Review. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, *66* (7), 768–779.
- (130) Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A. Hypercrosslinked Polymers: Basic Principle of Preparing the New Class of Polymeric Materials. *Reactive and Functional Polymers* **2002**, *53* (2–3), 193–203.
- (131) McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Ghanem, B. S.; Kingston, H. J.; Tattershall, C. E.; Makhseed, S.; Reynolds, K. J.; Fritsch, D. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging

- the Void between Microporous and Polymeric Materials. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (9), 2610–2620.
- (132) McKeown, N. B.; Budd, P. M. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Organic Materials for Membrane Separations, Heterogeneous Catalysis and Hydrogen Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (8), 675–683.
- (133) Budd, P. M.; Butler, A.; Selbie, J.; Mahmood, K.; McKeown, N. B.; Ghanem, B.; Msayib, K.; Book, D.; Walton, A. The Potential of Organic Polymer-Based Hydrogen Storage Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (15), 1802–1808.
- (134) *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications*; Müllen, K., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (135) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; et al. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *397* (6715), 121–128.
- (136) Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; et al. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8574–8578.
- (137) Ben, T.; Qiu, S. Porous Aromatic Frameworks: Synthesis, Structure and Functions. *CrystEngComm* **2012**, *15* (1), 17–26.
- (138) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; et al. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (50), 9457–9460.
- (139) Mastalerz, M. The Next Generation of Shape-Persistent Zeolite Analogues: Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (3), 445–447.
- (140) Cote, A. P. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310* (5751), 1166–1170.
- (141) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (18), 3450–3453.
- (142) *Dendrimers and Other Dendritic Polymers: Frechet/Dendrimers*; Fréchet, J. M. J., Tomalia, D. A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2001.
- (143) Moore, J. S. Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives. By G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, VCH, Weinheim 1996, Xi, 261 Pp., Hardcover, DM 198.00 ISBN 3-527-29325-6. *Advanced Materials* **1997**, *9* (9), 761–761.
- (144) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (2), 138–175.
- (145) de Gennes; Gennes, P. G. de; Hervet, H. Statistics of « Starburst » Polymers. *Journal de Physique Lettres* **1983**, *44* (9), 10.
- (146) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. “Cascade”- and “Nonskid-Chain-like” Syntheses of Molecular Cavity Topologies. *Synthesis* **1978**, *1978* (02), 155–158.
- (147) Denkewalter, R. G.; Kolc, J.; Lukasavage, W. J. Macromolecular Highly Branched Homogeneous Compound Based on Lysine Units. US4289872 (A), September 15, 1981.
- (148) Denkewalter, R. G.; Kolc, J.; Lukasavage, W. J. Preparation of Lysine Based Macromolecular Highly Branched Homogeneous Compound. US4360646 (A), November 23, 1982.
- (149) Denkewalter, R. G.; Kolc, J. F.; Lukasavage, W. J. Macromolecular Highly Branched Homogeneous Compound. US4410688 (A), October 18, 1983.
- (150) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. Dendritic Macromolecules: Synthesis of Starburst Dendrimers. *Macromolecules* **1986**, *19* (9), 2466–2468.
- (151) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Micelles. Part 1. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. A [27]-Arborol. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (11), 2003–2004.
- (152) Fischer, M.; Vögtle, F. Dendrimers: From Design to Application—A Progress Report. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38* (7), 884–905.

- (153) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7638–7647.
- (154) De Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. Poly(propylene Imine) Dendrimers: Large-Scale Synthesis by Heterogeneously Catalyzed Hydrogenations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (9), 1308–1311.
- (155) Wörner, C.; Mülhaupt, R. Polynitrile- and Polyamine-Functional Poly(trimethylene Imine) Dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (9), 1306–1308.
- (156) Rengan, K.; Engel, R. The Synthesis of Phosphonium Cascade Molecules. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, No. 5, 987–990.
- (157) Yokoyama, S.; Otomo, A.; Nakahama, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S. Dendrimers for Optoelectronic Applications. In *Dendrimers V*; Schalley, C. A., Vögtle, F., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2003; pp 205–226.
- (158) Kreiter, R.; Kleij, A. W.; Gebbink, R. J. M. K.; Koten, G. van. Dendritic Catalysts. In *Dendrimers IV*; Vögtle, P. D. F., Schalley, D. C. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2001; pp 163–199.
- (159) Esfand, R.; Tomalia, D. A. Poly(amidoamine) (PAMAM) Dendrimers: From Biomimicry to Drug Delivery and Biomedical Applications. *Drug Discov. Today* **2001**, *6* (8), 427–436.
- (160) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7638–7647.
- (161) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Unusual Macromolecular Architectures: The Convergent Growth Approach to Dendritic Polyesters and Novel Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (22), 8405–8413.
- (162) Fréchet, J. M. J.; Ihre, H.; Davey, M. Preparation of “Fréchet-Type” Polyether Dendrons and Aliphatic Polyester Dendrimers by Convergent Growth: An Experimental Primer. In *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*; Fréchet, J. M. J., Tomalia, D. A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, 2001; pp 567–586.
- (163) Newkome, G. R.; He, E.; Moorefield, C. N. Suprasuper molecules with Novel Properties: Metallodendrimers. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1689–1746.
- (164) Inoue, K. Functional Dendrimers, Hyperbranched and Star Polymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (4), 453–571.
- (165) Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1665–1688.
- (166) Jansen, J. F. G. A.; Berg, E. M. M. de B. den; Meijer, E. W. Encapsulation of Guest Molecules into a Dendritic Box. *Science* **1994**, *266* (5188), 1226–1229.
- (167) Jansen, J. F. G. A.; Meijer, E. W.; de Brabander-van den Berg, E. M. M. The Dendritic Box: Shape-Selective Liberation of Encapsulated Guests. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (15), 4417–4418.
- (168) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim ; New York, 1996.
- (169) Tomalia, D. a; Kirchoff, P. M. Rod-Shaped Dendrimers. US4694064 (A) Abstract of corresponding document: EP0556871 (A2), September 15, 1987.
- (170) Yin, R.; Zhu, Y.; Tomalia, D. A.; Ibuki, H. Architectural Copolymers: Rod-Shaped, Cylindrical Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (11), 2678–2679.
- (171) Schlüter, A.-D. Dendrimers with Polymeric Core: Towards Nanocylinders. In *Dendrimers*; Springer Berlin Heidelberg, 1998; pp 165–191.
- (172) Schluter, A. D.; Rabe, J. P. Dendronized Polymers: Synthesis, Characterization, Assembly at Interfaces, and Manipulation. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39* (5), 864–883.
- (173) Percec, V.; Heck, J.; Tomazos, D.; Falkenberg, F.; Blackwell, H.; Ungar, G. Self-Assembly of Taper-Shaped Monoesters of Oligo(ethylene Oxide) with 3,4,5-Tris(p-Dodecyloxybenzyloxy)benzoic Acid and of Their Polymethacrylates into Tubular

- Supramolecular Architectures Displaying a Columnar Mesophase. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, No. 22, 2799–2811.
- (174) Draheim, G.; Ritter, H. Polymerizable Dendrimers. Synthesis of a Symmetrically Branched Methacryl Derivative Bearing Eight Ester Groups. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (7), 2211–2222.
- (175) Percec, V.; Schlueter, D.; Ronda, J. C.; Johansson, G.; Ungar, G.; Zhou, J. P. Tubular Architectures from Polymers with Tapered Side Groups. Assembly of Side Groups via a Rigid Helical Chain Conformation and Flexible Helical Chain Conformation Induced via Assembly of Side Groups. *Macromolecules* **1996**, *29* (5), 1464–1472.
- (176) ROCKLIN, A. L. Substitution Reactions of Hexachlorobenzene. *J. Org. Chem.* **1956**, *21* (12), 1478–1480.
- (177) KULKA, M. Reactions of Hexachlorobenzene with Mercaptides. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (2), 235–237.
- (178) Peach, M. E.; Smith, A. M. The Thiolate Anion as a Nucleophile Part III. Reactions with Various Fluorobenzenes. *Journal of Fluorine Chemistry* **1974**, *4* (4), 399–408.
- (179) Adams, R.; Ferretti, A. Thioethers from Halogen Compounds and Cuprous Mercaptides. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (18), 4927–4931.
- (180) Beck, J. R.; Yahner, J. A. Nitro Displacement by Methanethiol Anion. Synthesis of Bis-, Tris-, Pentakis-, and Hexakis(methylthio)benzenes. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (10), 2048–2052.
- (181) Peach, M. E.; Rayner, E. S. The Thiolate Anion as a Nucleophile Part IX. Reactions of Some Fluoroaromatics. *Journal of Fluorine Chemistry* **1979**, *13* (5), 447–454.
- (182) Testaferri, L.; Tingoli, M.; Tiecco, M. Reactions of Polychlorobenzenes with Alkanethiol Anions in HMPA. A Simple, High-Yield Synthesis of Poly(alkylthio)benzenes. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (22), 4376–4380.
- (183) Maiolo, F.; Testaferri, L.; Tiecco, M.; Tingoli, M. Fragmentation of Aryl Alkyl Sulfides. A Simple, One-Pot Synthesis of Polymercaptobenzenes from Polychlorobenzenes. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (15), 3070–3073.
- (184) MacNicol, D. D.; Mallison, P. R.; Murphy, A.; Sym, G. J. An Efficient Synthesis of Hexa-Substituted Benzenes and the Discovery of a Novel Host Conformation for Hexakis (β -Naphthylthio) Benzene. *Tetrahedron Letters* **1982**, *23* (40), 4131–4134.
- (185) Gingras, M.; Raimundo, J. M.; Chabre, Y. M. Persulfurated Aromatic Compounds. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45* (11), 1686–1712.
- (186) Gingras, M.; Pinchart, A.; Dallaire, C. Synthesis of P-Phenylene Sulfide Molecular Asterisks. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (22), 3149–3151.
- (187) Gingras, M.; Pinchart, A.; Dallaire, C.; Mallah, T.; Levillain, E. Star-Shaped Nanomolecules Based on P-Phenylene Sulfide Asterisks with a Persulfurated Coronene Core. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (12), 2895–2904.
- (188) Menger, F. M.; Azov, V. A. Synthesis and Properties of Water-Soluble Asterisk Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (37), 11159–11166.
- (189) Johnson, R. D.; Pinchart, A.; Badr, I. H. A.; Gingras, M.; Bachas, L. G. Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes Based on Molecular Asterisk Ionophores. *Electroanalysis* **2002**, *14* (19–20), 1419–1425.
- (190) Suenaga, Y.; Kuroda-Sowa, T.; Munakata, M.; Maekawa, M.; Morimoto, H. Syntheses and Structures of copper(I) and silver(I) Coordination Polymers with Hexakis(methylthio)benzene. *Polyhedron* **1998**, *18* (3–4), 429–436.
- (191) Suenaga, Y.; Kuroda-Sowa, T.; Munakata, M.; Maekawa, M.; Morimoto, H. A Linear-Chain Copper(I) Coordination Polymer with Hexakis(methylthio)benzene. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1998**, *54* (11), 1566–1569.
- (192) Warren, D. P. Thiophenyl Thioacrylate and Thiomethacrylate Monomers. 4606864, August 19, 1986.
- (193) Gostevskaya, V. I.; Gavrilova, G. M.; Afonin, A. V.; Amosova, S. V. Synthesis of Hexakis(vinylthio)benzene. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2001**, *37* (3), 388–389.

- (194) Leslie, T. M.; Samson, H. Low Loss High Refractive Index Vinyl Sulfide Compounds and Method of Making Same. US2004044251 (A1), March 4, 2004.
- (195) Fermi, A.; Bergamini, G.; Peresutti, R.; Marchi, E.; Roy, M.; Ceroni, P.; Gingras, M. Molecular Asterisks with a Persulfurated Benzene Core Are among the Strongest Organic Phosphorescent Emitters in the Solid State. *Dyes and Pigments* **2014**, *110*, 113–122.
- (196) Miller, T. M.; Neenan, T. X. Convergent Synthesis of Monodisperse Dendrimers Based upon 1,3,5-Trisubstituted Benzenes. *Chem. Mater.* **1990**, *2* (4), 346–349.
- (197) Miller, T. M.; Neenan, T. X.; Zayas, R.; Bair, H. E. Synthesis and Characterization of a Series of Monodisperse, 1,3,5-Phenylene-Based Hydrocarbon Dendrimers Including C276H186 and Their Fluorinated Analogs. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (3), 1018–1025.
- (198) Wiesler, U.-M.; Müllen, K. Polyphenylene Dendrimers via Diels–Alder Reactions: The Convergent Approach. *Chem. Commun.* **1999**, No. 22, 2293–2294.
- (199) Bart, J. C. J. The Crystal Structure of a Modification of Hexaphenylbenzene. *Acta Cryst. B* **1968**, *24* (10), 1277–1287.
- (200) Mayor, M.; Buschel, M.; Fromm, K. M.; Lehn, J. M.; Daub, J. Electron Transfer through Molecular Bridges between Reducible Pentakis(thiophenyl)benzene Subunits. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7* (6), 1266–1272.
- (201) Vyas, G. N.; Shah, N. M. QUINACETOPHENONE MONOMETHYL ETHER. *Organic Syntheses* **1951**, *31*, 90.
- (202) Sala, T.; Sargent, M. V. Depsidone Synthesis. Part 14. The Total Synthesis of Psoromic Acid: Isopropyl Ethers as Useful Phenolic Protective Groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, No. 0, 2593–2598.
- (203) Chanthamath, S.; Takaki, S.; Shibatomi, K.; Iwasa, S. Highly Stereoselective Cyclopropanation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Methyl (Diazoacetoxy)acetate Catalyzed by a Chiral Ruthenium(II) Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (22), 5818–5821.
- (204) Ingratta, M.; Duhamel, J. Correlating Pyrene Excimer Formation with Polymer Chain Dynamics in Solution. Possibilities and Limitations. *Macromolecules* **2007**, *40* (18), 6647–6657.
- (205) Bernady, K. F.; Floyd, M. B.; Poletto, J. F.; Weiss, M. J. Prostaglandins and Congeners. 20. Synthesis of Prostaglandins via Conjugate Addition of Lithium Trans-1-Alkenyltrialkylalanate Reagents. A Novel Reagent for Conjugate 1,4-Additions. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (9), 1438–1447.
- (206) Beuerle, F.; Chronakis, N.; Hirsch, A. Regioselective Synthesis and Zone Selective Deprotection of [60]fullerene Tris-Adducts with an E,e,e Addition Pattern. *Chem. Commun.* **2005**, No. 29, 3676–3678.
- (207) Miyashita, M.; Yoshikoshi, A.; Grieco, P. A. Pyridinium P-Toluenesulfonate. A Mild and Efficient Catalyst for the Tetrahydropyranlation of Alcohols. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (23), 3772–3774.
- (208) Kubel, C.; Chen, S. L.; Mullen, K. Poly(4'-Vinylhexaphenylbenzene)s: New Carbon-Rich Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6014–6021.
- (209) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley & Sons, 2003.
- (210) Duréault, A. L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I, Université Bordeaux-1, 2003.
- (211) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. A Model for Living Radical Polymerization. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3* (2), 133–140.
- (212) Otsu, T.; Yoshida, M. Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3* (2), 127–132.
- (213) Błędzki, A.; Braun, D. Polymerisationsauslösung Mit Substituierten Ethanen, 1. Polymerisation von Methylmethacrylat Mit 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-Diphenoxyethan. *Makromol. Chem.* **1981**, *182* (4), 1047–1056.
- (214) Błędzki, A.; Braun, D.; Titzschkau, K. Polymerisationsauslösung Mit Substituierten Ethanen, 6. Polymerisation von Methylmethacrylat Mit Verschiedenen Tetraphenylethanen. *Makromol. Chem.* **1983**, *184* (4), 745–754.
- (215) Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/living Radical Polymerization. *Materials Today* **2005**, *8* (3), 26–33.

- (216) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987–2988.
- (217) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688.
- (218) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721–1723.
- (219) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614–5615.
- (220) Chiefari, J.; Chong, Y. K. (Bill); Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (221) Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. Dithiocarbamates as Universal Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (15), 1035–1039.
- (222) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene. *Macromolecules* **1982**, *15* (3), 909–914.
- (223) Gridnev, A. A.; Ittel, S. D. Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3611–3660.
- (224) Jean-Louis Hérisson, P.; Chauvin, Y. Catalyse de Transformation Des Oléfines Par Les Complexes Du Tungstène. II. Télomérisation Des Oléfines Cycliques En Présence D’oléfines Acycliques. *Makromol. Chem.* **1971**, *141* (1), 161–176.
- (225) Benson, S. W.; Cruickshank, F. R.; Golden, D. M.; Haugen, G. R.; O’Neal, H. E.; Rodgers, A. S.; Shaw, R.; Walsh, R. Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties. *Chem. Rev.* **1969**, *69* (3), 279–324.
- (226) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF A-OLEFINS. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (6), 1708–1710.
- (227) Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. Polynorbornene by Coördination Polymerization1. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (9), 2337–2340.
- (228) Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. Stereospecific Polymerizations of Cycloalkenes Induced by a Metal-Carbene. *Tetrahedron Letters* **1976**, *17* (47), 4247–4250.
- (229) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (1), 1–29.
- (230) Danishefsky, S.; Hirma, M.; Gombatz, K.; Harayama, T.; Berman, E.; Schuda, P. Stereospecific Total Synthesis of DI-Pentalenolactone. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (20), 6536–6538.
- (231) Corey, E. J.; Székely, I.; Shiner, C. S. Synthesis of 6,9 α -Oxido-11 α , 15 α -Dihydroxyprosta-(E)5, (E)13-Dienoic Acid, an Isomer of PGI₂ (vane’s PGX). *Tetrahedron Letters* **1977**, *18* (40), 3529–3532.

Experimental procedures

Materials and General Techniques:

Solvent were purchased from Aldrich and dried over molecular sieves 3 Å activated at 250°C for at least 4 hours. For air and moisture sensitive reactions, glasses were dried in oven, and cooled down under argon atmosphere.

Purification and Characterization:

Chromatography:

Purifications were done on silica gel flash chromatography (silica gel 60, 230-400 mesh) with the corresponding eluent. TLC were performed on aluminum plates (silica gel Alugram® SilG/UV₂₅₄) from Macherey-Nagel, using an UV lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 315 nm) or by coloration with a mixture of molybdenum/cerium (100mL H₂SO₄, 900mL H₂O, 25g (NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O, 10g Ce(SO₄)₂) then developed by heating.

NMR Spectra:

¹H and ¹³C-NMR spectra were recorded on Bruker AC 250 at respectively 250MHz and 62.9MHz or on a JEOL ECS-400 at 400MHz and 101MHz. Proton and carbon chemical shifts are reported in ppm (δ) relative to the signal of CHCl₃ (δ 7.27 and 77.00 ppm for ¹H- and ¹³C, respectively) or DMSO-d₆ (δ 2.50 and 39.52 ppm for ¹H- and ¹³C, respectively). Coupling constants (*J*) are reported in Hertz (Hz), and the following abbreviations are used for signal multiplicities: singlet (s), doublet (d), doublet doublets (dd), triplet doublet (td) and multiplet (m).

Infra-red spectra:

Infrared spectra were performed on a Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer apparatus with a universal ATR accessory.

LC-MS:

LC-MS were performed on a Shimadzu LCMS-2020 with a column phenomenex Luna 3 μ C18 100X2mm. LC was monitored by UV at 254nm.

Eluent: - Buffer A: 90% water, 10% Acetonitril, 0.1% formic acid

- Buffer B: Acetonitril, 0.1% formic acid

Apolar method: flow 0.4mL/min; Oven: 40°C

| Time (min) | eluent |
|---------------|--------------|
| 0 | 50% A, 50% B |
| 7 | 100% B |
| 12 | 100% B |
| 12.01 | 50% A, 50% B |
| 15 | end |

General procedure for sulfuration:

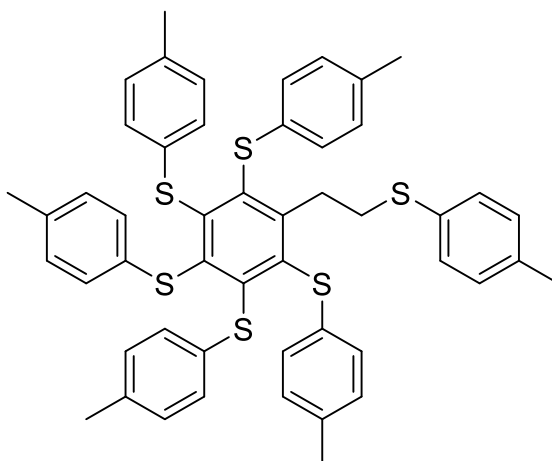
The halogen derivative was dissolved in dry DMF, dried K_2CO_3 (1.6eq/halogen) was added. The mixture was purged with Argon. The thiol (1.5eq/halogen) was added. The reaction mixture was heated (depending on halogen derivative and thiol) and stirred for 24 hours. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2M (20mL) and extracted with DCM (5x10mL). The organics layers were combined, dried over $MgSO_4$ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by trituration in MeOH or by column chromatography.

General procedure for acrylate formation:

Alcohol, was dissolved in dry DCM, Et_3N (1.2eq) was added. The mixture was cooled to $0^\circ C$ and acryloyl chloride (1.2 eq) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H_2O (10 mL), saturated aqueous $NaHCO_3$ (10 mL). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and filtered. After removal the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent.

General Procedure for Radical Polymerization.

Monomer (500 mg) was dissolved in ethylbenzene (500mg), the solution was degassed with argon, and blocbuilder® ($[M]/[I] = 62$) was added under argon. The reaction mixture was stirred for 24 h at $120^\circ C$. After cooling to room temperature, the solution was added to methanol to precipitate the polymer. The raw product was dried in oven at $100^\circ C$.



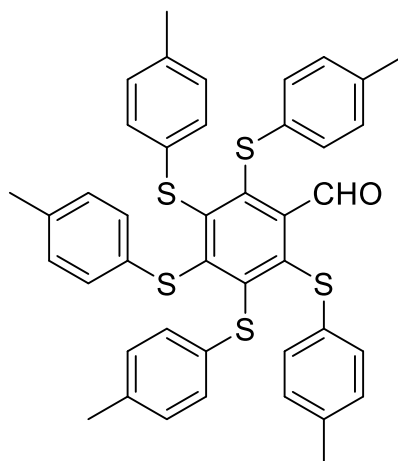
Synthesis of 17 (C₅₀H₄₆S₆):

(6-(2-(p-tolylthio)ethyl)benzene-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis(p-tolylsulfane)

Pentafluorostyren (50.0 mg, 0.256 mmol), was dissolved in dry DMI (2.0 mL), Cs₂CO₃ (2.820 g 20.40 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The mixture turns to yellow. The 4-methylbenzenethiol (2.370 mg, 1.910 mmol) was added, and the reaction turns to orange. The reaction mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2 M (20 mL) and extracted with Et₂O (5 x 10 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange oil was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound 17 was obtained as a yellow solid (53.1 mg, 24 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ= 7.21 – 6.54 (m, 24H), 3.77 – 3.36 (m, 2H), 3.07 – 2.84 (m, 2H), 2.39 – 2.15 (m, 18H).

LC-MS(APCI): m/z 839 (M+H, 100%).



Synthesis of 19 (C₄₂H₃₆OS₅):

2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)benzaldehyde

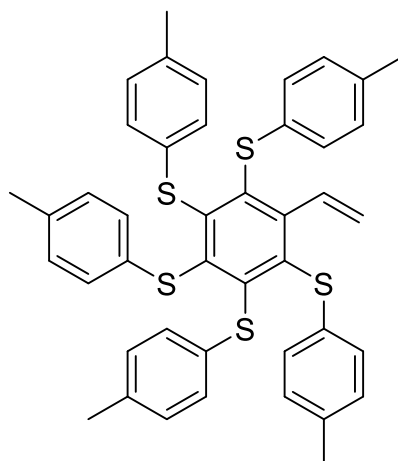
Pentafluorobenzaldehyde (500 mg, 2.55 mmol), was dissolved in dry DMI (6 mL), K₂CO₃ (2.82 g 20.4 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The mixture turns to yellow. The 4-methylbenzenethiol (2.37 g, 19.1 mmol) was added, and the reaction turns to orange. The reaction mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2 M (100 mL) and extracted with Et₂O (5 x 20 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange oil was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound 19 was obtained as an orange-yellow solid (1.65 g, 90 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ= 9.77 (s, 1H, CHO), 7.05 – 6.77 (m, 20H, CH_{arom}), 2.28 (s, 15H, CH₃).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ= 190.61, 151.00, 147.38, 146.08, 141.48, 136.99, 136.37, 136.30, 134.17, 133.83, 133.19, 130.14, 129.86, 129.80, 129.52, 129.06, 128.76, 21.19.

HRMS (ESI-MS): 716.1370 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat): 3018 (w), 2917 (w), 2862 (w), 1889 (w) 1698 (m), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), 1286 (m), 1162 (m), 1083 (m), 1015 (m), 926 (m), 796 (s), 734(m), 700 cm⁻¹ (m)



Synthesis of 12 (C₄₃H₃₈S₅):

(6-vinylbenzene-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis(p-tolylsulfane)

The Methyltriphenylphosphonium bromide salt (598 mg, 1.67 mmol) was suspended in dry THF and was cooled to 0 °C. The n-buthyllithium (1.53 mmol) freshly dosed was added at 0 °C. After the addition of the butyllithium the mixture was warmed up to room temperature for 5 minutes, the reaction turns to dark red. Then 19 (1.00 g, 1.39 mmol) was added to the reaction at 0 °C. The reaction turns to black. After 2 h the solvent was evaporated and the residue was taken in Et₂O in order to precipitate the phosphine oxide. Ether was evaporated, the residue was purified over silica gel. Compound 12 was obtained as an intense yellow solid (84 %).

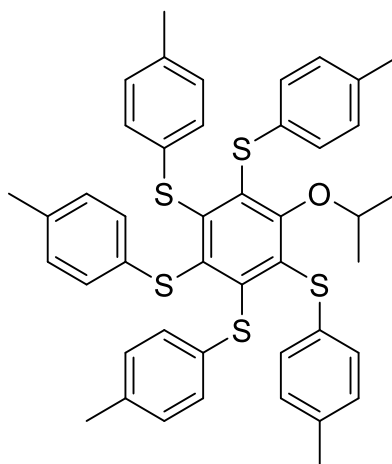
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ= 7.01 – 6.75 (m, 20H, CH_{arom}), 6.55 (dd, *J* = 17.7, 11.5 Hz, 1H), 5.22 (td, *J* = 11.5, 1.4 Hz, 2H), 2.28 (s, 15H CH₃).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 150.12, 148.52, 146.75, 141.11, 135.85, 135.83, 135.63, 135.22, 134.85, 134.84, 134.50, 129.76, 129.74, 129.66, 128.67, 128.48, 128.05, 120.43, 21.18, 21.12.

HRMS: 714.1577 Da +/- 1 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat): 3017 (w), 2917 (w), 2862 (w), 1887 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), 1280 (w), 1179 (m), 1084 (m), 1016 (m), 921 (w), 796 (s), 736(m), 698 cm⁻¹ (m)

| | | |
|--------|--------------|--------------------------------|
| AE() : | calculated : | 72.23 %C 5.36 %H 0 %O 22.42 %S |
| | found: | 72.30 %C 5.37 %H 0 %O 22.08 %S |



Synthesis of 24 (C₄₄H₄₂OS₅):

(6-isopropoxybenzene-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis(p-tolylsulfane)

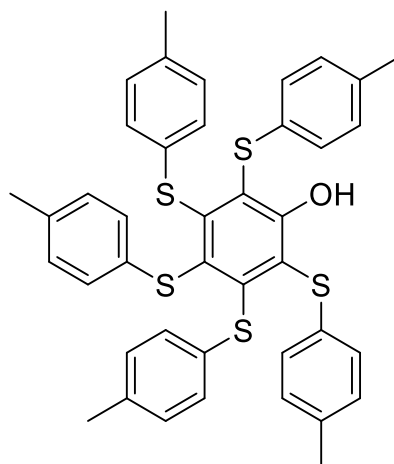
Pentafluorophenol (100 mg, 0.54 mmol), was dissolved in dry DMF (4.0 mL), K₂CO₃ (713 mg, 5.10 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. Isopropanol (80.1mg, 0.65mmol) was added and the reaction was stirred overnight. After reaction the 4-methylbenzenethiol (607 mg, 4.89 mmol) was added, and the reaction was stirred for 48 h. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2M (100 mL) and extracted with Et₂O (5 x 20 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange oil was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane. Compound 24 was obtained as a yellow solid (94 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.03 – 6.55 (m, 20H, CH_{arom}), 4.80 (h, *J* = 6.1 Hz, 1H, CH-(CH₃)₂), 2.34 – 2.19 (m, 15H, CH₃), 1.04 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160.82, 147.00, 141.63, 138.33, 135.71, 135.68, 135.56, 135.17, 134.92, 133.46, 129.73, 129.66, 129.41, 128.58, 128.24, 128.22, 75.38, 22.13, 21.18, 21.17, 21.14.

HRMS (ESI-MS): 746.1839 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat): 3018 (w), 2974 (w), , 2919 (w)2864 (w), 1887 (w) 1596 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), , 1398(m) , 1379(m) , 1356(m) , 1311(m) 1264 (m), 1180 (m), 1084 (m), 1015 (m), 934 (w) , 900(m), 798 (s), 735(m), 702 cm⁻¹ (m)



Synthesis of **25** (C₄₁H₃₆OS₅):

2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)phenol

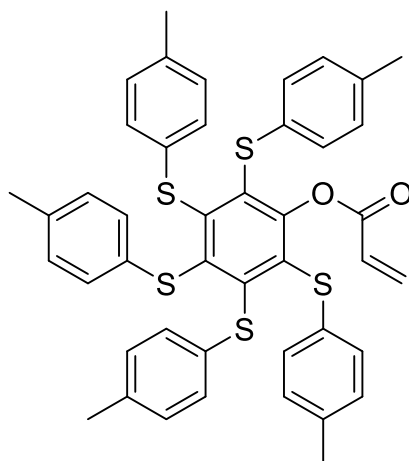
A solution of BBr₃ in CH₂Cl₂ (1 M, 1.0 mmol) was added to a solution of **24** (150 mg, 0.240 mmol) in dry CH₂Cl₂ under Argon at 0°C. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. MeOH (0.5 mL) was added carefully to the reaction mixture and then EtOAc (20 mL) was also added. The organic phase was washed with H₂O (35 mL), saturated aqueous NaCl (35 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. **25** was obtained as a yellow solid (90 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ= 7.58 (s, 1H, OH), 7.01 – 6.81 (m, 20H, CH_{arom}), 2.28 (m, 15H, CH₃).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ= 158.52, 148.90, 136.25, 135.38, 134.84, 134.25, 134.23, 133.33, 130.65, 128.69, 128.62, 128.47, 127.62, 127.21, 126.50, 125.98, 19.98, 19.95.

HRMS (ESI-MS): 704.1370 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat): 3317 (w, br), 3018 (w), 2918 (w), 2862 (w), 1888 (w), 1596 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), , 1398(m) , 1363(m) , 1330(m) , 1302(w), 1258 (m), 1179 (m), 1084 (m), 1015 (m), 960 (m) , 907(w), 796 (s), 732(m), 701 cm⁻¹ (m)



Synthesis of 13a (C₄₄H₃₈O₂S₅):

2,3,4,5,6-pentakis(p-tolythio)phenyl acrylate

Alcohol 25 (50.0 mg, 0.071 mmol), was dissolved in dry DCM (1.0 mL), Et₃N (20 μ L, 0.142 mmol) was added. The mixture was cooled to 0°C and acryloyl chloride (11 μ L, 0.142 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal of the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. 13a was obtained as a yellow solid (89 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.05 – 6.77 (m, 20H), 6.28 – 5.84 (m, 2H), 5.77 (dd, *J* = 9.8, 2.1 Hz, 1H), 2.27 (d, *J* = 2.3 Hz, 15H).

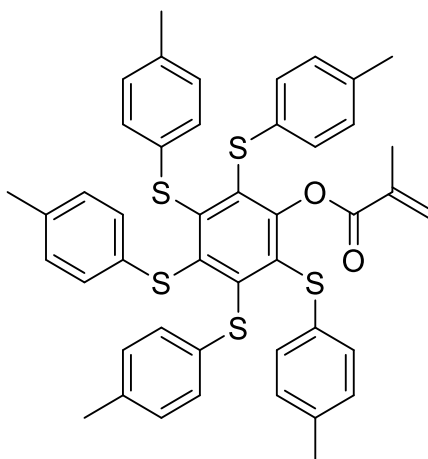
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 162.75, 154.35, 147.43, 145.53, 137.44, 136.35, 135.93, 135.79, 134.59, 134.33, 133.10, 132.98, 129.80, 129.71, 129.67, 129.18, 128.35, 126.85, 21.16.

¹³C DEPT135 NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 133.08 (-), 129.80, 129.71, 129.67, 129.19, 128.36, 126.87, 21.16.

HRMS (ESI-MS): 758.1575 Da +/- 1 ppm

IR (ν , cm⁻¹, neat) 3019 (w), 2919 (w), 2863 (w), 1891 (w), 1746 (m), 1566 (w), 1489 (s), 1400 (m), 1325 (w), 1226 (m), 1180 (m), 1128 (w), 1110 (w), 1084 (m), 1016 (m), 879 (w), 796 (s), 699 cm⁻¹ (m)

| | | |
|--------|--------------|-------------------------------------|
| AE() : | calculated : | 69.62%C, 5.05 %H, 4.22 %O, 21.12 %S |
| | found : | 69.56 %C, 4.95 %H, N/D %O, 20.99 %S |



Synthesis of 13b (C₄₄H₃₈O₂S₅):

2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)phenyl methacrylate

Persulfurated phenol 25 (50.0 mg, 0.071 mmol), was dissolved in dry DCM (1.0 mL), Et₃N (20 μ L, 0.142 mmol) was added. The mixture was cooled to 0 °C and acryloyl chlorid (11 μ L, 0.142 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate 13b was obtained as a yellow solid (quantitative).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.06 – 6.77 (m, 20H), 5.73 (s, 1H), 5.48 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 2.40 – 2.16 (m, 15H), 1.75 (s, 3H).

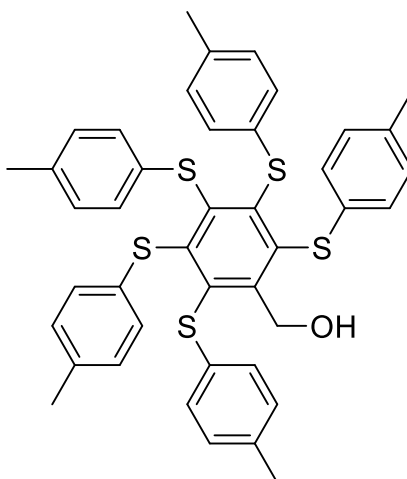
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 164.24, 154.90, 147.71, 145.50, 137.35, 136.25, 135.90, 135.75, 134.75, 134.67, 134.39, 133.08, 129.80, 129.70, 129.66, 129.01, 128.38, 128.35, 127.99, 21.16, 21.14, 18.10.

¹³C DEPT135 NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 129.81, 129.71, 129.67, 129.01, 128.38, 128.35, 128.00 (-), 21.17, 21.15, 18.10.

HRMS (ESI-MS): 758.1575 Da +/- 1ppm

IR (ν , cm⁻¹, neat) 3019 (w), 2919 (w), 2863 (w), 1889 (w), 1739 (m), 1566 (w), 1489 (s), 1400(m), 1325 (w), 1299 (m), 1180 (m), 1098 (s), 1084 (s), 1016 (m), 879 (w), 797 (s), 699 (w) cm⁻¹

| | | |
|-------------|--------------|-------------------------------------|
| AE : | calculated : | 69.91%C, 5.22 %H, 4.14%O, 20.73 %S |
| | found: | 68.86 %C, 5.14 %H, N/D %O, 20.56 %S |



Synthesis of 26 (C₄₂H₃₈OS₅):

(2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)phenyl)methanol

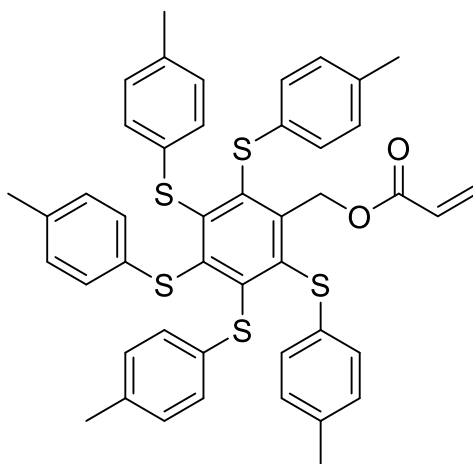
Pentafluorobenzyl alcohol (3.00 g 15.2 mmol), was dissolved in dry DMF (50 mL), K₂CO₃ (16.70 g, 121.2 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The mixture turns to yellow. The 4-methylbenzenethiol (14.10 g, 113.6 mmol) was added, and the reaction turns to orange. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2M (250 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (5 x 30 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange oil was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. The compound was obtained as a yellow solid (9.32 g, 87 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.07 – 6.66 (m, 20H), 5.07 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.28 (15H).

¹³C RMN (δ, 63 MHz, CDCl₃) δ 150.42, 150.08, 148.19, 141.80, 136.19, 136.02, 134.67, 134.59, 133.92, 130.08, 129.80, 129.68, 128.77, 128.62, 127.90, 64.46, 21.19, 21.13.

HRMS (ESI-MS): 718.1526 Da +- 1 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) : 3452 (w, br), 3018 (w), 2917 (w), 2863 (w), 1888 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), 1300 (m), 1179 (m), 1083 (m), 1015 (m), 797 (s) cm⁻¹



Synthesis of 14 (C₄₅H₄₀O₂S₅):

2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)benzyl acrylate

Persulfurated alcohol 26 (50.0 mg, 0.071 mmol), was dissolved in dry DCM (1.0 mL), Et₃N (20 μL, 0.142 mmol) was added. The mixture was cooled to 0 °C and acryloyl chloride (11 μL, 0.142 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate 14 was obtained as a yellow solid (92 %).

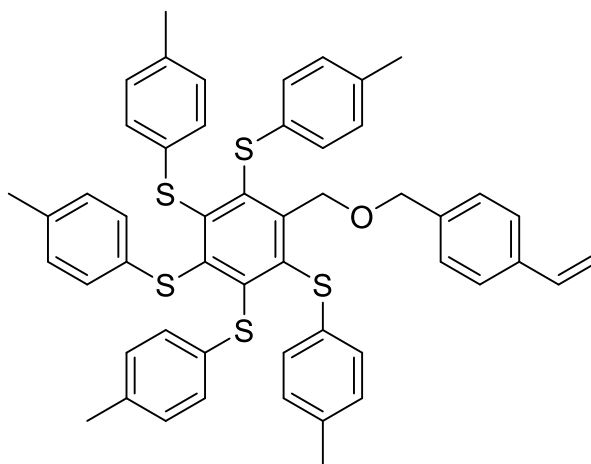
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.15 – 6.63 (m, 20H), 6.14 (dd, *J* = 17.1, 1.7 Hz, 1H), 5.92 – 5.50 (m, 2H), 2.27 (s, 15H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 165.54, 149.77, 149.32, 144.99, 143.40, 136.09, 136.00, 134.57, 134.51, 134.21, 130.32, 129.89, 129.76, 129.67, 128.87, 128.61, 128.27, 128.12, 66.73, 21.19, 21.10.

¹³C DEPT135 NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 130.31 (-), 129.88, 129.75, 129.66, 128.86, 128.60, 128.26, 128.11, 66.72 (-), 21.19, 21.10.

HRMS (ESI-MS): 772.1632 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) 3017 (w), 2921 (w), 2863 (w), 1888 (w), 1745 (m), 1569 (w), 1483 (s), 1407(m), 1322 (w), 1226 (m), 1183 (m), 1123 (w), 1115 (w) 1084 (m), 1016 (m), 879 (w), 796 (s), 699 cm⁻¹ (m)



Synthesis of 29 (C₅₁H₄₆OS₅):

(6-(((4-vinylbenzyl)oxy)methyl)benzene-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis(p-tolylsulfane)

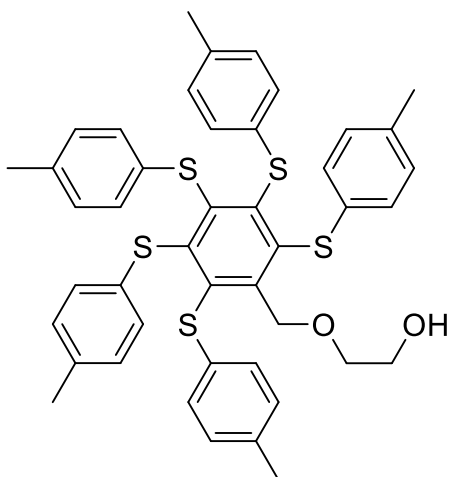
Alcohol 26 (850 mg, 1.18 mmol), was dissolved in dry DMF (2 mL), was added. NaH 60% (56.0 mg, 1.42 mmol) was added at 0°C, and the reaction turns to red. Then, chloromethylstyrene (217 mg, 1.42 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred 5h. After reaction the organic phase was washed with saturated aqueous NaHCO₃ (50 mL) and extracted with DCM (5 x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound 29 was obtained as a yellow solid (91 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.37 – 7.04 (m, 4H), 6.94 – 6.57 (m, 20H), 5.64 (dd, *J* = 17.6, 0.8 Hz, 1H), 5.21 – 5.11 (m, 1H), 5.01 (s, 2H), 4.56 – 4.29 (m, 3H), 2.30 – 2.00 (m, 15H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 149.62, 147.61, 142.59, 137.82, 136.85, 136.70, 135.67, 135.62, 135.54, 134.73, 134.56, 129.70, 129.53, 129.43, 128.54, 128.37, 128.19, 127.82, 126.03, 113.56, 72.76, 71.69, 21.03, 20.98.

HRMS (ESI-MS): 834.2152 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) 3018 (m), 2917 (m), 2859 (m), 1489 (s), 1398 (m), 1374 (w), 1301 (m), 1260 (m), 1179 (m), 1082 (s), 1016 (s), 988 (m), 797 (s) cm⁻¹



Synthesis of **32** (C₄₄H₄₂O₂S₅):

2-((2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)benzyl)oxy)ethan-1-ol

Alcohol **26** (500 mg, 2.55 mmol), was dissolved in dry DMF (5 mL), bromoethanol THP protected (122 mg, 2.62 mmol) was added. NaH (90 mg, 2.70 mmol) was added, and the reaction turns to red. The reaction mixture was stirred 4h. After reaction the organic phase was washed with saturated aqueous NaHCO₃ (50 mL) and extracted with DCM (5 x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was used without purification in the next step.

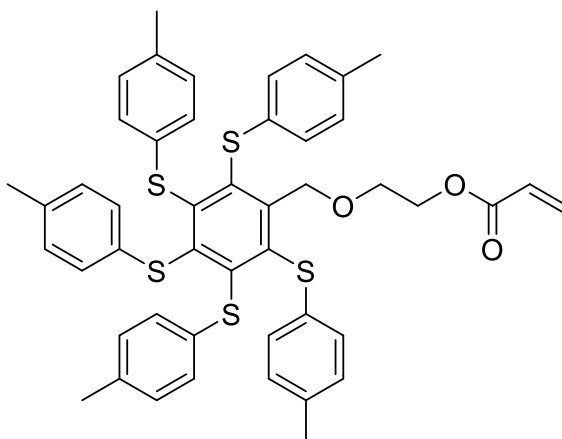
The crude was dissolve in ethanol/DCM, 0.1 eq of PPTS was added and the reaction was heated at reflux overnight. After reaction the organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. The crude was dissolve in ethanol/DCM, 0.1eq of PPTS was added and the reaction was heated at reflux overnight. After reaction the organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound **32** was obtained as a yellow solid (61 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.06 – 6.67 (m, 20H), 5.06 (s, 2H), 3.63 – 3.46 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 2.26 (s, 9H).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ = 149.94, 148.85, 147.20, 142.33, 135.90, 135.88, 135.81, 134.64, 134.55, 134.54, 129.86, 129.67, 129.58, 128.70, 128.54, 127.73, 72.13, 71.99, 61.70, 21.16, 21.09.

HRMS (ESI-MS): 762.1788 Da +- 1 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) : 3317 (w,br), 3018 (w), 2918 (w)2862 (w), 1888 (w) 1596 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), , 1398(m) , 1363(m) , 1330(m) , 1302(w), 1258 (m), 1179 (m), 1084 (m), 1015 (m), 960 (m) , 907(w), 796 (s), 732(m), 701 cm⁻¹ (m)



Synthesis of 30 (C₄₇H₄₄O₃S₅):

2-((2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)benzyl)oxy)ethyl acrylate

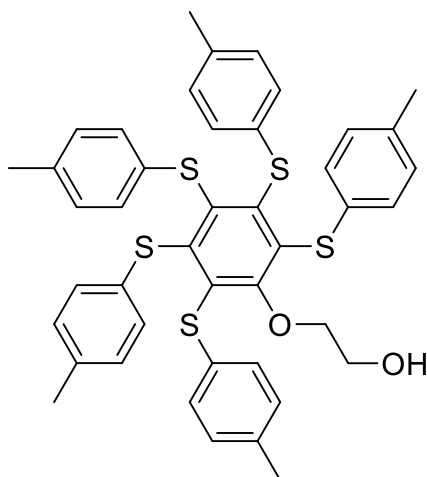
Alcohol 31 (2000 mg, 2.621 mmol), was dissolved in dry DCM (10 mL), Et₃N (730 μ L, 5.24 mmol) was added. The mixture was cooled to 0°C and acryloyl chloride (256 μ L, 3.15 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H₂O (50 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate 30 was obtained as a yellow solid (84 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.03 – 6.68 (m, 20H), 6.38 (dd, *J*=17.3, 1.5, 1H), 6.06 (dd, *J*=17.3, 10.4, 1H), 5.77 (dd, *J*=10.4, 1.5, 1H), 5.11 (s, 2H), 4.22 (t, *J*=4.8, 2H), 3.70 (t, *J*=4.8, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.26 (s, 9H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 166.22, 149.78, 148.90, 147.07, 142.57, 135.79, 135.75, 135.69, 134.69, 134.58, 134.56, 130.89, 129.81, 129.60, 129.52, 128.63, 128.48, 128.42, 127.94.

HRMS (ESI-MS): 816.1894 Da +/- 1ppm

IR (ν , cm⁻¹, neat): 3018 (w), 2918 (w), 2863 (w), 1889 (w), 1721 (s), 1635 (w), 1489 (s), 1403 (m), 1295 (w), 1268 (m), 1184 (s), 1111 (m), 1084 (m), 1015 (m), 983 (m), 798 (s), 700 (m) cm⁻¹



Synthesis of **33** (C₄₃H₄₀O₂S₅):

2-(2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)phenoxy)ethan-1-ol

Phenol **25** (500 mg, 2.55 mmol), was dissolved in dry DMF (5 mL), bromoethanol THP protected (122 mg, 2.6 mmol) was added. K₂CO₃ (90 mg, 2.7 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 80 °C. After reaction the organic phase was washed with saturated aqueous NaHCO₃ (50 mL) and extracted with DCM (5 x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was used without purification in the next step.

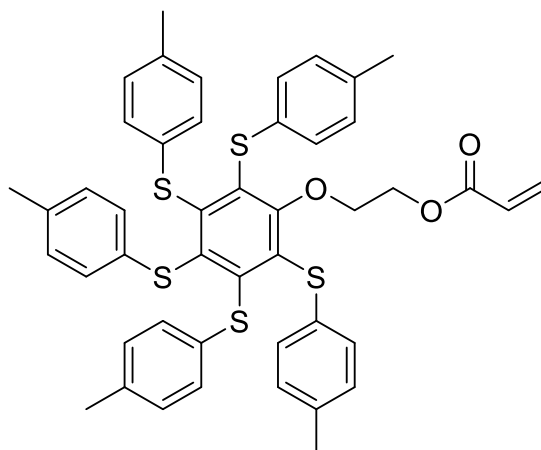
The crude was dissolve in ethanol/DCM, 0.1eq of PPTS was added and the reaction was heated at reflux overnight. After reaction the organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. The crude was dissolve in ethanol/DCM, 0.1 eq of PPTS was added and the reaction was heated at reflux overnight. After reaction the organic phase was washed with H₂O (10 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (10 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the residue was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound **33** was obtained as a yellow solid (64 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.06 – 6.67 (m, 20H), 5.06 (s, 2H), 3.63 – 3.46 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 2.26 (s, 9H).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ = 149.94, 148.85, 147.20, 142.33, 135.90, 135.88, 135.81, 134.64, 134.55, 134.54, 129.86, 129.67, 129.58, 128.70, 128.54, 127.73, 72.13, 71.99, 61.70, 21.16, 21.09.

HRMS (ESI-MS): 762.1788 Da +/- 1 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) : 3317 (w,br), 3018 (w), 2918 (w)2862 (w), 1888 (w) 1596 (w), 1566 (w), 1489 (s), 1447(m), , 1398(m) , 1363(m) , 1330(m) , 1302(w), 1258 (m), 1179 (m), 1084 (m), 1015 (m), 960 (m) , 907(w), 796 (s), 732(m), 701 cm⁻¹ (m)



Synthesis of 31 (C₄₆H₄₂O₃S₅):

2-(2,3,4,5,6-pentakis(p-tolylthio)phenoxy)ethyl acrylate

Alcohol 33 (1500 mg, 1.96 mmol), was dissolved in dry DCM (10 mL), Et₃N (400 μL, 3.93 mmol) was added. The mixture was cooled to 0°C and acryloyl chloride (214 μL, 2.36 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight

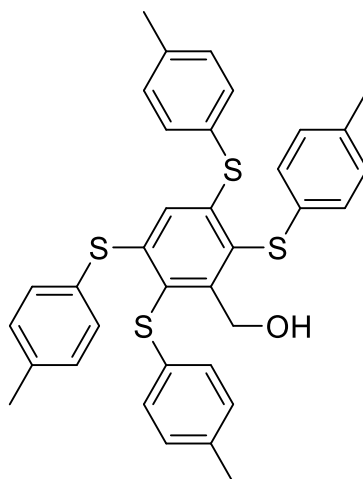
The organic phase was washed with H₂O (50 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate 31 was obtained as a yellow solid (89 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.00 – 6.83 (m, 20H), 6.32 (dd, *J*=17.3, 1.5, 1H), 6.02 (dd, *J*=17.3, 10.4, 1H), 5.77 (dd, *J*=10.4, 1.5, 1H), 4.31 – 4.13 (m, 4H), 2.27 (s, 15H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 166.06, 161.96, 148.04, 143.09, 137.13, 135.92, 135.90, 135.77, 134.87, 134.56, 133.35, 131.13, 129.77, 129.68, 129.63, 128.45, 128.40, 128.27, 128.23, 70.56, 63.52, 21.17.

HRMS (ESI-MS): 802.1737 Da +/- 1 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) 3018 (w), 2918 (w), 2863 (w), 1889 (w), 1721 (S), 1635 (w), 1489 (s), 1403(m), 1295 (w), 1268 (m), 1184 (s), 1111 (m), 1084 (m), 1015 (m), 983 (m), 798 (s), 700 (m) cm⁻¹



Synthesis of 38 (C₃₅H₃₂OS₄):

(2,3,5,6-tetrakis(p-tolylthio)phenyl)methanol

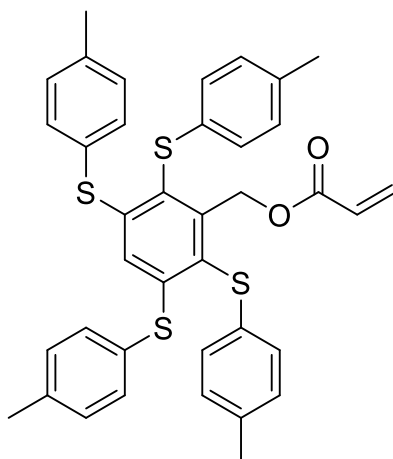
Tetrafluorobenzyl alcohol (200 mg, 1.10 mmol), was dissolved in dry DMF (5 mL), K₂CO₃ (976 mg, 5.90 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The 4-methylbenzenethiol (823 mg, 5.60 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2M (50 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (5 x 20mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by trituration in heptane. The compound 38 was obtained as a white solid (87 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.12 – 6.91 (m, 16H), 6.20 (s, 1H), 5.08 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.33 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 139.24, 135.58, 135.54, 133.26, 130.36, 130.21, 129.88, 128.01, 127.48, 126.94, 126.33, 123.82, 64.58, 21.62, 21.09.

HRMS (ESI-MS): 596.1336 Da+/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) : 3447 (w,br), 3020 (w), 2918 (w), 2855 (w), 1531 (m), 1490 (s), 1398 (m), 1177 (s), 1084 (m), 1016 (m), 959 (w), 845 (w), 805 (s) cm⁻¹



Synthesis of 29 (C₃₈H₃₄O₂S₄):

2,3,5,6-tetrakis(p-tolylthio)benzyl acrylate

Tetrasulfurated phenol (500 mg, 0.84 mmol), was dissolved in dry DCM (2 mL), Et₃N (234 μL, 1.68 mmol) was added. The mixture was cooled to 0 °C and acryloyl chloride (81 μL, 1.01 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight.

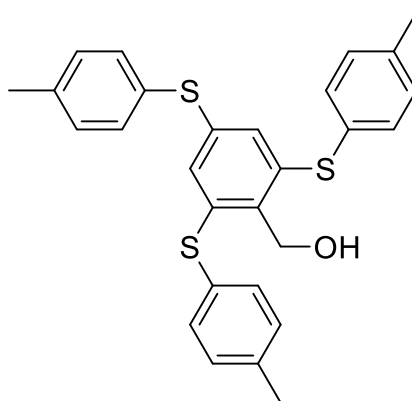
The organic phase was washed with H₂O (20 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (20 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate was obtained as a white solid (89 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 – 6.85 (m, 16H), 6.25 (s, 1H), 6.05 (dd, *J* = 17.2, 1.6 Hz, 1H), 5.69 (dd, *J* = 17.2, 10.4 Hz, 2H), 5.66 (s, 1H), 5.57 (dd, *J* = 10.5, 1.6 Hz, 1H), 2.37 (s, 6H), 2.27 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.67, 151.98, 145.62, 139.24, 135.58, 135.54, 133.26, 130.36, 130.21, 129.88, 128.01, 127.48, 126.94, 126.33, 123.82, 64.58, 21.62, 21.09.

HRMS (ESI-MS): 650.1442 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) 3020 (w), 2918 (w), 2855 (w), 1719 (m), 1531 (m), 1490 (s), 1404 (s), 1293 (m), 1266 (s), 1180 (s), 1050 (m), 1016 (m), 966 (m), 845 (m), 805 (s) cm⁻¹



Synthesis of 40 (C₂₈H₂₆OS₃):

(2,4,6-tris(p-tolylthio)phenyl)methanol

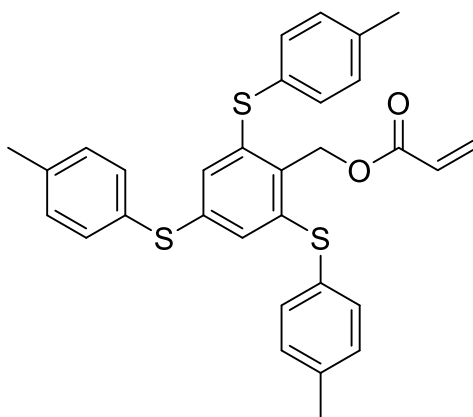
Tetrafluorobenzyl alcohol (200 mg, 1.23 mmol), was dissolved in dry DMF (3 mL), K₂CO₃ (820 mg, 5.92 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The 4-methylbenzenethiol (698 mg, 5.55 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2M (50 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (5 x 20 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by trituration in heptane. The compound was obtained as a white solid (83 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.23 – 6.97 (m, 12H), 6.75 (s, 2H), 4.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.35 (s, 9H), 2.02 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 139.81, 139.36, 138.49, 138.15, 135.95, 133.74, 132.53, 130.39, 130.27, 130.21, 128.72, 128.39, 60.51, 21.40, 21.33.

HRMS (ESI-MS): 474.1146 Da +/- 1ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat): 3489 (w,br), 3020 (w), 2918 (w), 2862 (w), 1557 (m), 1528 (m), 1489 (s), 1400 (m), 1370 (m), 1182 (w), 1082 (m), 1014 (s), 859 (m), 843 (m), 800 (s) cm⁻¹



Synthesis of 41 (C₃₁H₂₈O₂S₃):

2,4,6-tris(p-tolylthio)benzyl acrylate

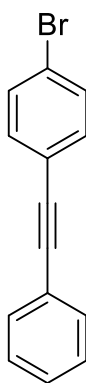
Trisulfurated phenol **40** (300 mg, 0.63 mmol), was dissolved in dry DCM (1 mL), Et₃N (176 μ L, 1.27 mmol) was added. The mixture was cooled to 0°C and acryloyl chloride (62 μ L, 1.26 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature and stirred under Argon overnight. The organic phase was washed with H₂O (20 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (20 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Acrylate was obtained as a white solid (88 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.23 – 6.97 (m, 12H), 6.72 (s, 2H), 6.35 (dd, *J* = 17.3, 1.5 Hz, 1H), 6.03 (dd, *J* = 17.3, 10.4 Hz, 1H), 5.77 (dd, *J* = 10.4, 1.5 Hz, 1H), 5.55 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 166.09, 141.06, 140.95, 138.69, 138.13, 134.09, 132.92, 130.86, 130.34, 130.26, 130.23, 130.20, 128.25, 128.15, 127.49, 62.44, 21.41, 21.32.

HRMS: 528.1251 Da +/- 1ppm

IR (ν , cm⁻¹, neat) 3021 (w), 2920 (m), 2855 (w), 1721 (m), 1557 (m), 1527 (m), 1490 (s), 1403 (s), 1374 (w), 1292 (m), 1260 (s), 1175 (s), 1042 (m), 1016 (m), 962 (m), 846 (m), 806 (s) cm⁻¹



Synthesis of **44** (C₁₄H₉Br):

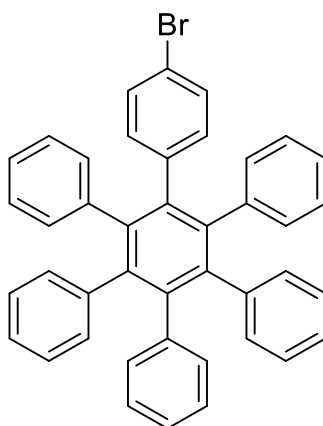
4-Bromotolan.

4-Bromiodobenzene, (1.13 g, 4.00 mmol), and phenylacetylene (450 mg, 4.40 mmol) were stirred for 6 h with CuI (76.0 mg, 0.40 mmol) and Pd(PPh₃)₄ as catalysts (231 mg, 0.40 mmol) in 5 mL of piperidine at 0 °C. The reaction mixture was acidified with HCl 2M, and 30 mL of CH₂Cl₂ was added. The organic phase was washed twice with HCl 2 M and H₂O. After removal the solvent, the crude was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/dichloromethane as eluent. Compound **44** was obtained as a white solid (80 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.50 (m, 4H), 7.50 – 7.32 (m, 5H).

GC-MS: m/z 256 (M+, 100%), 258 (M+2, 97%).

Ref: Kubel, C.; Chen, S. L.; Mullen, K. Poly(4'-Vinylhexaphenylbenzene)s: New Carbon-Rich Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6014–6021.



Synthesis of 46 (C₄₂H₂₉Br):

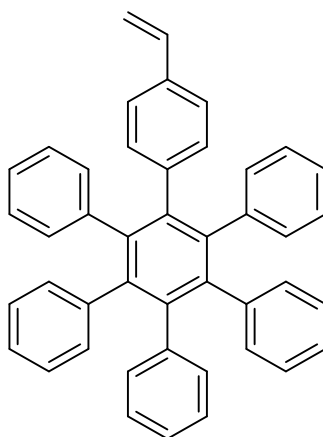
(4-Bromophenyl)pentaphenylbenzene

Compound 44 (700 mg, 2.74 mmol) and tetracyclone 45 (1.20 g, 3.15 mmol) were heated to 250 °C in 3 mL of diphenyl ether during 94 h. The raw product was washed with 20 mL of cold n-hexane and recrystallized from toluene. Compound 46 was obtained as a white solid (83 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.15 – 6.98 (m, 25H), 6.92 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H).

LC-MS (APCI): *m/z* 612 (M⁺, 100 %), 614 (M+2, 98 %).

Ref: Kubel, C.; Chen, S. L.; Mullen, K. Poly(4'-Vinylhexaphenylbenzene)s: New Carbon-Rich Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6014–6021.



Synthesis of **47** (C₄₄H₃₂):

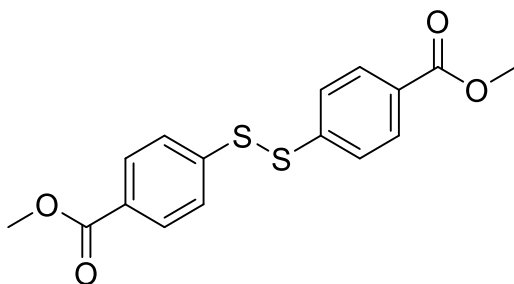
4-Vinylhexaphenylbenzene

Compound **46** (1410 mg, 2.00 mmol) and tributylvinylstannane (698 mg, 2.20 mmol) were reacted in dry toluene 40 mL with Pd(PPh₃)₄ (46 mg, 0.04 mmol) and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 5 mg to prevent polymerization. The solution was heated to reflux for 6 h. After reaction, a solution of 40 mL of pyridine and 40 mL of a 20% KF solution were added and the mixture was filtered on celite. Celite was washed with CH₂Cl₂ 200 mL. The organic phase was washed with NH₄OH, a solution of HCl 2M, and H₂O and dried over MgSO₄. The crude was purified by column chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/n-hexane as eluent. Compound **47** was obtained as a white solid (88 %).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 6.92 – 6.64 (m, 29H), 6.39 (dd, *J* = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.45 (dd, *J* = 17.6, 1.0 Hz, 1H), 4.98 (dd, *J* = 10.9, 0.9 Hz, 1H).

ESI-MS : *m/z* 561.3 ([M+H]⁺, 100 %).

Ref: Kubel, C.; Chen, S. L.; Mullen, K. Poly(4'-Vinylhexaphenylbenzene)s: New Carbon-Rich Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6014–6021.



Synthesis of 51 (C₁₆H₁₄O₄S₂):

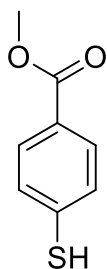
4,4'-Dithiobisbenzoic acid dimethyl ester

4,4'-Dithiobisbenzoic acid (10,00 g), was heated at reflux in MeOH (100 mL) with H₂SO₄ conc. (1 mL) during 4 days. After reaction, the mixture was treated with water 2 M (100 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (5 x 20 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange solid was purified by recrystallization in MeOH. Compound 3 was obtained as a brown solid (84 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.35, 144.11, 131.39, 129.67, 128.83, 52.08.

GC-MS: *m/z* 334 (M⁺, 100%).



Synthesis of 52 (C₈H₉O₂S):

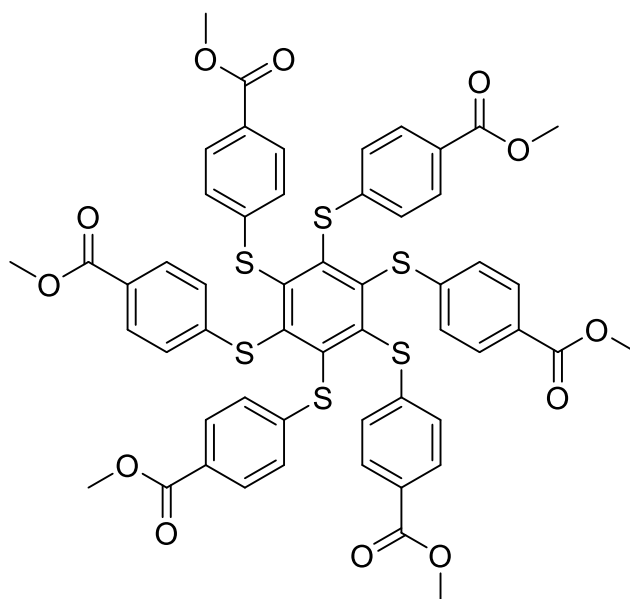
methyl 4-mercaptobenzoate

4,4'-dithiobisbenzoic acid dimethyl ester **51** (200 mg, 0.71 mmol), was dissolved in glacial acetic acid (7 mL), Zn (640 mg, 9.81 mmol) freshly grind was added. The mixture was heated at reflux overnight. After reaction, the reaction was treated with HCl 1 M (50 mL) and filtered. The solution was extracted with CH₂Cl₂ (5 x 10 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent compound **52** was obtained as clear oil without purification (quantitative).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.60 (s, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 177.14, 166.77, 138.54, 130.29, 128.15, 52.17.

GC-MS: m/z 168 (M⁺, 100%)



Synthesis of 53 (C₅₄H₄₂O₁₂S₆):

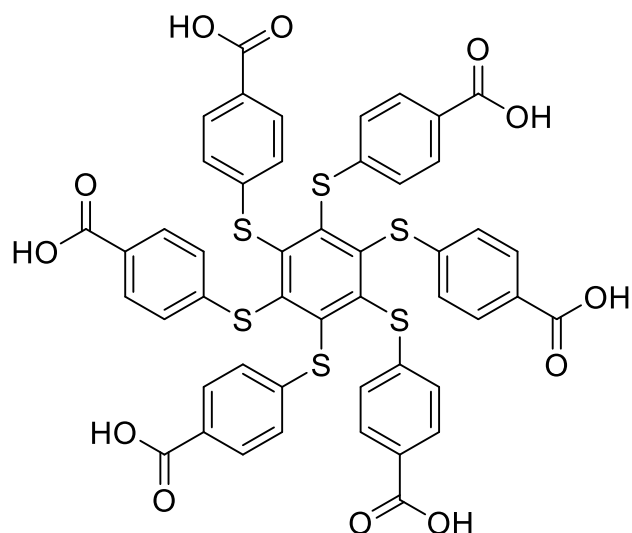
Hexamethyl 4,4',4'',4''',4''''-(benzene-1,2,3,4,5,6-hexaylhexakis(sulfanediyl))hexabenzate

Pentafluorobenzene (80.0 mg, 0.530 mmol), was dissolved in dry DMF (2 mL), K₂CO₃ (737 mg 5.33 mmol) was added. The mixture was purged with Argon. The mixture turns to yellow. The thiol (806 mg, 4.8 mmol) was added, and the reaction turns to orange. The reaction mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. After reaction, the mixture was treated with NaOH 2 M (100 mL) and extracted with Et₂O (5 x 20 mL). The organics layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. After removal the solvent, the brown orange oil was purified by column chromatography over silica gel using cyclohexane/AcOEt as eluent. Compound 53 was obtained as a yellow solid (89 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 12H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 12H), 3.89 (s, *J* = 9.3 Hz, 18H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 166.27, 148.02, 142.73, 130.43, 128.30, 127.21, 52.30.

HRMS (ESI-MS): 1074.1001 Da +/- 2ppm



Synthesis of 48 (C₄₈H₃₀O₁₂S₆):

4,4',4'',4''',4''''-(benzene-1,2,3,4,5,6-hexaylhexasulfanediyl)hexabenzic acid

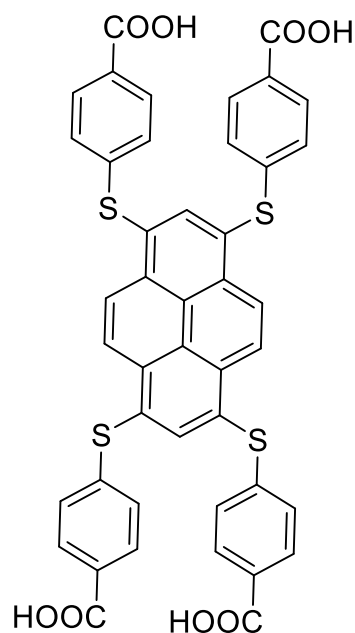
Asterisk 53 (700 mg, 0.65 mmol) was dissolved in THF/H₂O (1/1, 4mL). LiOH (187 mg, 7.80 mmol) was added and the reaction was heated to reflux overnight. After reaction, HCl 1M (10 mL) was added. The yellow precipitate was filtered and rinsed twice with distilled water and dry in oven. Compound 48 was obtained as a yellow solid (95 %)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.74 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 167.14, 147.74, 143.09, 130.70, 128.84, 126.94.

HRMS (MALDI): 990.0062 Da +/- 2 ppm

IR (ν, cm⁻¹, neat) 3500-2500 (m, br), 1684 (s), 1590 (s), 1399 (s), 1261 (s), 1177 (m), 1080 (m), 1012 (m), 757 (s) cm⁻¹



Synthesis of 54a (C₄₄H₂₆O₈S₄):

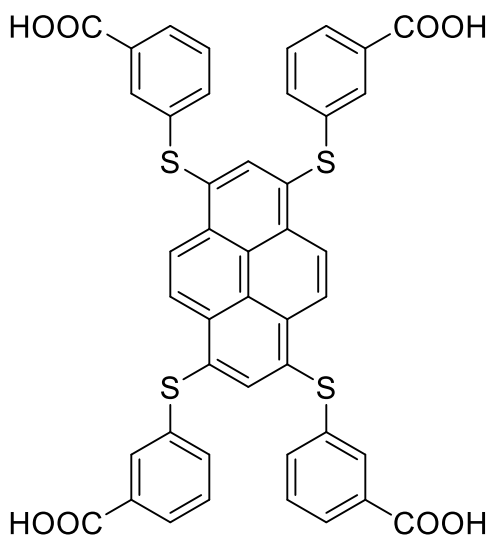
4,4',4'',4'''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayltetrakis(sulfaneydiyl))tetrabenzoic acid

Tetrabromopyrene (200 mg, 0.40 mmol), was suspended in dry DMF (6 mL), K₂CO₃ (690 mg, 5.00 mmol) was added. The mixture was purged with Argon for 5 minutes. The thiol (360 mg, 2.30 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred during 4 days. After reaction, the reaction turns to yellow, HCl 2 M was added dropwise until pH = 1. The yellow precipitate was filtered under vacuum and rinsed with distilled water. The solid was dried in oven at 120 °C. The compounds was purified by trituration in EtOH at 60 °C. Compounds 54a was obtained as a yellow solid with 11 % residual impurities. (86 %)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8.69 (s, 4H), 8.34 (s, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H).

¹³C NMR: not enough soluble

HRMS (MALDI): 810.0511 Da +/- 1 ppm



Synthesis of 54b (C₄₄H₂₆O₈S₄):

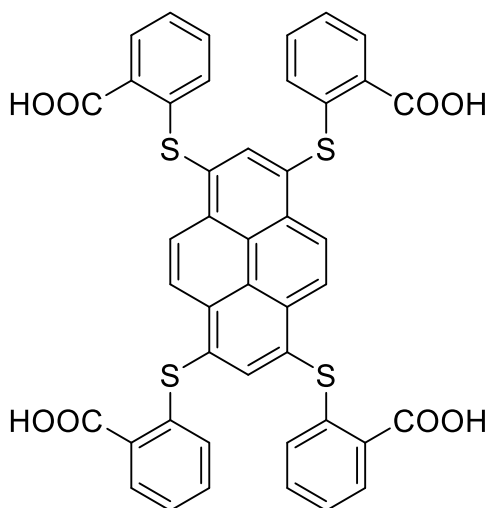
3,3',3'',3'''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayltetrakis(sulfanediyl))tetrabenzoic acid

Tetrabromopyrene (50.0 mg, 0.191 mmol), was suspended in dry DMF (2 mL), K₂CO₃ (296 mg 2.14 mmol) was added. The mixture was purged with Argon for 5 minutes. The thiol (150 mg, 0.97 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred during 4 days. After reaction, the reaction turns to yellow, HCl 2 M was added dropwise until pH = 1. The yellow precipitate was filtered under vacuum and rinsed with distilled water. The solid was dried in oven at 120 °C. The compounds was purified by trituration in EtOH at 60 °C. Compounds 54c was obtained as a yellow solid with 13 % residual impurities. (85 %)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8.64 – 8.54 (m, 4H), 7.89 – 7.63 (m, 10H), 7.49 – 7.26 (m, 8H).

¹³C NMR: not enough soluble

HRMS (MALDI): 810.0511 Da +/- 1 ppm



Synthesis of 54c (C₄₄H₂₆O₈S₄):

2,2',2'',2'''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayltetrakis(sulfaneydiyl))tetrabenzoic acid

Tetrabromopyrene (300 mg, 0.58 mmol), was suspended in dry DMF (3 mL), K₂CO₃ (890 mg, 6.43 mmol) was added. The mixture was purged with Argon for 5 minutes. The thiol (450 mg, 2.92 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 80 °C and stirred during 4 days. After reaction, the reaction turns to yellow, HCl 2 M was added dropwise until pH = 1. The yellow precipitate was filtered under vacuum and rinsed with distilled water. The solid was dried in oven at 120 °C. The compounds was purified by trituration in EtOH at 60 °C. Compounds 54c was obtained as a yellow solid with 12 % residual impurities. (82 %)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8.67 (s, 4H), 8.48 (s, 2H), 7.99 – 7.91 (m, 4H), 7.19 – 7.14 (m, 8H), 6.53 – 6.48 (m, 4H).

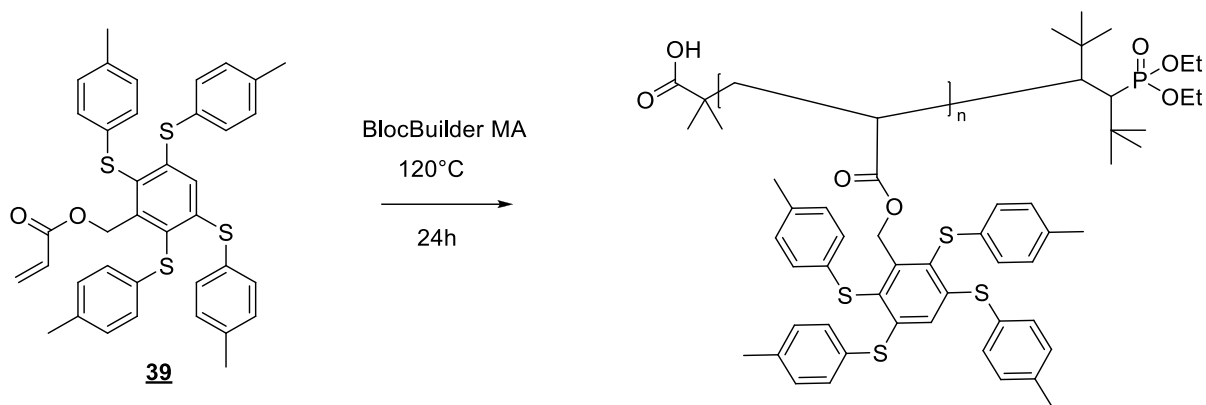
¹³C NMR: not enough soluble

HRMS (MALDI): 810.0511 Da +/- 1 ppm

Polymers synthesis

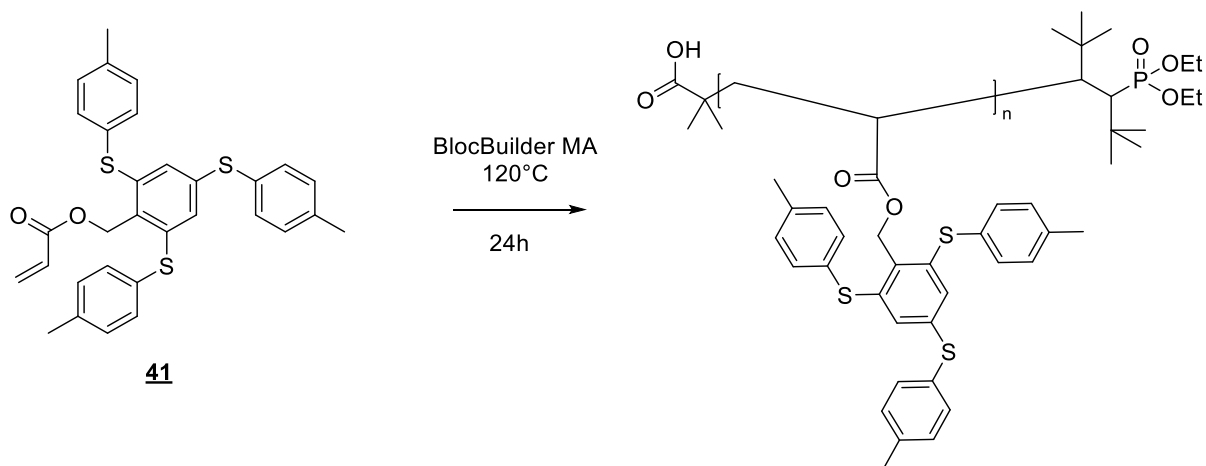
Materials. BlocBuilder MA was kindly provided by Arkema Co. *Tert*-butylbenzene, styrene, and ethanol were purchased from Aldrich Co. and were used without any further purification. Tetrahydrofuran, chromatographic eluent was highly pure (HPLC grade) and was purchased from SDS Co. Polystyrene standards were from PSS Polymers.

Characterization. Polymer molecular weights and dispersities were determined by size exclusion chromatography (SEC). The used system was an EcoSEC (Tosoh, Japan) equipped with a PL Resipore Precolumn (4.6 x 50 mm, Agilent) and two linear M columns (4.6 x 250 mm, Agilent) with a gel particle diameter of 3 μm . These columns were thermo-stated at 40°C. Detection was made by an UV/visible detector operated at $\lambda = 254 \text{ nm}$, a dual flow differential refractive index detector, both from Tosoh, and a viscometer ETA2010 from PSS. Measurements were performed in THF at a flow rate of 0.3 mL min^{-1} . Calibration was based on polystyrene standards from Polymer Laboratories (ranging from 370 g/mol to 371 100 g/mol).



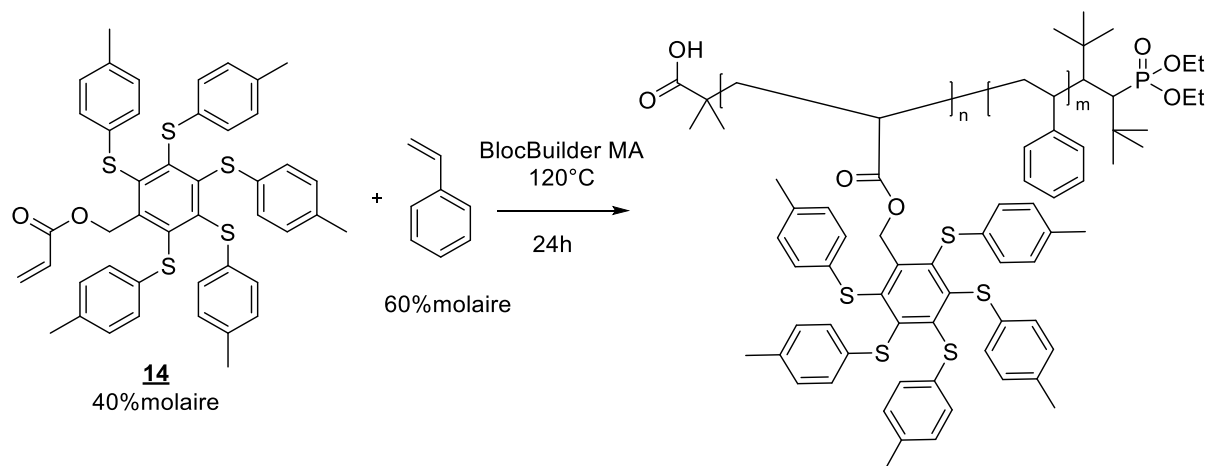
Synthesis of polymer 2. BlocBuilder MA (5.1 mg, 0.013 mmol), and monomer **39** (400 mg, 0.61 mmol) were mixed together with ethylbenzene (400 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($y = 76\%$). Polymer was prepared using a monomer/Initiator molar ratio $[M]/[I]=62$. The molar mass ($M_n = 2750$ g/mol) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.65$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20 – 6.27 (m, 21H), 5.33 (s, 2H), 2.52 (s, 3H), 2.24 (m, 14H).



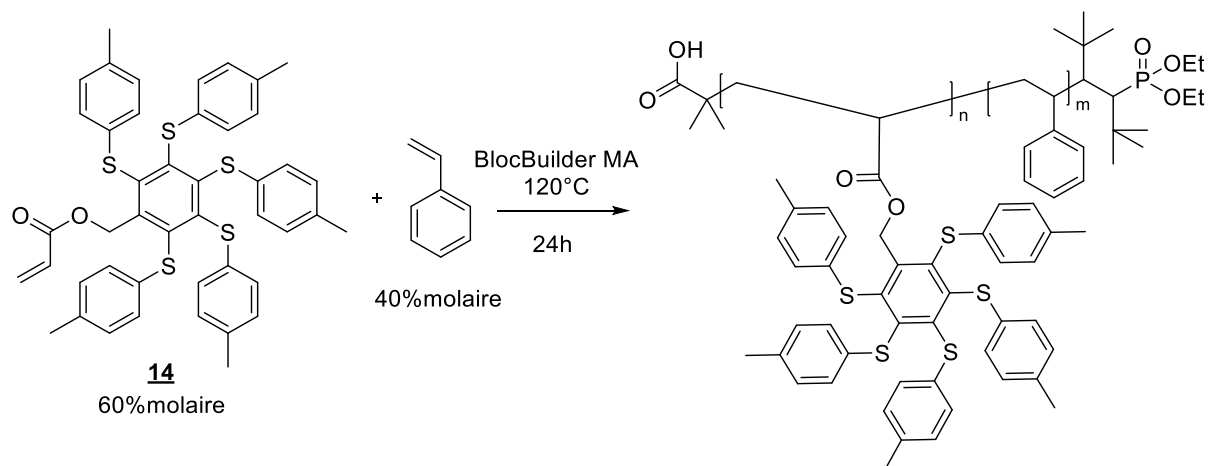
Synthesis of polymer 3. BlocBuilder MA (3.8 mg, 0.010 mmol), and monomer **41** (300 mg, 0.57 mmol) were mixed together with ethylbenzene (300 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($y = 82\%$). Polymer was prepared using a monomer/Initiator molar ratio $[M]/[I]=62$. The molar mass ($M_n = 5\,380\text{ g/mol}$) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.65$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 – 6.68 (m, 12H), 6.20 (s, 2H), 5.65 – 5.48 (m, 2H), 2.47 – 1.93 (m, 9H).



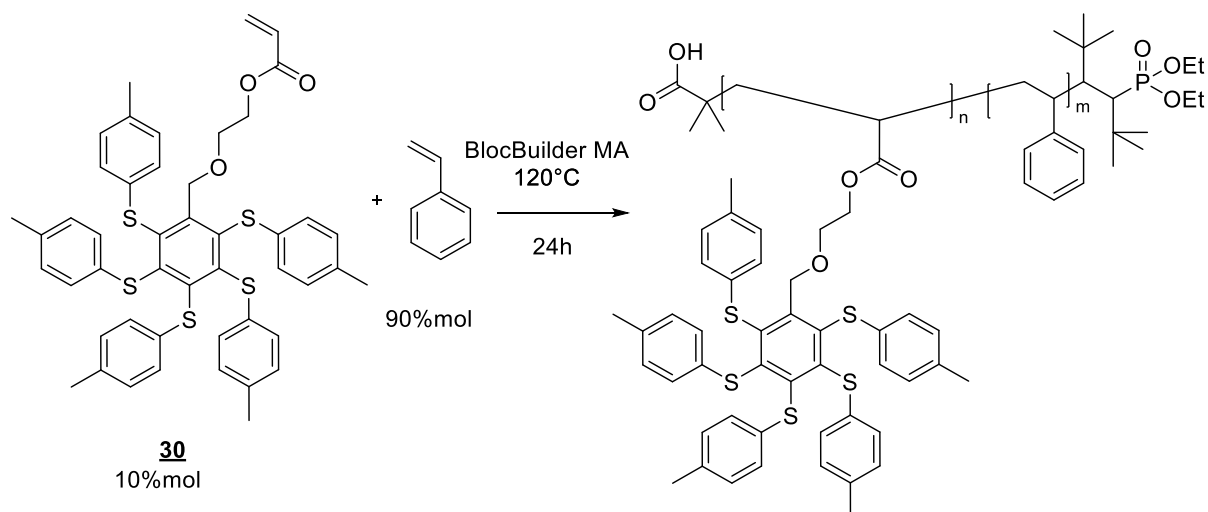
Synthesis of copolymers 1a. . BlocBuilder MA (7.6 mg, 0.020 mmol), styrene (101 mg, 0.97 mmol) and monomer (500 mg, 0.64mmol) **14** were mixed together with ethylbenzene (601 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($y = 35\%$). The molar mass ($M_n = 2\ 700$) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.6$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.12– 6.36 (m, 20H), 2.42 – 2.12 (m, 18H).



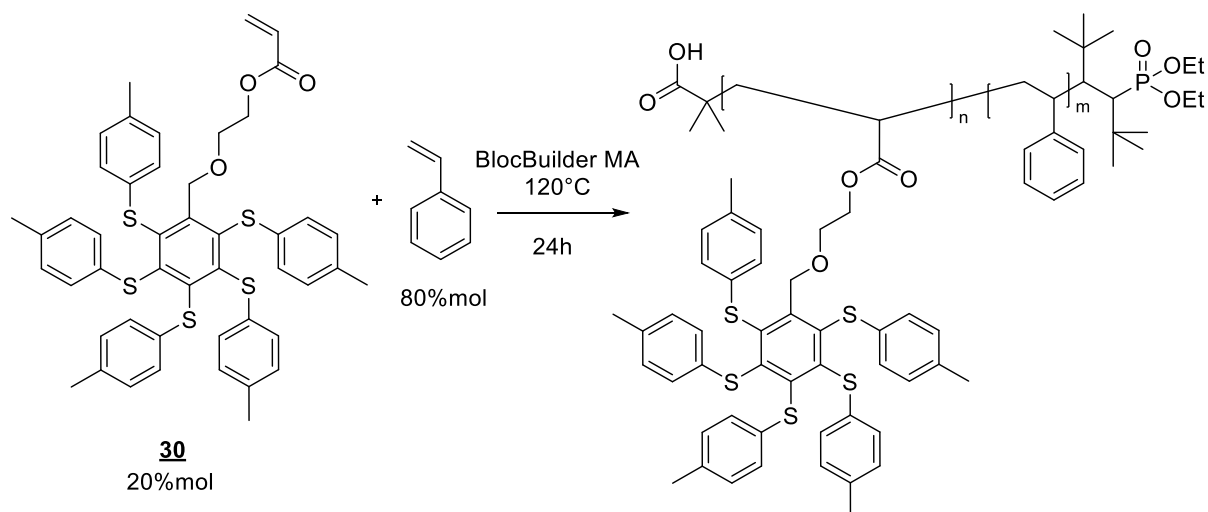
Synthesis of copolymers 1b. BlocBuilder MA (6.9mg, 0.018 mmol), styrene (45 mg, 0.43 mmol) and monomer (500 mg, 0.64mmol) **14** were mixed together with ethylbenzene (545 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($\gamma = 28\%$). The molar mass ($M_n = 1\,700\text{ g/mol}$) and dispersity ($\mathcal{D} = 2.1$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3)$ δ 7.08 – 6.44 (m, 20H), 2.38 – 2.06 (m, 18H).



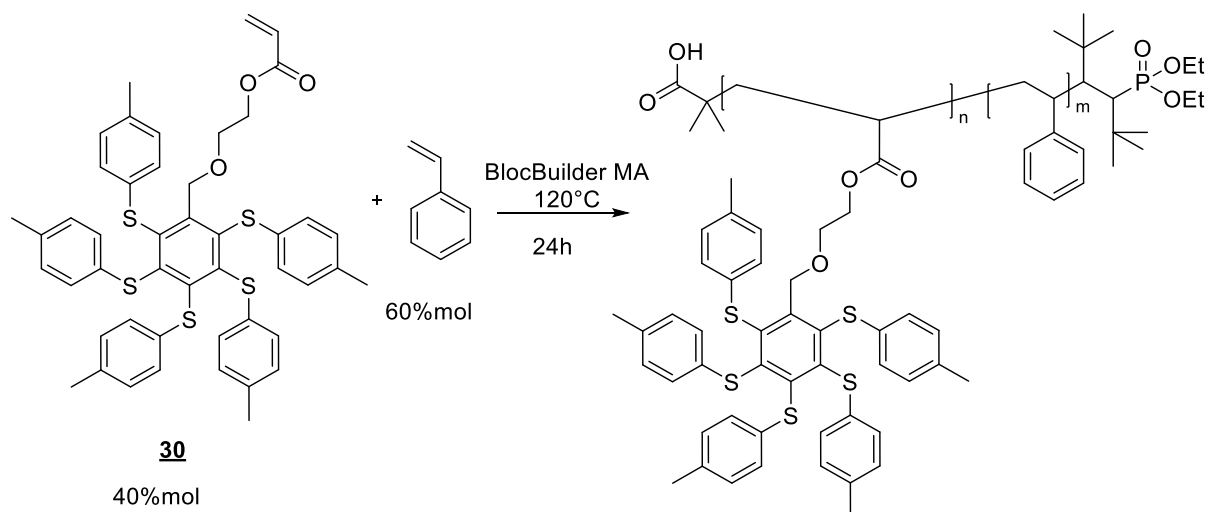
Synthesis of copolymers 2a. BlocBuilder MA (13.6 mg, 0.036 mmol), styrene (575 mg, 5.50 mmol) and monomer (500 mg, 0.61mmol) **30** were mixed together with ethylbenzene (1075 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($\gamma = 73\%$). The molar mass ($M_n = 10\ 000$ g/mol) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.45$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 – 6.39 (m, 29H), 4.95 (s, 2H), 3.54 (s, 2H), 3.24 (s, 2H), 2.33 – 2.06 (m, 18H), 1.45 (m, 3.2H).



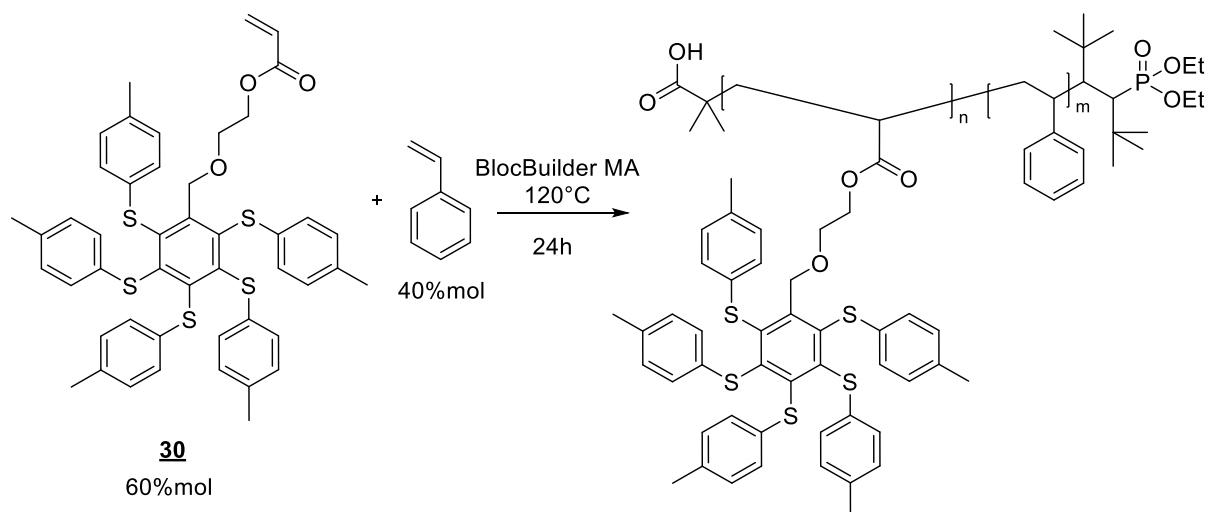
Synthesis of copolymers 2b. BlocBuilder MA (9.5mg, 0.025 mmol), styrene (255 mg, 2.44 mmol) and monomer (500 mg, 0.61mmol) **30** were mixed together with ethylbenzene (755 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($\gamma = 61\%$). The molar mass ($M_n = 16\ 000\ \text{g/mol}$) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.8$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.17 – 6.44 (m, 26H), 4.94 (s, 2H), 3.52 (s, 2H), 3.22 (s, 2H), 2.40 – 2.00 (m, 15H), 1.87 – 1.20 (m, 3H).



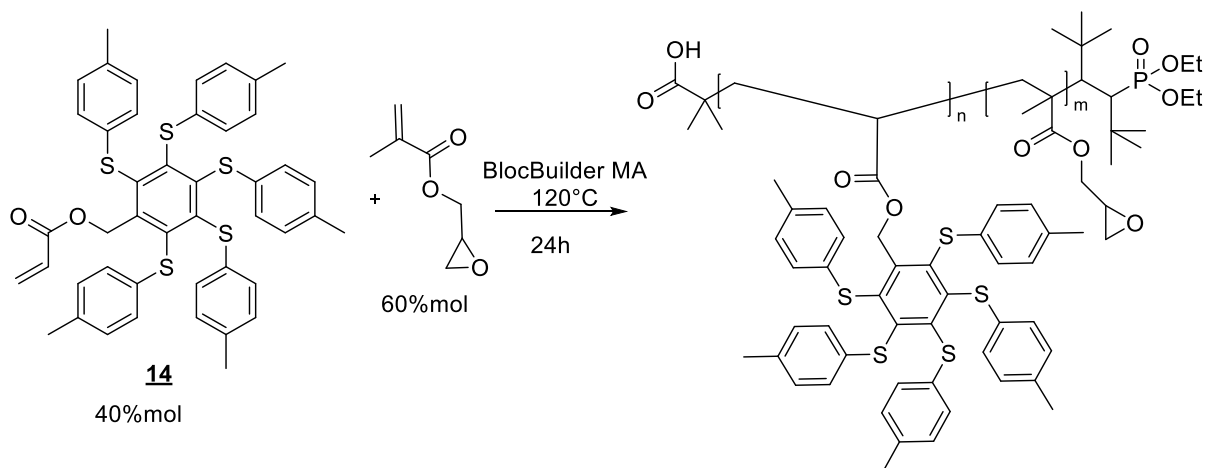
Synthesis of copolymers 2c. BlocBuilder MA (7.5mg, 0.020 mmol), styrene (95.9 mg, 0.92 mmol) and monomer (500 mg, 0.61mmol) **30** were mixed together with ethylbenzene (596 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($\gamma = 32\%$). The molar mass ($M_n = 2\,900$ g/mol) and dispersity ($\mathcal{D} = 2.5$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.24 – 6.36 (m, 21H), 4.94 (s, 2H), 3.52 (s, 2H), 3.22 (s, 2H), 2.40 – 2.00 (m, 15H), 1.87 – 1.20 (m, .2H).



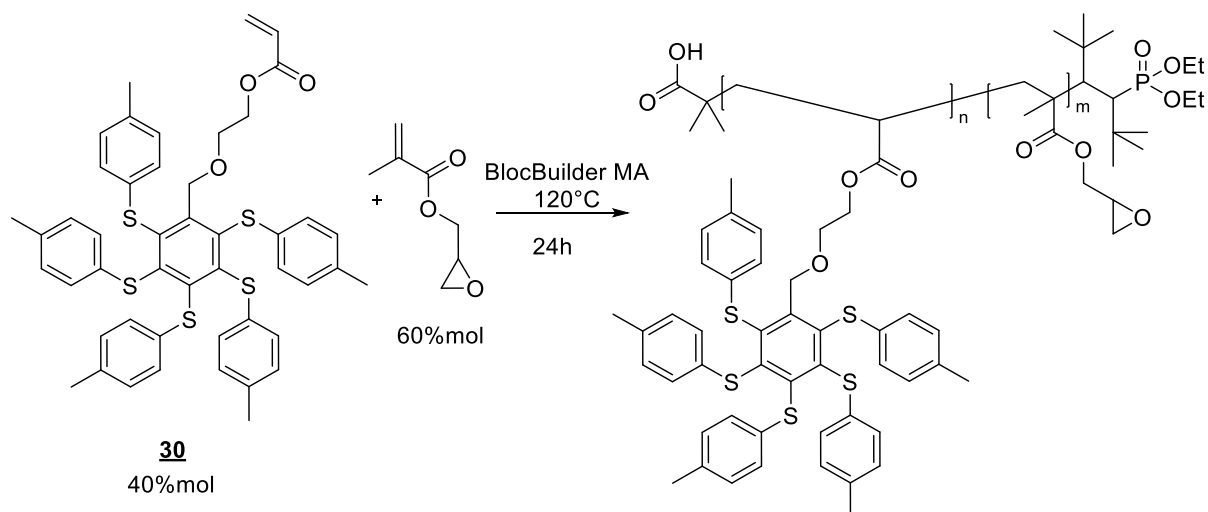
Synthesis of copolymers 2d. BlocBuilder MA (6.9mg, 0.018 mmol), styrene (42.6 mg, 0.41 mmol) and monomer (**30**, 500 mg, 0.61mmol) were mixed together with ethylbenzene (542 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold ethanol, recovered by filtration and dried in oven ($y = 24\%$). The molar mass ($M_n = 3\ 000\ \text{g/mol}$) and dispersity ($\mathcal{D} = 2.8$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.32– 6.44 (m, 21H), 4.92 (s, 2H), 3.55 (s, 2H), 3.21 (s, 2H), 2.40 – 2.00 (m, 15H), 1.87 – 1.20 (m, 0.2H).



Synthesis of copolymer 3a. BlocBuilder MA (8.1mg, 0.021 mmol), glycidyl methacrylate (138 mg, 0.97 mmol) and monomer **14** (500 mg, 0.64 mmol) were mixed together with ethylbenzene (638 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold pentane, recovered by filtration and dried under vacuum ($\gamma = 46\%$). The molar mass ($M_n = 8\,400$ g/mol) and dispersity ($\mathcal{D} = 1.8$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

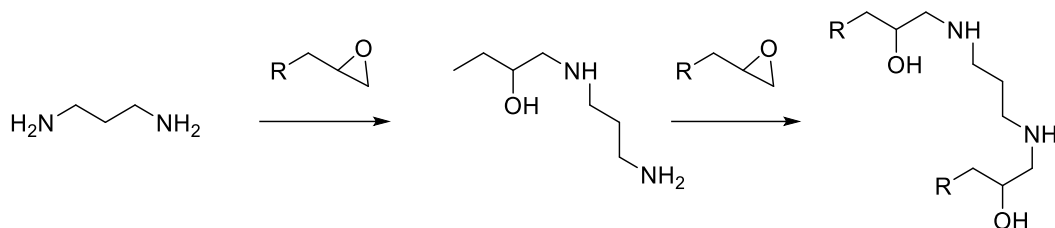
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.08 – 6.62 (m, 20H), 5.62 (s, 2H), 4.26 (s, 1.3H), 3.75 (s, 1.3H), 3.21 (s, 2.4H), 2.71 (d, 2.3H), 2.46 – 2.10 (m, 18H), 1.21 – 0.90 (m, 3.2H).



Synthesis of copolymer 4a. BlocBuilder MA (8.0mg, 0.021 mmol), glycidyl methacrylate (130 mg, 0.92 mmol) and monomer **30** (500 mg, 0.61 mmol) were mixed together with ethylbenzene (542 mg) in a round-bottomed flask. The flask was equipped with a condenser. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 120°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The polymer was isolated by precipitation in cold pentane, recovered by filtration and dried in oven ($\gamma = 41\%$). The molar mass ($M_n = 4\,450$ g/mol) and dispersity ($\mathcal{D} = 2.3$) of the obtained copolymer were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran as eluent. The M_n and \mathcal{D} values derive from calibration curve based on PS standards.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.05 – 6.57 (m, 20H), 5.08 (s, 2H), 4.24 (s, 2H), 4.00 (s, 1.4H), 3.62 (s, 2H), 3.21 (s, 1.6H), 2.70 (m, 5H), 2.28 – 1.97 (m, 18H).

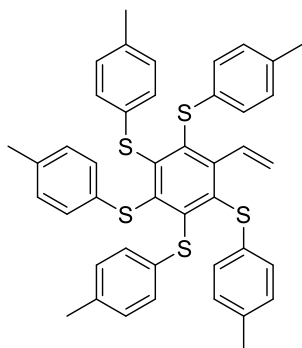
Cross-linking of copolymer 3a and 4a



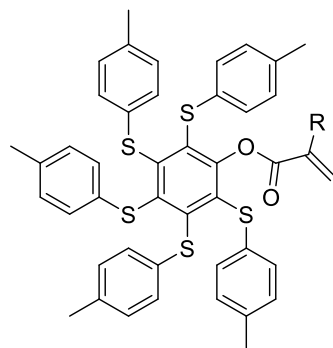
Synthesis of copolymer 3b. Copolymer 3a and propandiamine were mixed together in a test tube. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 60°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The solid polymer was isolated by breaking the test tube washed in THF, recovered by filtration and dried in oven. The insoluble polymer cannot be characterized.

Synthesis of copolymer 4b. Copolymer 4a and propandiamine were mixed together in a test tube. After 15 to 30 minutes of degassing by nitrogen bubbling, the temperature was raised to 60°C and the polymerization was performed under inert atmosphere and magnetic stirring for 24h. The solid polymer was isolated by breaking the test tube washed in THF, recovered by filtration and dried in oven. The insoluble polymer cannot be characterized.

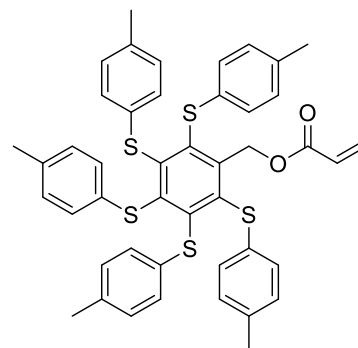
Nouvelles molécules synthétisées durant la thèse



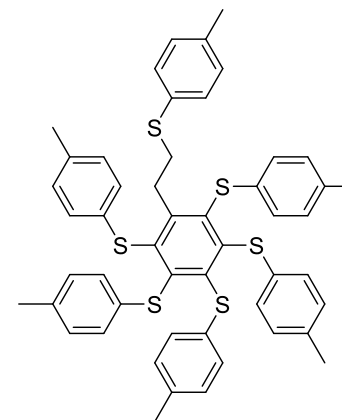
12



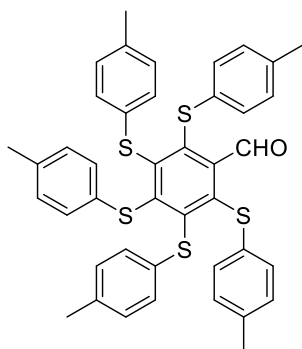
13a : R=H
13b : R=CH₃



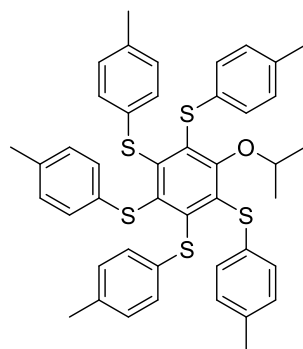
14



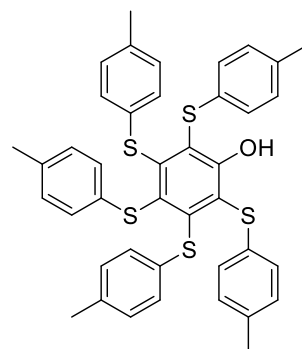
17



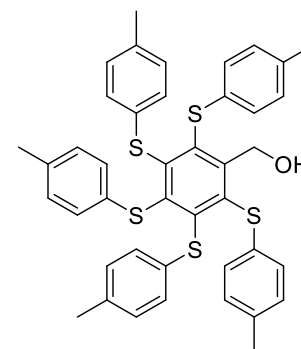
19



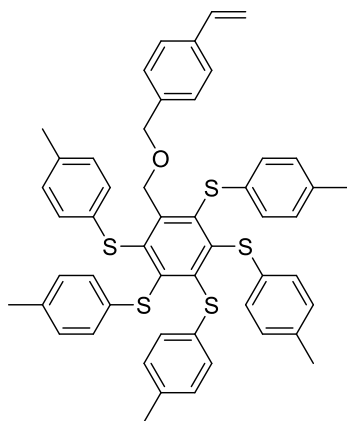
24



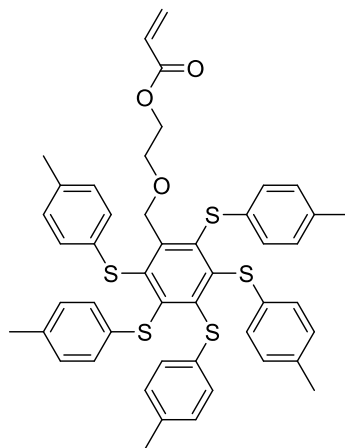
25



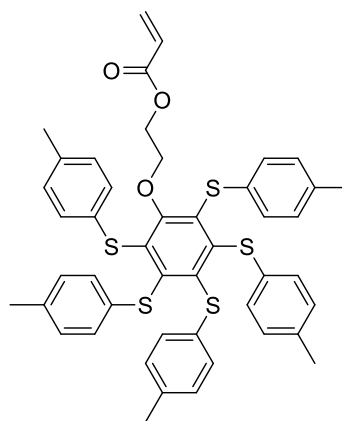
26



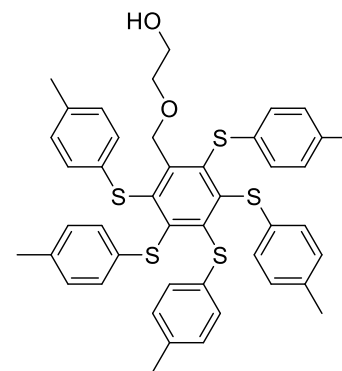
29



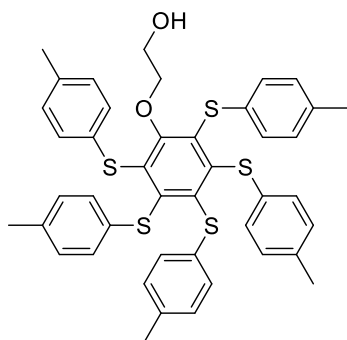
30



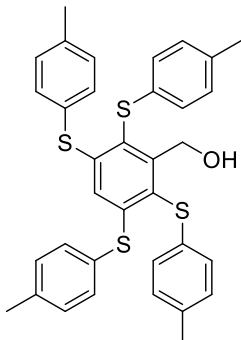
31



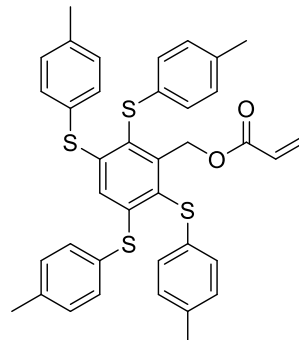
32



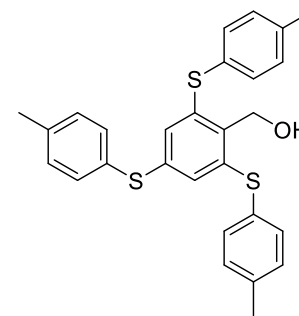
33



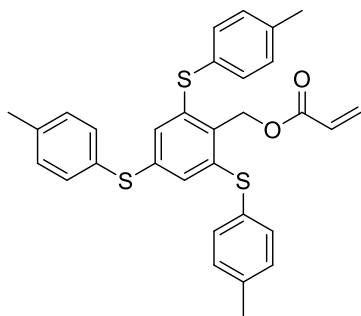
38



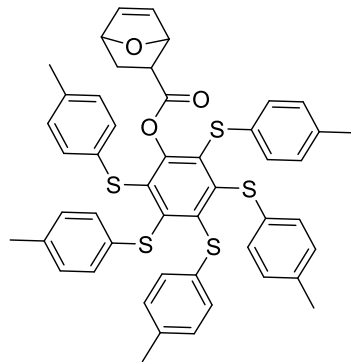
39



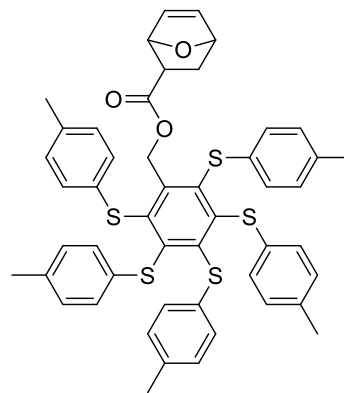
40



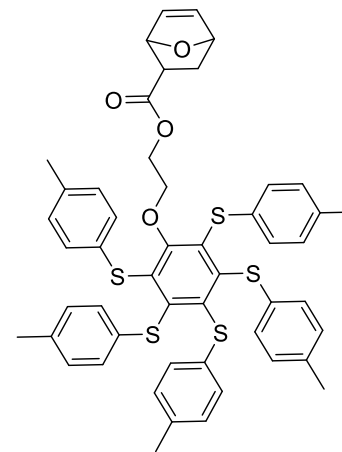
41



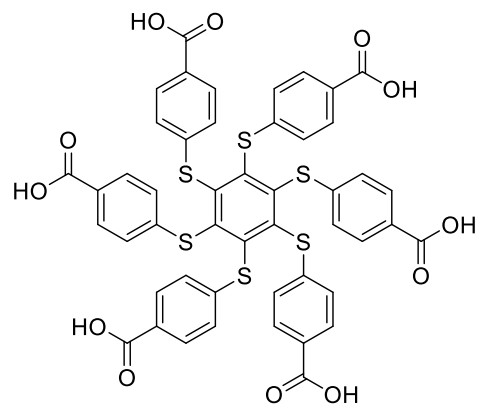
48



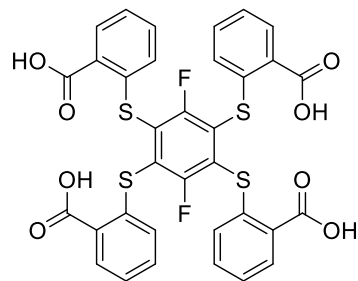
49



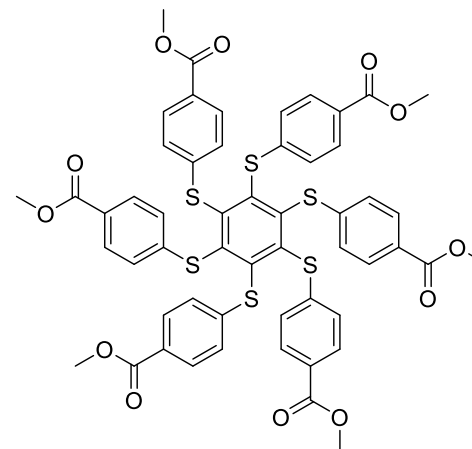
50



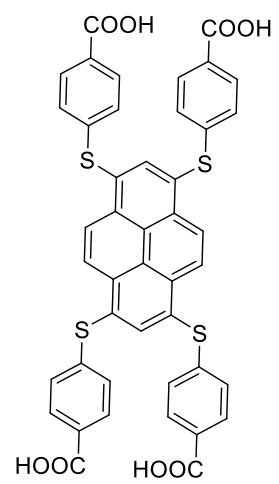
51



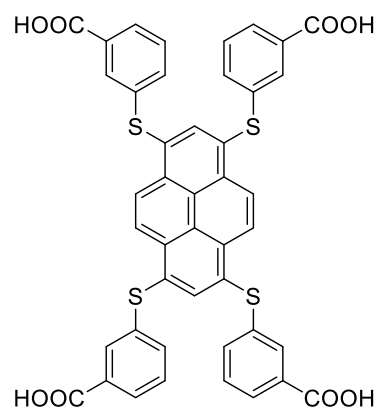
52



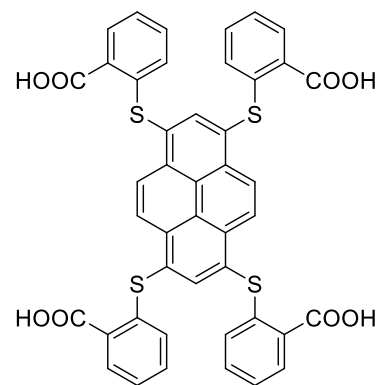
56



57a



57b



57c

Résumé

Mots clés : adsorption, radon, SuperNEMO, polymères hyperbranchés, dendrimères, soufre.

Le neutrino est l'une des douze particules élémentaires du modèle standard. Il se caractérise par une charge électrique nulle et une masse extrêmement petite. De nombreuses expériences ont été conçues afin d'étudier les propriétés des neutrinos. Malgré les avancées effectuées jusqu'à présent, la nature du neutrino est, encore aujourd'hui, inconnue. La collaboration NEMO (Neutrino Ettore Majorana Observatory) étudie la double désintégration bêta sans émission de neutrino, phénomène radioactif très rare, afin de découvrir la nature du neutrino et de déterminer s'il est, ou non, identique à son antiparticule.

Aujourd'hui, la collaboration NEMO construit un nouveau détecteur baptisé SuperNEMO. Le gaz présent dans le détecteur requiert une concentration en radon inférieur à $100 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, afin de minimiser le bruit de fond radioactif. La purification du gaz est réalisée grâce l'adsorption du radon par des matériaux microporeux.

Dans ce travail, nous avons développé au CPPM (Centre de Physique des Particules de Marseille) un banc de mesures pour quantifier l'adsorption du radon par divers matériaux, afin d'en tirer un modèle, et atteindre les conditions de pureté requise pour SuperNEMO.

En parallèle avec l'étude d'adsorbants disponibles, et de manière à mieux explorer la problématique de l'adsorption du radon, nous avons synthétisé et étudié au CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille) des composés polyaromatiques hydrocarbonés étoilés et des polymères aromatiques branchés ou dendritiques, incorporant du soufre, pour adsorber le radon.

Abstract

Keywords : adsorption, radon, SuperNEMO, hyperbranched polymers, dendrimers, sulfur.

The neutrino is one of the twelve elementary particles from the standard model. It is characterized by a neutral electrical charge and an extremely low mass. Many experiments have been set up in order to study the properties of neutrino. Despite scientific breakthrough, the nature of this particle is still unknown up to now. The NEMO collaboration is studying the neutrinoless double beta decay, a very rare radioactive process, to find out the nature of neutrino and to know if the neutrino is equivalent to the antineutrino.

Today, the NEMO collaboration is building a new detector called SuperNEMO. The gas inside the detector needs to have a concentration in radon below $100 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, to minimize the radioactive background. The purification of this gas is achieved from the adsorption of radon by microporous material.

In this work, we have developed in CPPM a bench test to measure the radon adsorption by various materials, in order to propose an adsorption model, and to reach the purity condition needed for SuperNEMO.

Along with the study on adsorbents available and to better understand the radon adsorption, we synthesized and studied at CINaM star-shaped polyaromatic hydrocarbons and branched or dendritic aromatic polymers, incorporating sulfur, to adsorb radon.