

# LA RADIOLYSE DE L'EAU

*L'organisme humain est constitué de plus de deux tiers d'eau. Sous l'action des rayonnements ionisants, les molécules d'eau peuvent se décomposer pour donner des "morceaux" appelés radicaux libres. Très réactifs, ceux-ci conduisent à diverses modifications chimiques d'éléments essentiels de la cellule, en particulier l'ADN.*



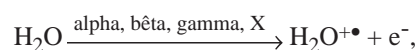
Emmanuel Joly/CEA

*Dispositif de radiolyse pulsée installé au CEA/Saclay destiné à étudier les propriétés chimiques des radicaux libres provenant de la décomposition de l'eau sous l'action des rayonnements ionisants. Ici, réglage du faisceau lumineux d'analyse qui servira à identifier les radicaux par leur spectre d'absorption.*



## Des espèces radicalement réactives

Lorsque de l'eau est irradiée par des **rayonnements ionisants**, la première étape, quelle que soit la nature du rayonnement, est l'ionisation. L'excitation directe des molécules d'eau, composées chacune de deux atomes d'hydrogène H et d'un atome d'oxygène O, est un processus mineur comparé à l'ionisation. Au cours de l'ionisation :

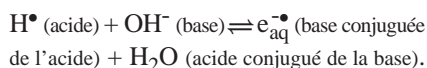


l'électron éjecté peut avoir suffisamment d'énergie pour ioniser à son tour d'autres molécules d'eau. La molécule d'eau

ionisée se trouve dotée d'un électron non apparié noté par un point •. Cette première étape, très simple puisqu'il n'y a pas de rupture de liaison chimique, a lieu quelles que soient la nature et l'intensité du rayonnement. Elle est suivie de réactions secondaires extrêmement rapides qui conduisent finalement à la formation de produits moléculaires stables, l'hydrogène H<sub>2</sub> et l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et à celle de radicaux libres ou d'ions radicaux H•, •OH, HO<sub>2</sub>•, e<sub>aq</sub><sup>-•</sup>. Ceux-ci sont des atomes, des molécules ou des ions possédant un électron non apparié dans une liaison chimique. Ils sont beaucoup plus réactifs que les produits molécu-



laire et pour cette raison ont une durée de vie très courte, de l'ordre de la microseconde ( $1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{s}$ ). Pour les identifier en temps réel, il est nécessaire de mettre en œuvre une technique spécifique : la radiolyse pulsée (encadré). L'oxygène n'est pas un produit primaire de la radiolyse de l'eau. Il se forme principalement par réaction des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  avec l'eau oxygénée. L'électron hydraté  $e_{\text{aq}}^{-\bullet}$  n'est lié à aucune molécule d'eau. Il est piégé dans une cavité constituée par les molécules d'eau voisines qui forment une sphère d'hydratation, analogue à celle observée pour des ions en solution aqueuse. L'existence de cette espèce très réactive a été postulée dès les années vingt mais n'a été prouvée expérimentalement que quarante ans plus tard. Sur le plan chimique, l'électron hydraté peut être considéré comme la base conjuguée<sup>(1)</sup> du radical  $\text{H}^\bullet$ , qui serait le plus simple des acides :



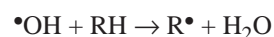
Le radical  $\text{H}^\bullet$  et l'électron hydraté sont

des réducteurs<sup>(2)</sup> très puissants comparés à la molécule d'hydrogène. Par contre, le radical hydroxyle est extrêmement oxydant<sup>(2)</sup>, beaucoup plus que l'eau oxygénée. Sur le plan biologique, c'est la plus active des espèces provenant de la radiolyse de l'eau.

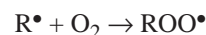
Le radical hydroxyle attaque les molécules organiques selon trois mécanismes principaux. Il peut arracher un électron à la molécule. Ce phénomène d'oxydation par transfert d'électron, qui conduit à une ionisation de la molécule comme si elle avait absorbé directement le rayonnement, est relativement rare. Le radical hydroxyle est également capable d'arracher un atome d'hydrogène au composé organique. Ce processus mène à la rupture d'une liaison carbone-hydrogène (C—H). De plus, il est susceptible de se fixer sur une double liaison C=C ou sur un cycle aromatique<sup>(3)</sup>, comme le benzène et ses dérivés. Ces trois mécanismes aboutissent à la formation de radicaux libres organiques.

### L'effet sensibilisateur de l'oxygène

Il est connu depuis longtemps que l'oxygène rend les **cellules** plus vulnérables au rayonnement. Bien que les mécanismes soient multiples et complexes, une des causes de cette radiosensibilisation est la réaction des radicaux libres organiques avec l'oxygène pour former un radical peroxy. Si un composé organique est symbolisé par la formule RH, R représentant le radical organique, les réactions s'écrivent :



rupture d'une liaison C—H



formation d'un radical peroxy

(1) Un acide se transforme en sa base conjuguée en perdant un proton (ion  $\text{H}^+$ ) tandis qu'une base se transforme en son acide conjugué en captant un proton.

(2) Un réducteur est un corps susceptible de céder des électrons et un oxydant est un corps susceptible de capter des électrons.

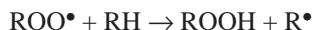
(3) Une molécule aromatique est une molécule organique dotée d'une grande stabilité due à la circulation d'électrons autour de cycles généralement carbonés.



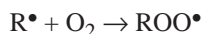
ARCHIVES CURIE ET JOLIOT-CURIE

• • • • •  
 Dès la découverte de la radioactivité, les chercheurs se sont intéressés à l'effet des rayonnements, provenant du radium, sur l'eau. Avant la guerre de 1914, le chimiste français André Louis Debierne (1874-1949), qui travaillait dans le même laboratoire que Pierre et Marie Curie, avait déjà postulé que la décomposition de l'eau sous rayonnement impliquait un mécanisme mettant en jeu des radicaux. Ici, André Louis Debierne dans son laboratoire vers 1901.





formation d'un peroxyde organique

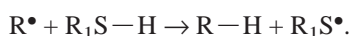


formation d'un autre radical peroxyde.

Cet ensemble de réactions chimiques en chaîne amplifie les dégâts initiaux causés par le radical hydroxyle.

## Des composés radioprotecteurs

À l'inverse, un certain nombre de dégâts chimiques sont réparables avant que le processus ne devienne irréversible. Ainsi, une liaison C—H, dont la rupture conduit à un radical libre, peut être restaurée par l'ajout d'un composé qui cède facilement un atome d'hydrogène. Ces espèces sont, par exemple, des substances organiques possédant une liaison S—H, tels les thiols, dérivés des alcools par remplacement de l'oxygène par le soufre S :



Le radical  $\text{R}_1\text{S}^\bullet$  est peu réactif et n'est pas capable d'arracher un atome d'hydrogène à un autre composé organique, comme le font les radicaux peroxydes. D'autres composés, de la famille des quinones<sup>(4)</sup>, agissent par transfert d'électron.

## Le paradoxe de la décomposition de l'eau

L'eau est elle-même sujette à un processus de réparation particulier qui a longtemps intrigué les chercheurs. Lorsque de l'eau très pure est irradiée par des rayons X ou gamma, elle ne se décompose apparemment pas et l'expérimentateur ne mesure ni formation d'hydrogène ni formation d'eau oxygénée. Par contre, en présence d'air ou de composés chimiques, il observe une décomposition de l'eau. En revanche, l'eau se décompose toujours après une irradiation par des particules alpha. Une équipe américaine conduite par Augustine O. Allen a résolu en 1958 ce paradoxe en

(4) Nom générique des composés cycliques dans lesquels deux atomes d'hydrogène du cycle sont substitués par deux atomes d'oxygène.

## La radiolyse pulsée

Cette technique permet de caractériser les propriétés chimiques des radicaux libres provenant soit directement de la radiolyse de l'eau, soit indirectement par réactions de ces radicaux primaires sur des molécules présentes dans le milieu. Son principe consiste à irradier une solution pendant un temps très bref, de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  s, avec un accélérateur de particules, des électrons le plus souvent, fonctionnant par impulsions. Les électrons, émis par paquets, portent l'énergie cinétique des radicaux à quelques mégaelectronvolts (MeV). Après la fin de l'irradiation, la for-

mation et la disparition des radicaux sont observées en mesurant la variation de leur concentration en fonction du temps par une méthode optique. La plupart des radicaux absorbant la lumière dans le domaine visible ou plus généralement dans l'ultraviolet (longueurs d'onde comprises entre  $2 \cdot 10^{-7}$  et  $7,5 \cdot 10^{-7}$  m), chaque radical peut être identifié par son spectre d'absorption. Des radicaux libres, dont la durée de vie est parfois aussi courte que  $10^{-7}$  s, sont étudiés dans le dispositif de radiolyse pulsée installé au CEA/Saclay (photo ci-dessous).



Emmanuel Joly/CEA

montrant que l'hydrogène et l'eau oxygénée produits se recombinaient par une réaction chimique en chaîne, grâce aux radicaux  $\text{H}^\bullet$  et hydroxyles. Cette dernière est inhibée en présence d'oxygène ou de solutés dissous dans l'eau. Pour les irradiations par des particules alpha, le rendement de formation des radicaux  $\text{H}^\bullet$  et hydroxyles est beaucoup plus faible que dans le cas des rayons X ou gamma, et la recombinaison entre l'hydrogène et l'eau oxygénée est incomplète. ●

### Bernard Hickel

Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules  
Direction des sciences de la matière  
CEA/Saclay