

La chimie sous rayonnement

Des aspects fondamentaux aux applications dans les sciences des matériaux et les sciences de la vie

Jacqueline Belloni, Mehran Mostafavi, Thierry Douki et Mélanie Spothem-Maurizot

Ce dossier a été préparé à partir de l'ouvrage collectif « Radiation Chemistry – From basics to applications in material and life sciences » édité par EDP Sciences et L'Actualité Chimique [1-20], qui paraîtra le mois prochain dans la nouvelle collection « L'Actualité Chimique – Livres ».

La chimie sous rayonnement englobe toutes les transformations chimiques d'un système qui a été soumis à un rayonnement ionisant [21-26]. Ce type de rayonnement possède une énergie bien plus élevée que celle des photons visibles ou même UV. Il inclut les rayons X ou γ et les particules animées d'une grande vitesse telles que les électrons, les rayons α (noyaux d'hélium), les ions accélérés ou les fragments de fission. Leur énergie (de quelques dizaines d'électron-volts (eV) à quelques MeV) est si élevée par rapport aux énergies d'excitation des molécules et de liaison des électrons (de quelques eV à quelques dizaines d'eV) que l'énergie communiquée aux électrons avec lesquels ils interagissent suffit à les éjecter et à ioniser les molécules (encadré 1).

C'est d'ailleurs par leurs effets chimiques que les rayons X, puis les rayons α , β , γ , ou « uraniques », indétectables à l'œil, ont été découverts, respectivement par W. Roentgen [27] en 1895 et H. Becquerel [28] en 1896 : l'absorption de ces rayonnements à travers des écrans opaques avaient en effet provoqué le noircissement de plaques photographiques, c'est-à-dire la réduction d'ions d'argent en atomes. Cette action fut longtemps exploitée pour visualiser les trajectoires des rayonnements et l'est toujours en radiographie ou pour certains dosimètres. Les rayonnements peuvent aussi ioniser l'air autour de leur source. Très vite en 1898, Pierre et Marie Curie purent, grâce à l'électromètre à quadrants associé au quartz piézoélectrique mis au point par Pierre, mesurer précisément l'intensité de l'ionisation produite et détecter ainsi le polonium et le radium, nouveaux éléments extrêmement dilués mais détectables par leur émission de rayonnement. Parallèlement, d'autres effets

chimiques et biologiques étaient systématiquement étudiés [29].

Pierre et Marie Curie avaient observé en particulier la dissociation de l'eau, qu'ils comparaient à une « électrolyse sans électrodes », ainsi que la destruction de tissus vivants.

Depuis, les mécanismes des réactions chimiques induites par un rayonnement ionisant sont devenus bien mieux connus dans le détail, notamment grâce aux techniques d'irradiation impulsionnelle. L'exemple de l'eau est représenté sur la figure 1 [1].

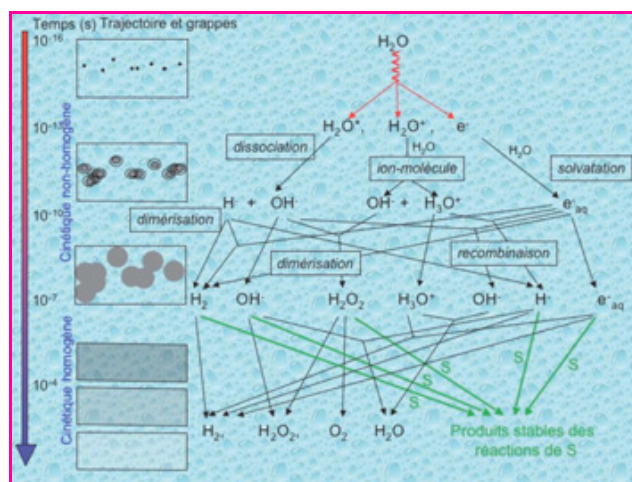


Figure 1 - Schéma des réactions des espèces transitoires produites par irradiation de l'eau avec ou sans un soluté S dilué en fonction du temps.

Sur la gauche, distribution spatiale initiale non-homogène des ionisations dans les grappes le long de la trace, et évolution par diffusion et réaction vers une distribution homogène à $\approx 10^{-7}$ s. Au-delà, les espèces disparaissent progressivement [1].

Encadré 1

La chimie sous rayonnement

La chimie sous rayonnement étudie les transformations chimiques résultant de l'absorption par un milieu de rayonnements de grande énergie. On limite la gamme d'énergie des photons ou des électrons à 9 MeV, car c'est le seuil auquel ils pourraient commencer à interagir avec les liaisons du noyau des atomes lourds et produire ainsi des isotopes radioactifs par des réactions nucléaires, phénomènes que l'on évite complètement tant au laboratoire que dans les applications industrielles ou en radiothérapie. Contrairement à certaines idées reçues, un matériau irradié de cette façon (liquide, solide, polymère, aliment, organisme vivant...) ne devient donc pas radioactif.

Les thèmes abordés par la Chimie sous Rayonnement [1-20] peuvent se classer en trois grands groupes. Le premier réunit les études sur les **effets primaires de la radiolyse** qui sont très complexes en raison du dépôt spatial spécifique de l'énergie, variable selon le type de rayonnement. Ils conditionnent la cinétique et le rendement énergétique des phénomènes qui en découlent. L'extension à d'autres solvants non aqueux doit permettre d'établir un modèle quantitatif très général de la radiolyse des liquides en fonction de leurs propriétés de densité, solvation ou diélectriques.

Encadré 2

Oxydation et réduction

L'oxydation consiste à enlever un ou plusieurs électrons à une molécule, la réduction à les lui donner. Le potentiel de réduction mesure l'avidité d'une molécule ou d'un radical libre pour l'électron, sur une échelle dont l'origine correspond au potentiel de l'électrode normale à hydrogène où des protons H^+ donnent $\frac{1}{2} H_2$. Pour que l'électron soit transféré, le potentiel de réduction de la molécule donneur doit être inférieur à celui de l'accepteur.

Le deuxième thème concerne les **mécanismes chimiques** qui peuvent être déclenchés par les états excités et les radicaux neutres ou ioniques primaires. Les étapes élémentaires de nombreux mécanismes réactionnels de la chimie et les propriétés spectrales et réactives des intermédiaires sont ainsi déterminées. Cette connaissance permet aussi de sélectionner les conditions pour orienter efficacement une réaction en vue de certaines applications importantes. Les applications directes de la radiolyse sont des procédés chimiques très variés : des réactions d'oxydation (encadré 2) comme la dépollution, ou de réduction comme la synthèse de nano-agrégats métalliques alliés, ou bien encore des réactions radicalaires de polymérisation et de greffage de polymères.

Le dernier thème traite des très nombreux mécanismes mettant en jeu des **biomolécules**, au premier rang desquelles l'ADN. Comprendre sa sensibilité à l'action directe du rayonnement ou indirecte des radicaux radiolytiques et sa réparation est crucial pour la radiobiologie, la radioprotection et la radiothérapie. La chimie sous rayonnement permet aussi de décomposer les étapes des mécanismes de la chimie du vivant ou de ses dérèglements pathologiques, et de l'action pharmacologique de certaines molécules.

Les techniques d'étude consistent à irradier le milieu selon deux régimes donnant des informations complémentaires. L'irradiation en régime stationnaire utilise des sources de rayonnement continues, par exemple de ^{60}Co ou ^{137}Cs , qui émettent des rayonnements γ pénétrants : on analyse alors en détail tous les produits stables, ce qui permet de suggérer certains mécanismes. En régime impulsionnel, l'irradiation est effectuée par une impulsion brève d'accélérateur de particules (électrons, protons, ions lourds) couplée à des détections rapides résolues en temps : elles permettent de suivre, malgré leur existence éphémère, le sort des intermédiaires transitoires très réactifs qui sont libres de diffuser dans le milieu (états excités, radicaux libres...) [2].

D'après l'ensemble des informations cinétiques recueillies jusqu'à la formation des produits stables, on peut ainsi construire, qualitativement et quantitativement, le mécanisme de la succession des événements provoqués par le passage du rayonnement. Le principe de la radiolyse pulsée consiste donc à produire dans une impulsion courte (de quelques micro-, nano- ou picosecondes – soit 10^{-6} , 10^{-9} ou 10^{-12} s – suivant les avancées des techniques) une énergie de rayonnement suffisamment grande pour que les espèces transitoires formées soient détectables et leur cinétique de réaction observable. Les plus réactives ne sont accessibles que grâce à des impulsions très brèves et à des systèmes de détection aux temps de réponse ultra-rapides. Aujourd'hui, les accélérateurs d'électrons de dernière génération comme le LEAF (« Laser-Electron Accelerator Facility ») du Laboratoire national de Brookhaven (E.-U.) sont capables de produire en seulement quelques picosecondes des

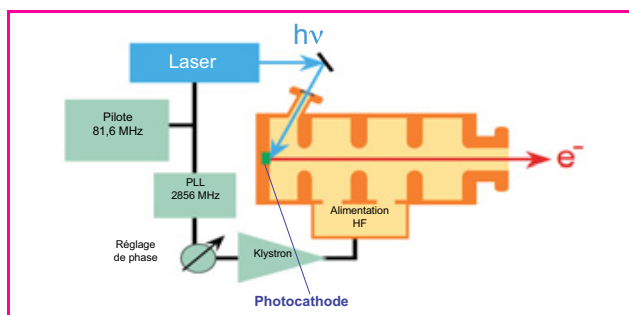


Figure 2 - Les électrons sont générés par effet photoélectrique dans une impulsion très courte grâce à une impulsion laser subpico- ou picoseconde excitant une photocathode. Ils sont ensuite accélérés à travers les cavités micro-ondes jusqu'à 9 MeV [2].

impulsions d'électrons de 9 MeV avec des courants de quelques nanocoulombs (figure 2) [2].

Des installations similaires fonctionnent au Japon, à l'Université d'Osaka, au Nuclear Energy Radiation Laboratory de Tokai-Mura, à l'Université Waseda de Tokyo, et en Europe, tel l'accélérateur picoseconde ELYSE (pour « LYSE par Electrons »), situé sur le campus d'Orsay de l'Université Paris-Sud. D'autres sont en construction à l'Université technique de Delft (Pays-Bas), au Bhabha Atomic Research Center de Mumbai (Inde) et à l'Institut de physique appliquée de Shanghai (Chine). Les systèmes les plus rapides de détection résolue en temps couplés à ces instruments sont basés sur la transmission ou l'émission de la lumière (UV, visible et proche infrarouge) (figure 3). Mais on peut aussi utiliser d'autres techniques temporelles comme la conductivité, la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie

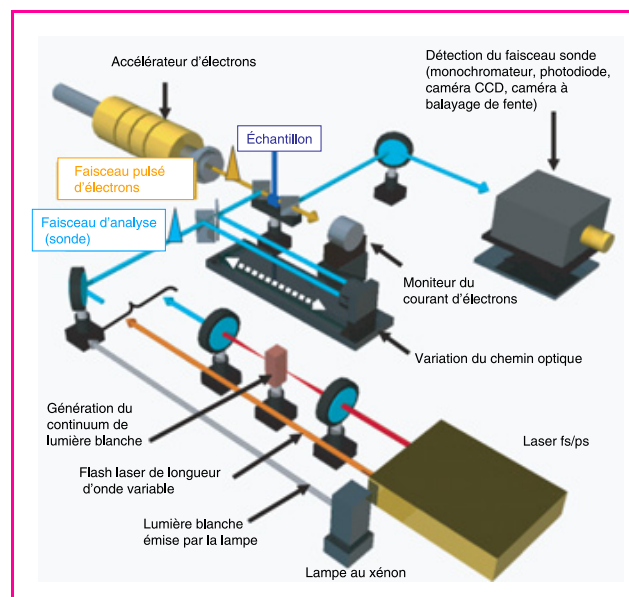


Figure 3 - Schéma de détection spectrophotométrique synchronisée avec l'accélérateur d'électrons de résolution picoseconde.

La source de lumière peut être une lampe blanche au xénon ou une impulsion de lumière blanche formée sur un saphir excité par une fraction de l'impulsion laser (qui sert par ailleurs à générer les électrons, figure 2). Pour enregistrer la variation de l'absorbance en fonction du temps, cette impulsion sonde est décalée en faisant varier le chemin optique parcouru. La lumière dans l'échantillon est colinéaire avec le faisceau d'électrons. La lumière transmise est ensuite décomposée en longueur d'onde par un monochromateur et mesurée par une photodiode, une caméra CCD ou une caméra à balayage de fente [2].

Raman ou infrarouge qui permettent d'identifier les intermédiaires réactionnels.

Mécanismes primaires de la radiolyse des liquides et des solutions

La première caractéristique de l'interaction d'un rayonnement de grande énergie est que tout électron lié à l'un des atomes du milieu irradié peut être éjecté, même s'il appartient à une couche profonde fortement liée [1]. Dans une solution diluée, la quasi-totalité de l'énergie est ainsi absorbée par les électrons des molécules du solvant, qui sont les plus abondantes. Les phénomènes primaires sont par conséquent communs à toutes les solutions du même solvant, car le soluté intervient seulement indirectement avec les espèces issues du solvant (*figure 1*) [1]. C'est une différence majeure avec l'action photochimique des photons visibles ou UV qui sont absorbés en résonance par des molécules, en général un soluté possédant les énergies de liaison correspondantes, alors que le solvant est choisi transparent. L'interaction d'un rayonnement de grande énergie avec un milieu dense a pour autre caractéristique très importante de produire des électrons de grande vitesse qui à leur tour peuvent ioniser en cascade les molécules auprès de leur trajectoire. La fraction d'énergie transférée croît lorsque l'électron secondaire ralentit, c'est-à-dire majoritairement en fin de parcours où les molécules excitées et ionisées sont groupées en « grappes », selon une distribution spatiale initiale très hétérogène (*figure 1*). La répartition elle-même de ces grappes est plus ou moins dense le long de la trajectoire du rayonnement incident selon la nature du milieu et surtout le type de rayonnement. Le transfert moyen d'énergie par unité de longueur (« transfert d'énergie linéique ou TEL) est bien plus faible pour les rayons X, γ et les faisceaux d'électrons accélérés que pour les faisceaux de particules ou d'ions lourds. À énergie incidente comparable, ces derniers sont donc plus absorbés et par conséquent moins pénétrants.

En raison de leur confinement, les ions et radicaux issus des grappes ont une plus grande probabilité de réagir mutuellement. Là encore, ceci diffère des espèces produites par l'absorption de photons visibles-UV par un soluté qui sont réparties uniformément dans la solution. Comme le montre la *figure 1* [1], après le dépôt spatial initial hétérogène de l'énergie, par exemple dans l'eau, les molécules excitées H_2O^* et les paires d'ions (H_2O^+ , e^-) sont très proches durant les étapes primaires de la radiolyse, et les radicaux qui en sont issus réagissent selon une cinétique non homogène intragrappe. Progressivement, ces espèces diffusent aussi, se répartissent uniformément et finissent par se recombiner selon une cinétique homogène. Dans l'eau très pure, elles reforment H_2O . Dans une solution aqueuse contenant un soluté S, les étapes primaires sont les mêmes que dans l'eau. Puis, selon sa concentration, le soluté S entre aussi en compétition pour réagir avec les espèces issues de l'eau. Les principales sont le radical OH^\cdot , qui est très oxydant et à ce titre joue un rôle important dans l'oxydation, notamment des biomolécules, et l'électron hydraté e_{aq}^- ou l'atome H $^\cdot$ en milieu acide, qui sont tous deux très réducteurs (*figure 1*). Les réactions avec S donnent des produits transitoires, puis finalement des molécules stables. L'oxygène est un soluté particulier car il est omniprésent en condition aérée et réagit activement avec e_{aq}^- et H $^\cdot$ pour donner respectivement les radicaux $O_2^{\cdot-}$ et HO_2^\cdot qui sont au contraire oxydants. Dans l'eau aérée pure, les produits stables sont H_2 et H_2O_2 . Dans

les solvants autres que l'eau, les mécanismes primaires de la radiolyse sont homologues.

Le rendement énergétique de l'irradiation est particulièrement élevé car la conversion chimique, effectuée à température ambiante, est ciblée pour donner directement les espèces très réactives souhaitées, et par ailleurs, les déperditions thermiques dues à la thermalisation des électrons ou aux recombinaisons des radicaux sont faibles en présence du soluté capteur. C'est également la raison pour laquelle ces processus donnent lieu à des applications industrielles en nombre croissant. L'unité de dose absorbée est le Gray ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$). Le rendement radiolytique, qui est le rapport entre le nombre de moles transformées (produites ou détruites) et la dose absorbée est mesurée par l'unité G en mol.J^{-1} . Par exemple, à faible TEL, le rendement d'ionisation initiale de l'eau dans la *figure 1* est proche de $G_{\text{ion}}^0 \approx 4,5 \times 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ et le rendement d'excitation initiale de $G_{\text{exc}}^0 \approx 3 \times 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$. L'énergie du rayonnement est donc transformée sous forme chimique à environ 60 %.

L'un des processus primaires importants est l'ionisation de molécules du solvant et l'éjection d'un électron secondaire qui se solvate [3]. La découverte de l'électron solvaté remonte aux études par C. Kraus en 1904 dans des solutions métastables de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide dont la conductivité excédait de beaucoup celle qu'il avait déjà établie pour les sels alcalins correspondants (tout en restant néanmoins bien plus faible que celle d'un électron dans un métal !).

L'interprétation audacieuse de Kraus fut d'imaginer que le métal alcalin se dissociait en solution en un cation et un électron de grande mobilité qui, par analogie avec les autres ions chargés, pouvait orienter les dipôles du solvant autour de lui, c'est-à-dire se solvater. Cette espèce chimique singulière possède un volume comparable à celui d'un anion car sa charge est assez délocalisée sur les molécules de solvation. En tant qu'électron célibataire, il se comporte comme un radical très réducteur et les solutions de métal alcalin sont encore souvent utilisées pour réduire des composés organiques. Mais l'intérêt pour l'électron solvaté fut activement relancé lorsqu'il apparut que certaines réactions pouvaient lui être imputées après l'ionisation d'un liquide par un rayonnement de grande énergie. Malgré ses réactions rapides avec diverses autres espèces (*figure 1*), la formation de l'électron solvaté fut mise en évidence par radiolyse pulsée grâce à son spectre d'absorption optique dans le proche infrarouge, d'abord dans l'eau puis dans une très longue liste de liquides plus ou moins polaires (*figure 4*) [3]. C'est aujourd'hui l'espèce chimique dont on peut comparer les propriétés dans le plus grand nombre de milieux et les plus divers. Ceci peut nous renseigner sur les transferts d'électron qu'il peut y induire et sur les interactions de solvation avec les molécules environnantes, et par extension sur celles de tous les autres ions. Sa structure dans l'eau est suffisamment bien modélisée (*figure 5*) [30] pour rendre compte de la plupart de ses propriétés, notamment de son large et très intense spectre d'absorption optique asymétrique et de ses variations avec le solvant, la température ou la pression. La dynamique de la solvation d'un électron étant en général ultrarapide, elle ne fut d'abord observée que par radiolyse pulsée d'alcools visqueux à basse température où la solvation peut durer quelques dizaines de nanosecondes. En fin d'impulsion, peu après la création de l'électron lorsque les interactions avec le solvant sont encore faibles, le spectre d'absorption a son maximum loin dans l'infrarouge et il évolue progressivement jusqu'à un spectre

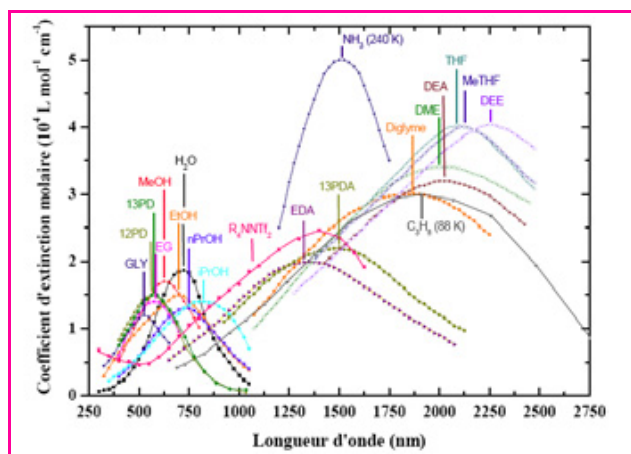


Figure 4 - Spectres d'absorption optique de l'électron solvaté dans divers solvants à température ambiante (sauf dans quelques cas spécifiés).

La figure de Dorfman et Jou [33] a été complétée par des données plus récentes [3]. GLY : glycol ; PD : propane diol ; EG : éthylène glycol ; MeOH : méthanol ; EtOH : éthanol ; PrOH : propanol ; EDA : éthane-1,2-diamine ; DEA : diéthanolamine ; 13PDA : propane-1,3-diamine ; THF : tétrahydrofurane ; DME : diméthyléther ; DEE : diéthyléther ; Diglyme : bis(2-méthoxyéthyl)éther ; R₄NNTf₂ : méthyl-tributyl-ammonium bis(trifluorométhyl-sulfonyl)imide.

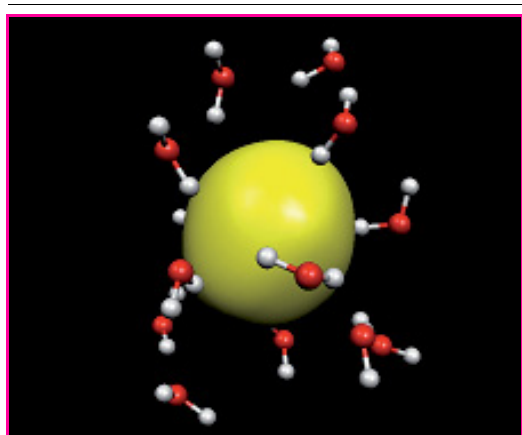


Figure 5 - Représentation schématique de l'électron hydraté à l'équilibre (simulations moléculaires par C. Nicolas *et coll.* [30]). La charge négative délocalisée de l'électron en jaune est entourée de molécules d'eau créant une cavité d'environ 2,5 Å de rayon.

déplacé vers le bleu où il ne change plus de forme. Cette évolution est interprétée comme une interaction de plus en plus forte entre l'électron éjecté et les dipôles du solvant (figures 6 et 7) [3].

Pour des solvants peu visqueux comme l'eau, il fallut attendre le développement vers 1985 des lasers puissants à impulsion de quelques dizaines de femtosecondes (10^{-15} s) pour pouvoir exciter très rapidement une molécule au-dessus du seuil d'ionisation grâce à l'absorption de deux photons UV [31]. Les phénomènes ressemblent aux précédents mais en beaucoup plus rapide puisqu'à 20 °C la solvation dans l'eau est achevée en 200 fs (figure 6) [31] et dans l'éthane 1-2-diol en 40 ps (figure 7) [3]. La similitude entre l'évolution continue de la forme des spectres de l'électron solvaté dans l'éthane 1-2 diol lorsque le temps augmente (figure 7) et l'évolution quand la température décroît (figure 8) suggère que la solvation débute dans un environnement localement plus chaud, qui se refroidit ensuite [3].

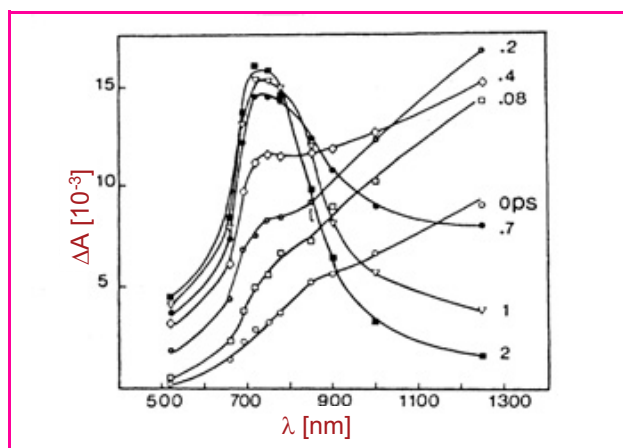


Figure 6 - Évolution temporelle du spectre d'absorption optique d'électrons en excès formés dans l'eau après l'ionisation biphotonique (impulsions de 200 fs).

Le spectre de l'électron préhydraté, observé pour la première fois, se trouve dans l'infrarouge. Les caractéristiques particulières de l'électron hydraté sont déjà présentes après quelques ps [31].

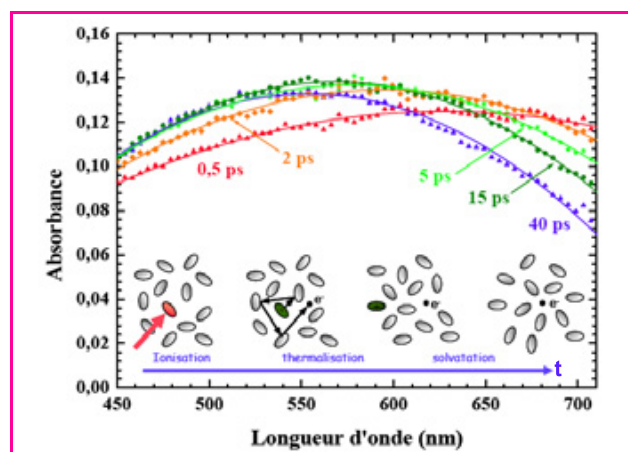


Figure 7 - Évolution temporelle du spectre d'absorption optique d'électrons en excès formés dans l'éthane 1-2 diol liquide après l'ionisation biphotonique (impulsions de 200 fs à 263 nm).

En insert : après son éjection d'une molécule lors de l'ionisation, l'électron perd progressivement son excès d'énergie et se thermalise par collisions avec le solvant. Puis il se localise dans un site du solvant et devient solvaté quand les molécules du solvant ont atteint leur configuration d'équilibre (expériences ELYSE) [3].

L'électron solvaté est un état relaxé, appelé fondamental. Mais en raison de sa très grande réactivité, ne serait-ce que dans la recombinaison géminée avec les cations formés simultanément (figure 1), sa concentration décline rapidement (figure 9). Le déclin est d'autant plus marqué que la constante diélectrique du solvant est faible. Toutes les études sur l'électron solvaté sont donc effectuées en régime pulsé pendant leur brève période d'existence, de même que pour les autres espèces instables, radicaux libres ou états excités.

Les modèles de la radiolyse de l'eau [4], pourtant très élaborés, ne sont pas encore assez complets pour prédire quantitativement ce que provoquerait l'irradiation de l'eau par des rayonnements de fort TEL, ou dans des conditions de température ou de pression très élevées comme celles des futurs réacteurs refroidis à l'eau supercritique. Les études ont donc été étendues à plus haute température et pression grâce

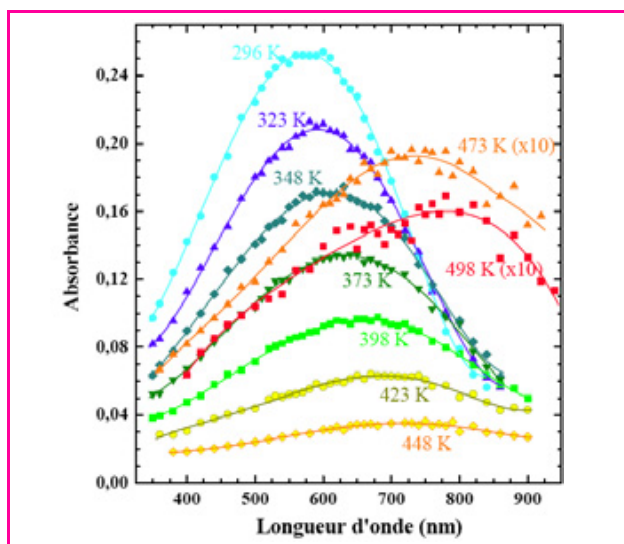


Figure 8 - Spectres d'absorption optique d'électrons solvatés dans l'éthane 1-2-diol à différentes températures.

On remarque que le maximum est dans l'infrarouge d'autant plus lointain que la température est élevée (expériences sur l'accélérateur de Tokai-Mura, Japon) [3].

à des cellules adaptées. En particulier, les réactions de recombinaison de l'électron solvaté avec les radicaux parents OH^\cdot ou les protons H_3O^+ (figure 1) s'accroissent fortement, mais au-delà de 250 °C, la loi d'Arrhenius n'est plus suffisante pour prédire les constantes de vitesse. La notion de TEL est une grandeur moyenne mesurant le dépôt d'énergie le long d'une trace, mais les effets locaux dépendent aussi de la masse et de l'énergie de la particule incidente. On étudie les effets des rayonnements de TEL très élevé grâce à des faisceaux d'ions lourds accélérés [4]. Le dépôt d'énergie étant plus dense dans ces traces, de nouveaux radicaux qui résultent de l'oxydation de H_2O_2 par OH^\cdot sont formés tels que HO_2^\cdot ou $\text{O}_2^{\cdot-}$. Ils se recombinent en donnant $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$: c'est la source de l'oxygène moléculaire (figure 1). Le rôle du facteur TEL sur le rendement de ces espèces doit donc être déterminé précisément, en faisant varier par exemple l'énergie initiale des ions carbone (^{12}C dans la figure 10) [32], ou en changeant la nature de l'ion (^{36}S et ^{40}Ar) [4]. Un modèle élaboré du dépôt de l'énergie des rayonnements de TEL élevé, prenant en compte ces données [33], est donc d'une

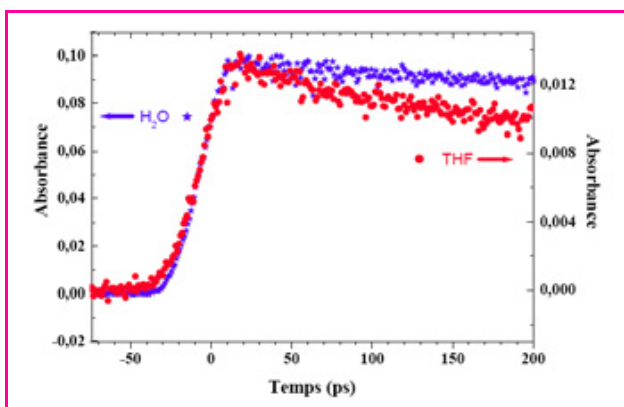


Figure 9 - Déclins de l'électron solvaté dans l'eau et dans THF dus aux réactions dans les grappes.

Le déclin est d'autant plus rapide que le solvant est moins polaire (expériences ELYSE) [3].

grande importance. En effet, ces conditions se trouvent réunies non seulement dans les réacteurs, mais également dans l'espace où ces rayonnements sont bien plus intenses que sur Terre, et en radiothérapie qui fait parfois appel à ces rayonnements pour leur absorption très localisée dans les systèmes biologiques.

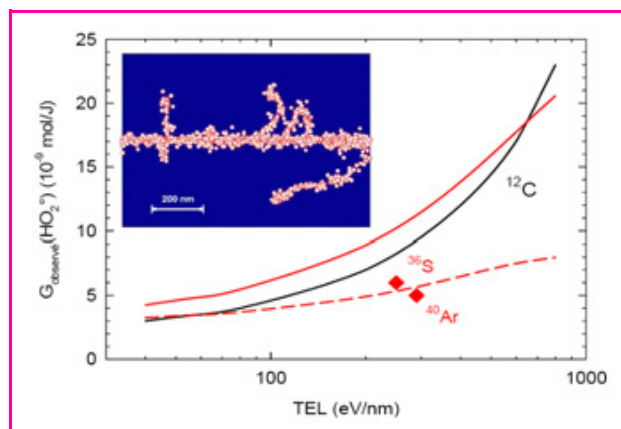


Figure 10 - Rendement radiolytique $G(\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-})$ du radical HO_2^\cdot dans sa forme neutre et dans sa forme basique $\text{O}_2^{\cdot-}$ en fonction du TEL [4].

Les résultats avec l'ion ^{12}C d'énergie incidente variable sont représentés par la courbe noire [35]. Deux points expérimentaux se réfèrent au seul rendement $G(\text{HO}_2^\cdot)$ produit par les ions du soufre ^{36}S et de l'argon ^{40}Ar , à comparer avec les courbes rouges résultant d'un modèle de simulation pour $G(\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-})$ en ligne continue et $G(\text{HO}_2^\cdot)$ en ligne pointillée [36]. En insert : trace calculée d'un rayonnement α de quelques MeV. Chaque point est l'ionisation d'une molécule d'eau (expériences à GANIL) [4].

Mécanismes déclenchés par les espèces radiolytiques primaires

Le second grand groupe de travaux abordés par la chimie sous rayonnement exploite justement la connaissance précise acquise sur les rendements radiolytiques en ions et radicaux libres primaires sous rayonnement à faible TEL (rayons X, γ , électrons accélérés) pour amorcer dans différents milieux des *mécanismes réactionnels* importants sur le plan fondamental ou appliqué [1].

La compréhension du mode d'action des radicaux libres produits dans la radiolyse de l'eau permet aussi de guider le choix des conditions pour favoriser l'une des voies en compétition [1]. On peut en particulier orienter les réactions pour générer des radicaux uniquement oxydants ou réducteurs.

Les propriétés spectrales et les rendements des espèces radiolytiques primaires sont connus et leur distribution spatiale devient homogène au plus tard vers 10^{-7} s après le dépôt d'énergie dans le milieu. Il est alors possible d'observer leurs réactions avec une grande variété de solutés S selon les lois de la cinétique homogène (figure 1), d'établir à leur tour les propriétés spectrales et réactives des radicaux libres secondaires, neutres ou chargés, issus de S, et de construire de proche en proche toute une chimie très riche des intermédiaires réactionnels, au plus près des étapes élémentaires du mécanisme. Les constantes de vitesse absolues sont déterminées. De même que les composés stables, les radicaux peuvent présenter des formes acides ou basiques et leur pK peut être établi. Grâce aux réactions de transfert d'électron avec des composés de potentiel de

réduction connu, le potentiel de réduction de ces espèces transitoires peut être également évalué. L'ensemble de ces propriétés (constantes de vitesse, pK, spectres d'absorption optique ou RPE, potentiel de réduction, mobilité), consignées dans des tables constamment enrichies [34], permet d'identifier un radical libre, pourtant éphémère, aussi sûrement qu'un composé stable auquel diverses analyses chimiques pourraient être appliquées. Naturellement, ces propriétés ne dépendent pas du mode de production et restent applicables dans tout autre processus chimique, photochimique, électrochimique... où ces radicaux seraient susceptibles de se former. Ces études permettent ainsi de valider les modèles des théories cinétiques, notamment celles sur le transfert d'électron.

Intermédiaires réactionnels dans l'espace

Un exemple très intéressant où les mécanismes radiolytiques pourraient avoir joué un rôle important dans le passé, et peut-être aujourd'hui dans d'autres galaxies, est celui de l'origine de la vie sur Terre [5]. Dans leurs célèbres expériences en 1950, S. Miller et H. Urey soumièrent un mélange de méthane, ammoniac, hydrogène et eau à des courants électriques pour simuler les conditions supposées alors sur Terre et trouvèrent du carbone et des acides aminés. On pense aujourd'hui que l'énergie pour former les radicaux précurseurs provenait plutôt des rayonnements UV des étoiles, des X et γ émis par les étoiles à neutrons et des rayons cosmiques composés de protons et d'ions lourds émis lors d'explosions de supernovas. Quant à la synthèse de molécules de la vie, de nombreuses autres hypothèses furent émises. Il ne suffit pas en effet que des molécules prébiotiques soient formées (plusieurs ont été détectées dans l'espace interstellaire), mais faut-il encore que les probabilités de rencontre soient appréciables pour amorcer un processus chimique, ce qui est peu probable compte tenu des très basses conditions de pression régnant dans ce milieu. Les zones les plus favorables à de telles réactions seraient la surface de poussières interstellaires sur laquelle les molécules seraient plus concentrées et, à ces températures, sous forme de couches de glace (*figure 11*). Des expériences à 10 K d'irradiation UV sur des glaces de $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{HCN}$ par le groupe de M.P. Bernstein (NASA AMES Laboratory) ou de $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2$ par le groupe de G.M. Munoz-Caro (Université de Leiden) ont produit en effet plusieurs acides aminés, et des irradiations par électrons de $\text{CO}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ ou $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ ont produit principalement de la glycine [5]. Ces poussières abritant les acides aminés pourraient ultérieurement coalescer en comètes et météorites qui de fait contiennent souvent ces constituants des molécules biologiques et viendraient ainsi ensemenner la Terre (hypothèse de la « panspermie »).

Processus d'oxydation

On peut rendre le milieu totalement oxydant en saturant une solution aqueuse avec le gaz N_2O . Les électrons hydratés e^-_{aq} sont captés par N_2O en donnant les radicaux secondaires O^- , aussitôt remplacés par réaction avec les protons par des radicaux OH^\cdot , très oxydants, qui s'ajoutent aux radicaux OH^\cdot formés primordialement (*figure 12*).

De même, l'addition de H_2O_2 qui réagit avec les réducteurs H^\cdot et e^-_{aq} permet de leur substituer les radicaux très oxydants OH^\cdot . Avec l'oxygène O_2 , on forme, outre OH^\cdot , les radicaux assez oxydants $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$. Cette méthode est largement employée pour étudier le comportement de

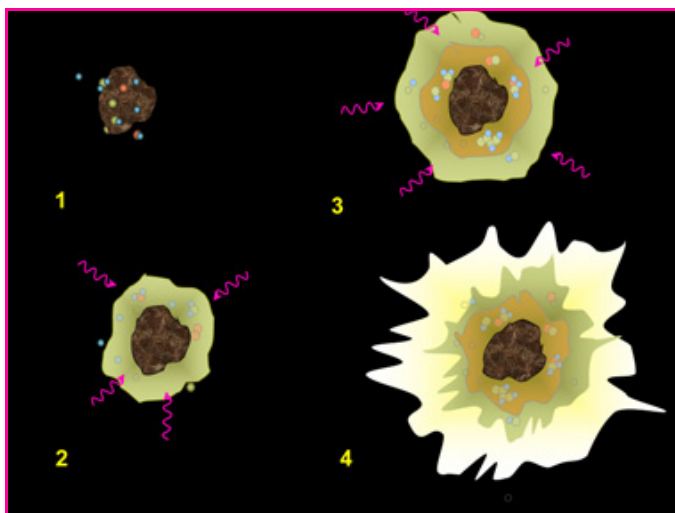


Figure 11 - Formation moléculaire sur des grains de poussière interstellaire.

1. Couche de glace formée par accrétion sur des grains de poussière. 2. La couche de glace est exposée à l'irradiation venant du milieu interstellaire. 3. De la glace est ensuite accumulée sur les couches irradiées. 4. Du matériel et des molécules gelés sont éjectés dans la phase gazeuse au cours d'événements de réchauffement tels que des chocs et des collisions grain-grain [5].

molécules d'intérêt biologique qui se trouvent en général en milieu oxygéné [12-20].

Un autre problème majeur actuel est de préserver pour notre environnement des eaux de qualité sûre, alors qu'elles se voient menacées par leur utilisation intensive dans l'habitation, l'urbanisme, l'agriculture, l'élevage et l'industrie. Elles contiennent de plus en plus de polluants très variés dont beaucoup résistent à l'oxydation conventionnelle ou à la dégradation biologique (justement à cause de leur toxicité) [6]. Citons parmi les plus courants les composés chlorés issus des produits de désinfection ou de traitement du bois, des dioxines, des biphenyles polychlorés (PCB), des dérivés du benzofurane, des pesticides comme le carbofurane...

De même, les colorants et les pigments, largement utilisés dans l'industrie, sont une source importante de pollution qui doit être traitée avant rejet dans l'environnement. Des études par radiolyse γ ou pulsée permettent de définir les conditions optimales et les mécanismes de dégradation [6]. À l'échelle industrielle, l'irradiation par faisceau d'électrons accélérés (en anglais « E-beam ») est l'un des processus avancés d'oxydation (PAO) qui permet d'oxyder efficacement les molécules toxiques car elle produit des radicaux libres OH^\cdot dont le potentiel oxydant est le plus élevé (*figure 12*). En particulier, les coupures du noyau aromatique et la décomposition en chaîne grâce à la formation de radicaux peroxyde en milieu oxygéné rendent le procédé très performant. L'oxydation sous faisceau d'électrons (*figure 13*) offre en outre les avantages d'un traitement physico-chimique à température et pression ambiantes, qui ne nécessite pas d'additifs, et qui est capable de pénétrer profondément dans l'eau, même colorée ou turbide. Il peut dépolluer, localement à la source des effluents, des volumes assez importants venant d'usines, hôpitaux, réseaux municipaux ou élevages. La puissance de l'installation est rapidement ajustable en fonction des besoins en contrôlant le courant des électrons. Les polluants peuvent être détruits jusqu'à complète minéralisation, mais il suffit le plus souvent qu'ils soient partiellement oxydés en composants dégradables biologiquement. Le traitement élimine en outre

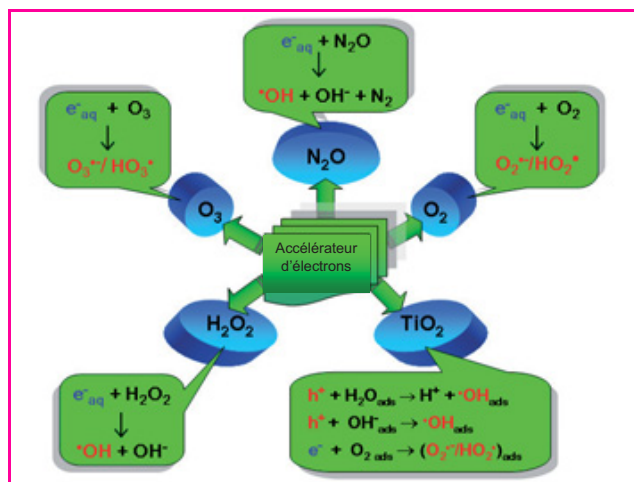


Figure 12 - Systèmes aqueux homogènes ou hétérogènes utilisés dans des processus avancés d'oxydation (AOP) déclenchés par irradiation par faisceau d'électrons pour produire OH^\cdot et autres radicaux oxydants. En particulier, les électrons hydratés réducteurs e_{aq}^- sont capturés pour être remplacés par des radicaux oxydants [6].

les virus et bactéries. Enfin, la conversion chimique de l'énergie du faisceau absorbée étant particulièrement efficace, le traitement est très compétitif sur le plan économique ainsi que le montrent des installations pour dépolluer des eaux municipales, des effluents d'usines textiles utilisant des colorants avec recyclage des eaux après dépollution comme en Corée du Sud (figure 13), ou des effluents d'usines de gomme synthétique comme en Russie.

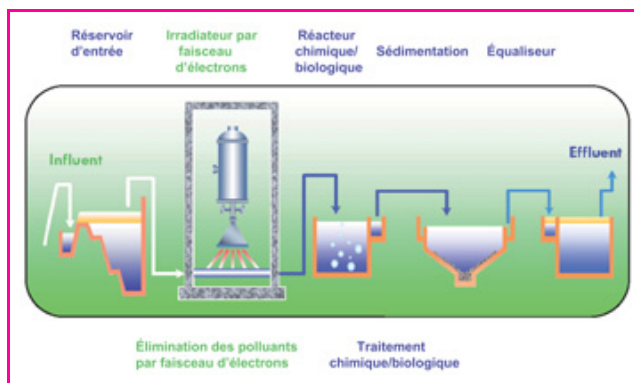


Figure 13 - Installation de traitement des eaux polluées combinant irradiation par faisceau d'électrons et réacteur chimique/biologique (d'après Bumsoo Han, EB-TECH Co Ltd, Daeduk Tech-Valley, Corée du Sud) [6].

Processus de réduction

Symétriquement, on peut rendre un milieu totalement réducteur sous irradiation grâce à la présence d'alcools primaires et secondaires (méthanol, éthanol, 2-propanol...) ou de l'anion formiate (HCO_2^-) qui captent OH^\cdot et H^\cdot et dont les radicaux respectifs $\cdot CH_2OH$, $CH_3\cdot CHOH$, $(CH_3)_2\cdot CHOH$ et $CO_2^{\cdot -}$ sont très réducteurs [1]. Par exemple, les ions métalliques, éventuellement complexés, sont ainsi réduits à une valence inférieure par réaction avec e^-_{solv} ou les radicaux ci-dessus, issus de la capture de OH^\cdot et H^\cdot . Par radiolyse pulsée, on peut observer des valences instables jamais observées jusque-là, comme Au^{II} , Ni^+ , Cd^+ , Co^+ , Zn^+ ... qui

sont de fait les intermédiaires de la réduction, et déterminer leurs constantes de vitesse de formation ou de réaction avec divers composés [34].

La dernière étape de réduction aboutit aux atomes du métal qui coalescent en dimères, trimères... et finalement en petits agrégats de quelques atomes, appelés aussi clusters (figure 14) [7].

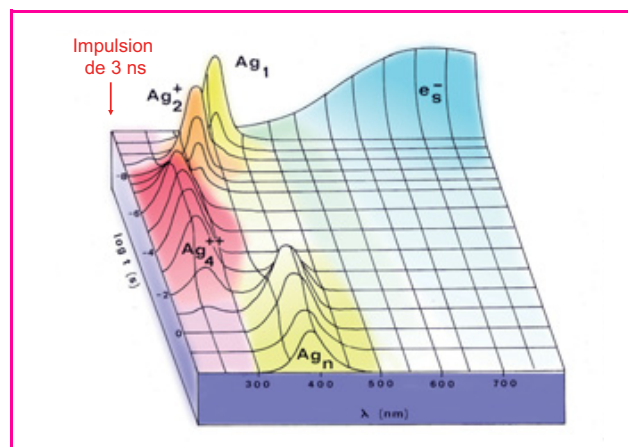


Figure 14 - Évolution en fonction du temps (en échelle logarithmique), après une impulsion d'électrons de 3 ns, des spectres d'absorption optique des espèces transitoires formées dans une solution aqueuse d'ions d'argent.

La première est l'électron hydraté qui réduit les ions en atomes Ag_1 , eux-mêmes remplacés par les dimères chargés Ag_2^+ , les tétramères Ag_4^{2+} jusqu'aux clusters stables Ag_n . Les réactions de ces espèces transitoires, par exemple avec un donneur D, peuvent être étudiées de même en observant la variation du spectre de D et les changements de cinétique sur la coalescence de Ag_n [7].

Grâce à cette méthode radiolytique qui permet de connaître l'avancement précis de la réduction, il est apparu en 1973 que les atomes naissants et les premiers agrégats présentaient des propriétés chimiques singulières, propices à l'oxydation, par conséquent très différentes du métal massif correspondant, surtout s'il est noble comme l'or, l'argent... Il fallut donc introduire un concept nouveau qui attribue aux agrégats un potentiel de réduction distinct du métal massif et d'autant plus faible que l'agrégat contenait moins d'atomes. On parvient à mesurer le potentiel d'un agrégat, pendant le bref temps de son existence, comme pour un radical. On déclenche par une impulsion la cascade de coalescence des atomes en présence d'un donneur d'électrons D de potentiel connu agissant comme un moniteur de seuil (figure 15). Le temps d'induction nécessaire pour qu'à partir d'atomes, Ag^0 par exemple, des agrégats surcritiques Ag_n^+ de même potentiel soient formés et commencent à accepter un électron du donneur nous informe sur la valeur de n à ce potentiel. L'agrégat réduit Ag_n fixe à son tour un ion Ag^+ , et Ag_{n+1}^+ formé peut accepter à nouveau un électron de D, et ainsi de suite comme dans un développement chimique en chaîne. Une série de donneurs différents permet d'établir l'ensemble des valeurs réunies sur la figure 16.

Une telle variation permet d'abord de comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance des agrégats, qu'ils soient formés par radiolyse ou par un réducteur chimique D. En effet, dans les synthèses « bottom-up » partant des atomes, le potentiel des ions monovalents M^+/M^0 en solution est si négatif qu'il constitue une barrière thermodynamique opposée à la réduction homogène de

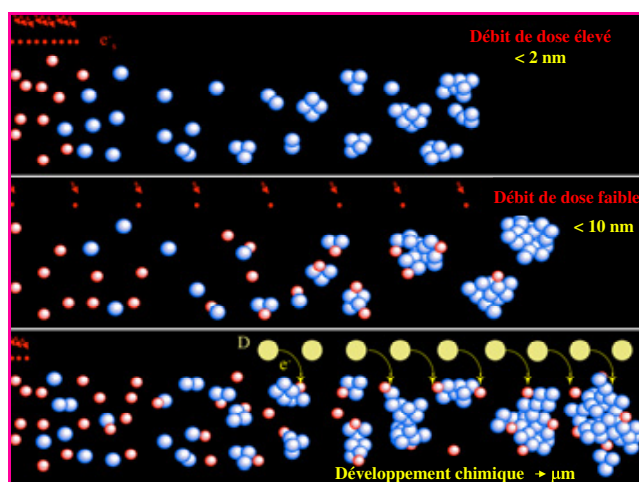


Figure 15 - Nucléation et croissance de clusters générés par réduction des ions métalliques (en rouge) en atomes (en bleu) par les radicaux radiolytiques (dont e_s^-) à haut (a) et à faible (b) débit de dose, sans ou avec donneur d'électron D (en jaune) (c).

L'effet stabilisant des polymères (non représentés) empêche exclusivement la coalescence au-delà d'une certaine limite de nucléarité comme dans la réduction soudaine (a), mais il ne peut pas éviter à faible débit de dose l'adsorption d'ions sur les atomes et clusters. Les ions sont donc réduits *in situ* par les électrons (venant des radicaux et du donneur D), entraînant un développement chimique du cluster jusqu'à de bien plus grandes tailles [7].

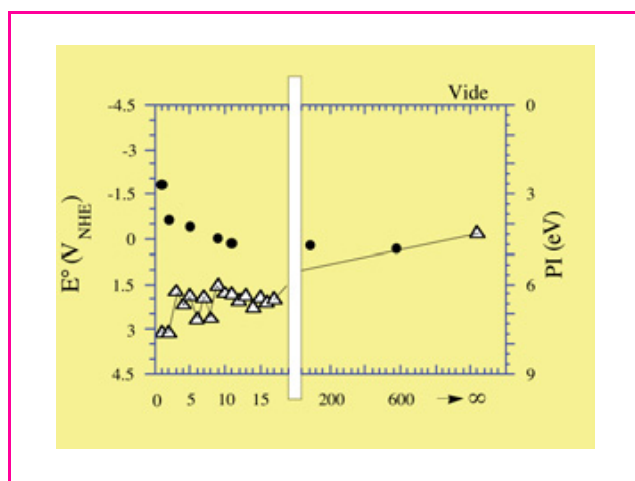


Figure 16 - Variation du potentiel redox d'un agrégat d'argent $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n)$ dans l'eau en fonction du nombre n d'atomes qu'il contient (I, ordonnées de gauche), et potentiel d'ionisation PI du même agrégat Ag_n en phase gazeuse (Δ , ordonnées de droite). Les variations sont en sens opposés car l'énergie de solvation de l'ion Ag_n^+ facilite l'ionisation [7].

M^+ en M° par D (seul e_{solv}^- est un réducteur suffisamment puissant pour y parvenir) et donc à la formation de M_n . En outre, à débit de dose élevé, tous les ions sont réduits soudainement par e_{solv}^- en atomes isolés, empêchant qu'ils puissent se fixer sur des atomes ou agrégats, contrairement au cas du débit de dose faible (figure 15) [7].

La coalescence après impulsion d'irradiation aboutit ainsi aux agrégats les plus petits ($< 2 \text{ nm}$). À l'extrême, la réduction par D d'agrégats déjà formés servant de germes aboutit à de très gros clusters (n augmente comme le cube du diamètre).

De même, la réduction radiolytique rapide d'un mélange d'ions à haut débit de dose conduit à des nano-agrégats parfaitement alliés, car elle évite la réaction parasite du

transfert d'électron de l'atome de métal le moins noble à un ion du plus noble. Ce phénomène, qui favoriserait d'abord la réduction du dernier et la formation d'une structure d'agrégat bimétallique ségrégué en couches, est au contraire le plus fréquent à faible débit de dose ou par voie chimique.

La méthode de réduction induite par radiolyse des ions métalliques à température ambiante permet d'éviter tout additif et ses sous-produits, de limiter la taille finale des agrégats et, grâce à la pénétration des rayonnements, de les générer en surface ou à l'intérieur de pores de supports microhétérogènes très divers, même opaques (oxydes, carbone, silice, zéolithes...), y compris de systèmes polymères thermosensibles (figure 17). Selon les conditions, on peut guider aussi la croissance de ces nanomatériaux vers des formes finales très variées. Les structures mésophasiques de symétrie hexagonale, cubique ou lamellaire, contenant les ions précurseurs dans leur phase aqueuse, peuvent servir de matrices temporaires pendant l'irradiation puis, après la réduction des ions, être dissoutes dans l'alcool. Ceci conduit à la synthèse de nanofils de quelques μm de longueur ou de lamelles de métal de quelques nm d'épaisseur et dizaines de nm de largeur. Les ions de platine adsorbés sur la mésophas hexagonale de CPCI (chlorure de cétyl pyrimidium) forment après réduction des nanotubes de 10 nm de diamètre et de quelques centaines de nm de long. La croissance peut être orientée également par certains tensioactifs comme le CTAB (bromure de cétyl-méthyl ammonium) vers des structures en fils de platine monocristallin (3-4 nm de diamètre et 20-40 nm de long), ou par un ligand comme EDTA (éthylène diamino tétracétate) qui, à partir d'un cluster sphérique de 10-15 nm, fait croître préférentiellement la face 111 par réduction chimique lente et produit des paillettes de même épaisseur et de 150 nm de large (figure 17) [7].

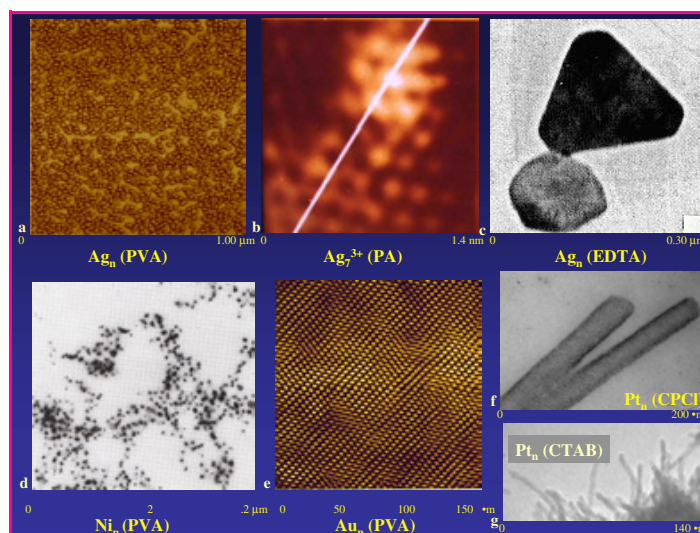


Figure 17 - Exemples de clusters métalliques produits par irradiation. a) Image AFM de nanoclusters d'argent stabilisés par l'alcool polyvinylique PVA (la solution aqueuse est jaune) (10 nm). b) Image STM d'un oligomère d'argent Ag_7^{3+} « bleu » stabilisé par le polyacrylate (la solution de ces oligomères est bleue) ($n = 4$ atomes réduits). c) Clusters Ag_n plats partiellement réduits par irradiation puis développés chimiquement par EDTA (150 nm de large et 15 nm d'épaisseur). d) Image TEM de clusters Ni_n stabilisés par PVA (5 nm). e) Image AFM d'un réseau bidimensionnel de clusters d'or (PVA) déposés sur mica, et auto-assemblés grâce à leur taille remarquablement homodisperse (5 nm). f) Image TEM de nanotubes de platine synthétisés dans des mésophas hexagonales avec le surfactant CPCI. g) Image TEM de nanofils monocristallins de platine obtenus par irradiation de complexes $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{CTAB}$ [7].

De tels agrégats – mono-, bi- ou multimétalliques alliés – sont d'un très grand intérêt pour les applications magnétiques ou d'optique non linéaire (pour ceux dont le spectre d'absorption optique se situe dans le visible comme les agrégats d'or, d'argent ou de cuivre). En catalyse hétérogène, leur très grande réactivité est classiquement attribuée à leur grande aire spécifique qui facilite l'accès des réactants. Mais il est clair qu'elle dépend aussi de leur potentiel de réduction qui décroît avec n et qui, dans la catalyse de transfert d'électron, doit se situer impérativement entre ceux du donneur et de l'accepteur pour assurer le relais. En photographie ou radiographie argentiques, les agrégats d'argent sont la base de l'image. La mise en évidence par radiolyse pulsée de la variation du potentiel de réduction avec n (figure 16) a permis de comprendre pourquoi un nombre critique minimum d'atomes produits par la lumière dans un cristal de AgBr était requis pour permettre son développement, c'est-à-dire sa réduction ou non par le révélateur, et assurer ainsi le contraste entre cristaux des plages exposées et insuffisamment exposées. De même, dans la figure 15c, seuls les agrégats de potentiel supérieur à celui de D peuvent être réduits et bénéficier de la cascade des électrons jusqu'à réduction complète du cristal de AgBr. Enfin, la sensibilité des émulsions tient beaucoup à la vitesse respective avec laquelle les électrons formés par la lumière donnent des atomes ou au contraire se recombinent avec le trou (ou lacune d'électron) formé simultanément. Par analogie avec les mécanismes de réduction radiolytique des ions en solution, cette recombinaison a pu être totalement supprimée par dopage des cristaux de AgBr par les ions formiate qui captent les trous et produisent le radical réducteur $\text{CO}_2^{\cdot-}$, portant le rendement à 2 atomes par photon absorbé (au lieu de 0,20) et multipliant ainsi la sensibilité par un facteur 10 [7].

La compréhension des mécanismes de la radiolyse est d'une importance également primordiale pour pouvoir minimiser ses effets sur des systèmes comme les matériaux cimentaires [8], car ceux-ci sont utilisés en écrans de radioprotection ou comme bétons de structure (puits de cuve de réacteurs nucléaires, casemates d'entreposage de combustibles usés) ou d'enrobage en conteneurs de déchets radioactifs. Ce sont des milieux microhétérogènes complexes dont l'intégrité et la durabilité requièrent essentiellement d'inhiber la décomposition des eaux résiduelles interstitielles. Dans cet état de confinement au contact des ciments, parfois des armatures d'acier, l'eau est très basique (pH 13) avec une force ionique de 0,2 mol/kg et un pouvoir tampon élevé. Les espèces radiolytiques primaires (figure 1) sont sous leur forme basique ($\text{H}^{\cdot}/\text{e}_{\text{aq}}^{\cdot-}$, $\text{OH}^{\cdot}/\text{O}^{\cdot-}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$). Comme en système clos à l'abri de l'oxygène de l'air, l'ensemble des réactions consomme autant de H_2 qu'il ne s'en forme primairement par radiolyse, une concentration stationnaire faible est établie. Le peroxyde d'hydrogène produit sous sa forme basique $\text{HO}_2^{\cdot-}$ tend à réagir avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour donner un nouveau composé solide très peu soluble, le peroxyde de calcium octahydrate $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, qui contrôle les concentrations en calcium et peroxyde d'hydrogène et stabilise ainsi celle de O_2 . Si les pores sont ouverts sur l'atmosphère, la production radiolytique de H_2 est continue et en s'échappant, ce gaz est échangé en partie par l'oxygène de l'air. L'étude de systèmes poreux modèles (verres à porosité monodisperse) permet de préciser le rôle du confinement sur les rendements radiolytiques de l'eau, particulièrement lorsque la dimension des pores est plus faible que le libre parcours moyen de

diffusion des radicaux et qu'ils donnent alors par recombinaison plus de H_2 et H_2O_2 .

Matériaux polymères

De très nombreuses molécules organiques monomères comportant des doubles ou triples liaisons carbone-carbone ont la propriété de produire (en particulier sous irradiation) des radicaux neutres ou chargés qui s'additionnent ensuite sur la double ou triple liaison d'une seconde molécule, donnant un radical dimère [9]. Cette réaction amorce un processus en chaîne car le radical dimère s'additionne à son tour sur une autre double ou triple liaison et ainsi de suite. Ce processus de propagation est très efficace puisqu'un seul radical peut causer la **polymérisation** de nombreux monomères. La terminaison survient par réaction radical + radical. L'avantage très important du procédé d'irradiation, généralement par γ ou par électrons accélérés, est d'éviter tout autre additif souvent allergène, d'être très efficace même à température ambiante, et d'assurer grâce à la pénétration du rayonnement un amorçage homogène de la polymérisation en profondeur [9].

Si l'on part de polymères déjà formés, divers types de réaction peuvent prendre place, selon la nature du polymère et les conditions d'irradiation (figure 18). Notons d'abord que les polymères sont très peu dégradés à faibles doses alors que celles-ci suffisent à tuer virus et bactéries [10]. Cela donne un avantage considérable aux matériaux polymères dans les utilisations nécessitant une stérilisation (matériel médical), qui justement est souvent réalisée par irradiation. À doses plus élevées, les radicaux de deux polymères peuvent constituer une liaison covalente de **réticulation**, processus qui, tout en maintenant la forme du matériau, lui confère des propriétés de rigidité à plus haute température. Mais les chaînes des polymères peuvent aussi se couper (**scission**), ce qui amorce une dégradation en fragments plus petits. Les rendements respectifs de réticulation et scission dépendent de la nature chimique du polymère. Certains polymères, tel le poly(méthyl méthacrylate), sont particulièrement sensibles à la scission sous irradiation. La formation de peroxydes en présence

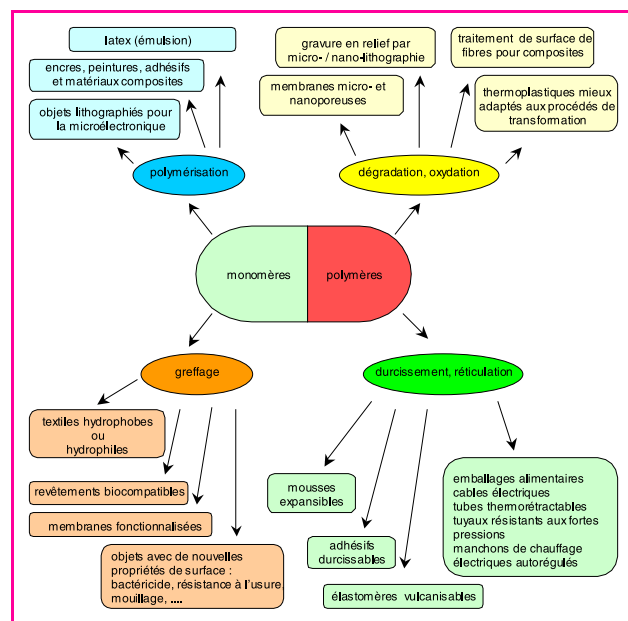


Figure 18 - Applications industrielles de l'irradiation de monomères et de polymères [9].

d'oxygène moléculaire amorce une *dégradation* en chaîne, qui est mise à profit par exemple pour graver par faisceau d'électrons les masques de nanolithographie utilisés dans la production des puces électroniques [9].

Les polymères tels que les thermoplastiques (polyéthylène, polyvinylchlorure, polyamides...) ou les élastomères (caoutchouc naturel, silicones...) sont au contraire essentiellement *réticulés* en un réseau tridimensionnel homogène dans la masse. L'amélioration de leurs performances constitue l'application commerciale la plus importante des procédés par irradiation, comme pour l'isolation des câbles électriques, les films multicouches des poches de cuisson, les emballages alimentaires avec film multicouche métal-polymère, les tubes à mémoire de forme, les tuyaux résistant à la pression, les mousses, les éléments de moteur de voiture exposés à la température... La réticulation permet de stabiliser aussi des mélanges homogènes de polymères qui subiraient sinon une séparation de phase. Le traitement par irradiation des encres, émulsions pour peintures et des revêtements est une application très prometteuse sur le plan des économies d'énergie et de protection de l'environnement, car elle ne nécessite aucun solvant et évite de produire des composés organiques volatils (COV). Les composés, comme des dérivés acryliques ou des vinyl-aromatiques..., sont appliqués à l'état liquide ou visqueux et deviennent solides grâce à la réticulation radiolytique, les pigments et additifs éventuels étant retenus dans ce revêtement. La réticulation se produit jusqu'à l'interface avec le substrat, ce qui assure en outre une forte adhésion du revêtement. Le traitement par irradiation de matériaux composites en polymère renforcé par des fibres permet de fabriquer des éléments très performants pour les véhicules spatiaux, terrestres, ou les bateaux (figure 19) [9].

La préservation d'objets archéologiques fragiles, en bois ou en matériau poreux, peut être aussi obtenue par réticulation de résines imprégnées dans la masse de l'objet [9]. En outre, le traitement éradique en profondeur les insectes et les moisissures.

Le *greffage* consiste à produire par irradiation des radicaux libres sur un substrat polymère de forme quelconque, de préférence en présence d'oxygène, puis de les faire réagir avec les monomères ou polymères à greffer pour créer la liaison. L'ensemble substrat-monomères peut



Figure 19 - Coque de bateau de 10 m de long en polyester renforcé de fibres de verre traité par polymérisation induite par faisceau d'électrons et rayons X.

La sortie des électrons du canon à gauche est entourée d'un rectangle rouge (photo : Intermarine and Astrium Space Transportation) [9].

être également irradié directement. L'industrie textile a adopté le procédé pour faciliter la teinture des fibres (greffage de polymères polaires), pour réduire leur caractère hydrophile et comme traitement antitaches (greffage de polymères fluorés), ou pour rendre stériles des textiles médicaux (greffage d'antiseptiques). Des super-absorbants sont obtenus en greffant des polymères hydrophiles sur la cellulose ou l'amidon. Des appareils biomédicaux à base de plastiques sont modifiés avec des couches hydrophiles pour accroître leur biocompatibilité (prothèses), ou pour réduire les risques d'hémostase (cathéters, reins artificiels, appareils de circulation extracorporelle). De nouvelles membranes échangeuses d'ions permettent de mieux décontaminer les eaux polluées. La palette des applications industrielles de la radiopolymérisation est donc extrêmement large (figure 18) et ne cesse de s'élargir grâce à une grande spécificité des réactions et au développement d'installations très adaptées.

Traitement des médicaments et des aliments

C'est une application directe de la grande sensibilité des organismes vivants à l'irradiation. Le traitement est destiné soit à supprimer la présence de germes pathogènes dans des préparations médicamenteuses, des composants alimentaires fragiles à la contamination, soit à faciliter leur conservation par élimination des micro-organismes, spores de moisissures, insectes... L'utilisation du procédé implique de connaître comment se transforment les molécules chimiques en parallèle, notamment de savoir si de nouvelles molécules nocives ne sont pas formées, enfin d'être capable d'identifier les stocks qui ont été soumis au rayonnement et à quelle dose.

- Les *médicaments* sont des systèmes très complexes, dont le traitement par irradiation γ ou par électrons doit conserver le contenu en principes actifs, assurer la stérilité en micro-organismes pathogènes, et éviter la création de molécules toxiques [18]. La concentration des micro-organismes encore actifs après irradiation décroît exponentiellement avec la dose mais ne peut jamais être totale. La dose D_{10} est celle qui permet d'abaisser leur population à 1/10 de la concentration initiale. Le facteur SAL (niveau d'assurance de sécurité) est alors de 10^{-1} . Il atteint la valeur de 10^{-6} , qui est requise pour un médicament injectable, pour une dose six fois plus grande, correspondant à environ 25 kGy. L'analyse des produits de la radiolyse est d'autant plus difficile que les quantités sont justement très faibles, surtout pour les médicaments à l'état solide qui sont radio-résistants. Mais depuis 1990, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la chromatographie à haute performance (HPLC) couplée avec divers détecteurs permettent de doser les produits en ultra-traces. Le traitement de stérilisation par irradiation n'est pas indispensable pour tous les médicaments. Il concerne essentiellement les préparations ophtalmiques et tout produit stérile, les solutions injectables qu'elles soient intramusculaires, intraveineuses ou sous-cutanées. Il est particulièrement bien adapté aux substances thermolabiles, telles celles, en nombre croissant, qui contiennent des protéines. La stérilisation par irradiation présente l'avantage de pouvoir être appliquée en fin de production dans leur emballage final, et d'éviter le traitement par gaz toxiques comme l'oxyde d'éthylène. Il est facile de contrôler le traitement en fixant la dose absorbée dans la masse. Mais vis-à-vis de la législation, elle fait classer le médicament irradié comme nouveau. La Conférence internationale sur l'harmonisation des exigences techniques

pour l'enregistrement des produits pharmaceutiques à usage humain (ICH) donne ses recommandations aux États-Unis, Japon et Europe, où elles sont diffusées par l'Agence européenne pour l'évaluation des produits médicaux (EMA) sous forme d'arbre de décision incluant le procédé de l'irradiation (figure 20). Aujourd'hui, des médicaments provenant de plusieurs laboratoires pharmaceutiques et ainsi stérilisés sont disponibles sur le marché. Les médicaments solides sont peu dégradés car les espèces radicalaires formées ne diffusent pas et se recombinaient en général réversiblement en donnant à nouveau la molécule de départ (effet cage). De même, les solutions aqueuses gelées à basse température sont moins sensibles que les liquides. Dans ces dernières, l'attaque des principes actifs par les radicaux du solvant peut être évitée en choisissant un excipient capteur de ces radicaux, qui joue ainsi un rôle de radioprotecteur [10].

• Le traitement des *aliments* par irradiation [11], appelé aussi ionisation, est un procédé alternatif à des traitements chimiques prohibés pour leur toxicité ou les dommages à l'environnement. Il permet, sans additif de conservation et à température ambiante, d'éliminer en profondeur des germes dangereux de virus et bactéries (1 à 7 kGy), de moisissures et des larves de parasites (0,15 à 0,5 kGy suffisent à bloquer leur reproduction). Selon les produits et la dose, on peut ainsi garantir l'absence des très dangereuses salmonelles, ou simplement allonger la conservation pendant le transport et le stockage. L'irradiation est effectuée aisément à travers l'emballage étanche qui garantit l'aliment contre une contamination ultérieure. Comme pour tout produit à consommer par l'homme, les études sont strictement validées par des organisations internationales telles que

l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), l'Agence internationale pour l'énergie atomique (AIEA)... qui seules délivrent finalement les autorisations de traitement. Les recherches sont de deux types : les unes doivent démontrer que le traitement n'introduit aucune molécule toxique, que les changements de goût ou d'aspect ne sont pas perceptibles, les autres doivent établir des tests fiables pour reconnaître qu'un produit a été irradié et à quelle dose.

Les recherches sur une éventuelle toxicité du traitement des aliments par irradiation ont été menées sous les auspices du Projet international d'irradiation des aliments (IFIP) sur des animaux nourris à très long terme avec ces aliments [11]. Aucune de ces études en douze ans n'a pu établir la présence de produit toxique ou carcinogène. Un Comité conjoint d'experts OMS/FAO/AIEA a conclu en 1980 que « l'irradiation de tout aliment jusqu'à une dose moyenne totale de 10 kGy ne présente aucun risque toxicologique ; par conséquent, les tests toxicologiques ne sont plus exigés », et en 1997 que « les aliments traités avec des doses de plus de 10 kGy peuvent être considérés comme sains et adéquats sur le plan nutritionnel s'ils étaient produits selon les bonnes pratiques industrielles établies. » Le Parlement européen a voté en 1999 une nouvelle directive sur les protocoles acceptés que chaque pays doit adapter à sa législation.

Les composés induits par irradiation sont en effet très dilués (moins de 10 ppm à 10 kGy). Ce sont les mêmes que dans les autres types de traitement tels que l'appertisation ou simplement dans l'auto-oxydation naturelle.

L'irradiation n'a pratiquement aucun effet sur les protéines dans les conditions typiques d'irradiation des aliments. Le seul effet marquant est la dépolymérisation des polysaccharides qui produit une meilleure digestibilité et demande une moindre cuisson, mais peut parfois altérer la fermeté d'un fruit (tel que la fraise si la dose excède 3 kGy). Les lipides insaturés peuvent acquérir une saveur indésirable, qui peut être évitée à basse température. De même que dans les traitements thermiques, les vitamines peuvent être en partie détruites mais faiblement aux doses employées. Elles le sont davantage dans les aliments stérilisés destinés aux malades immunologiquement déficients.

La difficulté de détecter un traitement par irradiation vient précisément du fait que les changements chimiques sont très faibles et semblables aux autres traitements ou au simple pourrissement par auto-oxydation. Deux spécificités existent néanmoins qui permettent ces tests et donc les contrôles. Dans les lipides irradiés, la proportion des hydrocarbures volatils, des aldéhydes et des butanones est directement liée à la composition chimique des lipides (figure 21), alors que ce n'est pas le cas pour le traitement par la chaleur. Les butanones semblent aussi caractéristiques de l'irradiation. Des radicaux libres stables (cations et électrons) sont produits dans les parties solides ou sèches des aliments telles que les os, arêtes, noyaux et akènes de fruits, particules solides adhérant aux épices et herbes, cristaux de sucre... et sont détectables par résonance paramagnétique électronique avec une grande sensibilité. On peut aussi détecter ces radicaux par thermoluminescence lorsque sous un chauffage rapide ils diffusent et se recombinaient en émettant de la lumière.

Mais en dépit de leurs avantages démontrés d'innocuité, efficacité, sûreté et faible coût, l'utilisation des traitements des aliments par irradiation est très contrastée selon les pays. L'extension future dépendra sans doute beaucoup de l'information des consommateurs.

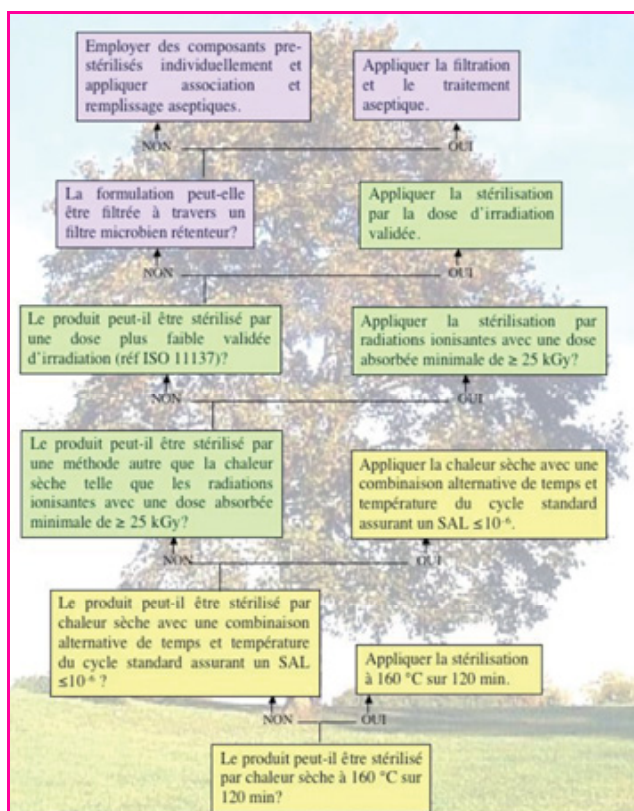


Figure 20 - Arbre de décision pour le choix du mode de stérilisation pour des produits liquides non aqueux, semi-solides ou pulvérulents, recommandé par la Conférence internationale sur l'harmonisation des exigences techniques pour l'enregistrement des produits pharmaceutiques à usage humain [10].

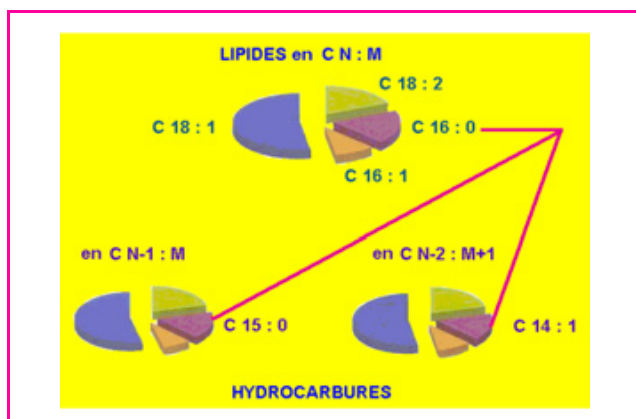


Figure 21 - Les lipides en CN : M (contenant dans la molécule N atomes de carbone et M doubles liaisons), donnent naissance sous irradiation à deux séries d'hydrocarbures en CN -1 : M et CN-2 : M+1 dont les proportions respectives reflètent presque identiquement la proportion dans les lipides d'origine, ce qui n'est pas le cas pour d'autres traitements.

L'exemple concerne ici des avocats. Cette spécificité est l'un des tests mis à profit pour distinguer les produits ayant été irradiés et sous quelle dose [11].

Action du rayonnement sur les biomolécules

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est la molécule essentielle de la vie puisqu'il contient toute l'information génétique et qu'il assure sa transmission de génération en génération à chaque division cellulaire. L'ADN se trouve principalement dans le noyau des cellules, en interaction directe avec des protéines (histones) avec lesquelles il forme une structure appelée chromatine, élément constitutif des chromosomes. C'est pourquoi l'attaque de l'ADN par le rayonnement ionisant peut avoir de sévères effets mutagènes, cancérogènes et létaux sur les organismes vivants. D'autres biomolécules comme les protéines ou les lipides peuvent subir également des modifications graves de conséquence. L'évolution a tenté de répondre à d'éventuels processus de dégradation du précieux ADN en développant des systèmes de réparation qu'il est important de comprendre, tandis que très peu de mécanismes de réparation sont connus pour les protéines. À l'inverse, on essaye d'optimiser dans la radiothérapie les conditions, aussi sélectives que possible, de destruction par le rayonnement des cellules malignes des tumeurs.

Domages causés à l'ADN par l'irradiation et mécanismes de réparation

L'ADN est une macromolécule en forme de double hélice (figure 22) en interaction avec des molécules d'eau. L'action du rayonnement peut donc être *directe* par absorption de l'énergie par des composants de la double hélice, ou *indirecte* par leur réaction avec des espèces radiolytiques formées dans l'eau de voisinage [12]. Dans le passé, les réactions des radicaux de la radiolyse de l'eau avec les divers composants de l'ADN pris individuellement, dont les bases adénine (A), guanine (G), thymine (T) et cytosine (C), ou les sucres (désoxyriboses), ont été largement étudiées.

Aujourd'hui, les techniques de spectroscopie (absorption optique, fluorescence, dichroïsme circulaire, RPE), la chimie analytique (chromatographie, spectrométrie de masse) et les

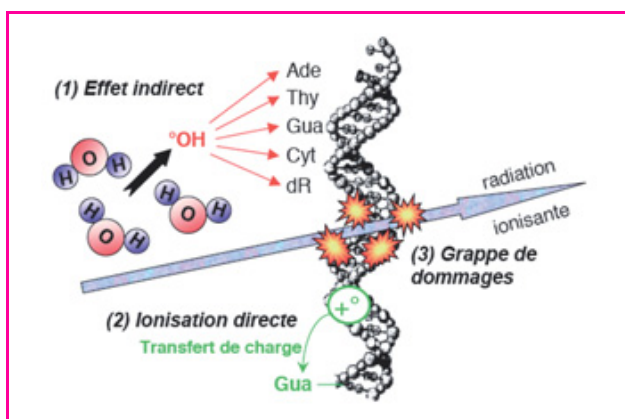


Figure 22 - Effets directs et indirects de l'irradiation sur l'ADN [12].

techniques fines issues de la biologie moléculaire, comme l'électrophorèse, permettent d'examiner les dommages causés à l'ADN lui-même dans son ensemble, isolé en solution dans l'eau où les effets indirects sont prédominants, ou directement dans son milieu cellulaire.

- Parmi les *effets indirects* des radicaux issus de la radiolyse de l'eau sur l'ADN, le radical $\text{OH}\cdot$ est le plus oxydant [1]. L'attaque des sucres par $\text{OH}\cdot$ se traduit par l'abstraction de H du 2-désoxyribose qui provoque la rupture du brin d'ADN en ce point, appelée coupure franche (parce qu'elle préexiste à tout traitement chimique) [12]. Les réactions de $\text{OH}\cdot$ avec les quatre bases libres sont toutes très rapides. Les sites réactifs sont essentiellement les doubles liaisons de leurs hétérocycles sur lesquels $\text{OH}\cdot$ s'additionne. On observe également des arrachements d'atome d'hydrogène comme par exemple sur le groupement méthyle de la thymine. Tous ces radicaux initiaux subissent diverses réactions chimiques, impliquant souvent l'oxygène moléculaire, et donnent lieu à des produits stables qui sont des bases dégradées. Certaines d'entre elles sont instables en milieu basique et induisent alors une cassure de la chaîne d'ADN : on parle de sites alcali-labiles. Des résultats récents montrent également l'importance des lésions dites *lésions tandem* pour lesquelles l'attaque initiale d'un seul radical $\text{OH}\cdot$ conduit à la dégradation de deux bases adjacentes. Un exemple d'un tel mécanisme est l'addition du radical $\text{OH}\cdot$ sur la thymine qui en présence d'oxygène conduit à un radical peroxy capable d'oxyder une guanine voisine.

Les dommages causés à l'ADN cellulaire peuvent provoquer des *coupures simple brin* (SSB) appelées coupures franches, des *coupures double brin* (DSB) ou des *altérations de bases*. La distribution de ces dommages au long de la molécule d'ADN dépend fortement de l'accessibilité des sites réactifs des sucres et des bases pour le radical $\text{OH}\cdot$. L'accessibilité dépend de la structure tridimensionnelle de la molécule d'ADN, qui à son tour dépend de la séquence de l'ADN (arrangement des quatre types de bases, A, G, T, C, dans des enchaînements comme par exemple AATTCGCG...) et des facteurs environnementaux (concentration en ions métalliques, etc.).

Avec des rayonnements comme les ions lourds, de TEL plus élevé que pour les rayons X et γ et les électrons, les coupures SSB et DSB à dose égale sont moins nombreuses et la quantité des bases endommagées est moindre, ce qui peut s'expliquer par un rendement en $\text{OH}\cdot$ en effet inférieur, en raison de la recombinaison des radicaux $\text{OH}\cdot$ dans les grappes denses d'ionisations situées le long de la trace des

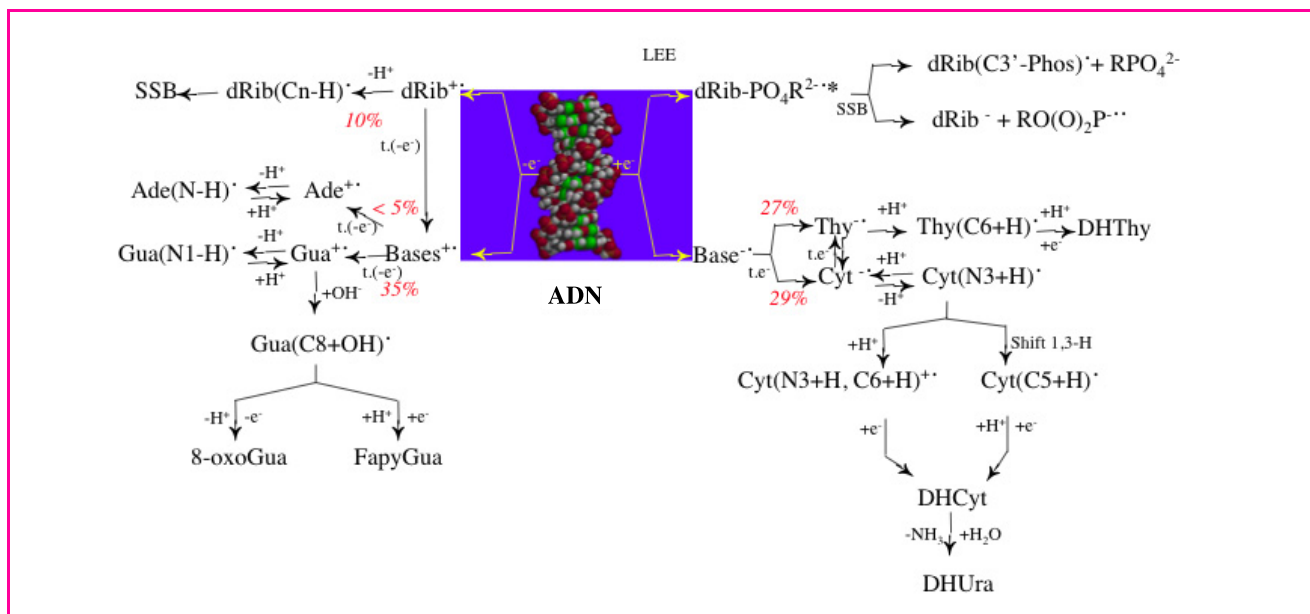


Figure 23 - Mécanismes de dégradation de l'ADN double brin après irradiation de faible TEL et formation d'un électron et d'un trou [13].

Par transfert d'électron (t.e⁻), les bases sont réduites, et par transfert de trou (t.(-e⁻)), elles sont oxydées. Les positions des atomes C ou N sur les radicaux libres (•) perdant ou gagnant des H et des OH sont indiquées ainsi que l'importance relative (en %) des différentes voies dans le cas d'irradiation à faible TEL et 77 K. Les électrons de très faible énergie (LEE) provoquent l'excitation de l'ADN (•) et la rupture en deux radicaux pour un seul site.

Ade : adénine ; Gua : guanine ; Thy : thymine ; Cyt : cytosine ; DH : dihydro ; DHUra : dihydro-uracil ; FapyGua : 2,6-diamino-4-hydroxy-5-formamidopyrimidine ; dRib : désoxyribose.

ions lourds [1]. En revanche, ces résultats ne peuvent pas rendre compte des effets délétères bien plus marqués par les rayonnements de haut TEL. La gravité des dommages induits par ce dernier type de rayonnement peut néanmoins s'expliquer par l'apparition de lésions groupées dans les régions de l'ADN atteintes par ces grappes (figure 22). Ces lésions groupées dans des sites de dommages multiples (MDS, « multiple damages sites ») sont constituées par exemple de plusieurs bases proches modifiées, d'une coupure simple brin plus une base oxydée, de deux coupures simple brin situées face-à-face et entraînant une coupure double brin, ou d'autres combinaisons multiples de ces lésions localisées sur un ou sur les deux brins de l'ADN. Elles sont bien moins efficacement réparées par les enzymes et conduisent finalement à la mutagenèse ou à la mort cellulaire programmée (apoptose).

- Les *effets directs* de l'absorption du rayonnement par l'ADN dépendent de la température, du TEL, mais aussi de la conformation de l'ADN [13]. Comme dans tout système irradié, l'ionisation initiale produit des électrons et des radicaux cations de l'ADN (ou trous) qui sont répartis environ par moitié dans le squelette phosphate-sucres de l'ADN et dans les bases, conformément à la densité électronique dans la molécule. À 77 K, on peut détecter directement par RPE les radicaux formés, ce qui permet de connaître les sites les plus fragiles de l'irradiation. Les radicaux oxydés issus de la capture des trous sont surtout ceux de la guanine et un peu de l'adénine, alors que les électrons sont captés par la thymine ou la cytosine. La figure 23 indique ces deux voies de réduction (+e⁻) et d'oxydation (-e⁻), avec les radicaux principalement observés par RPE et leur pourcentage. Les mécanismes conduisant aux produits stables de dégradation sont décrits.

Compte tenu qu'initialement les ionisations se sont produites au hasard sur tous les sites, la distribution des radicaux observée ne peut s'expliquer que par un transfert de site en site des électrons (t.e⁻) vers T et C pour produire les

radicaux anions correspondants Cyt^{•-} et Thy^{•-}, ainsi que des trous (t.(-e⁻)) vers G où se forme G^{•+} (très peu de Ade^{•+}). La vitesse de *transfert de charge* est d'autant plus faible que la distance entre les deux sites augmente. Des calculs d'orbitales moléculaires confirment d'ailleurs que ces effets correspondent aux valeurs respectives des potentiels d'ionisation (G < A < C,T) et des affinités électroniques des bases (C,T >> A > G). Les dimères GG ou les trimères GGG ont des potentiels d'ionisation encore plus faibles que le monomère G. On admet que la distance limite à laquelle ce transfert se produit est d'une dizaine de paires de bases à 77 K et d'une centaine à température ambiante. Du fait du transfert de charge aux bases, le rendement de dégradation des sucres-phosphates est environ la moitié de la répartition initiale des ionisations. Les sucres-phosphates peuvent être oxydés ou réduits et dans les deux cas entraînent une coupure SSB. Les mécanismes sont résumés sur la figure 23 [13]. Pourtant, le rendement en coupures SSB est plus élevé que la dégradation des sucres, ce qui suppose un mode supplémentaire de coupure. Des expériences effectuées avec des *électrons de très faible énergie* (< 15 eV) (LEE pour « low energy electrons ») ont montré qu'ils pouvaient être captés en résonance par l'ADN en donnant un radical oxydé et un radical peroxydé à partir d'un seul site de formation de l'état anionique de transition qui fragilise le brin [32].

Le transfert des charges le long des brins et entre les brins de l'ADN est facilité par l'empilement des bases en forte interaction. On l'étudie expérimentalement en intercalant deux molécules connues comme donneur et accepteur d'électron à des distances variables et en observant si le transfert se produit, et théoriquement en calculant la probabilité du transfert [14]. Les niveaux d'énergie relatifs des radicaux anions ou cations des bases de la séquence (figure 24) ou de leurs polymères et l'influence des bases contiguës suggèrent que deux mécanismes distincts de transfert de charge coexistent [14].

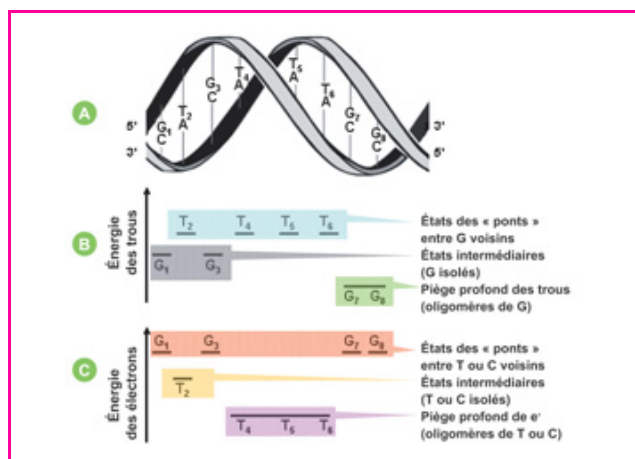


Figure 24 - Fragment d'une structure d'ADN en double hélice (A) et niveaux d'énergie respectifs des bases qui conditionnent, le long de l'empilement des bases, le transfert du trou (B) ou de l'électron (C) formés par l'irradiation. Les « ponts » représentent les séries de bases ne comportant pas de piège G pour le trou ou de piège T/C pour l'électron [14].

L'un consiste en un saut de proche en proche thermiquement assisté dans la mesure où les niveaux d'énergie sont proches. Le transfert s'achève par le piégeage sur le niveau le plus bas. La constante de vitesse de transfert k est alors inversement proportionnelle au nombre de sites franchis. La distance parcourue peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

L'autre mécanisme, appelé super-échange de charge, se produit en une seule étape entre deux bases dont la différence entre les niveaux d'énergie est favorable mais qui sont séparées par une ou plusieurs bases de niveau plus élevé (ou « pont ») constituant une barrière thermodynamique. Le franchissement de cette barrière est néanmoins possible par un *effet tunnel*, mais la constante de vitesse diminue exponentiellement avec la distance (ou le nombre de bases intermédiaires) et devient négligeable au-delà de 1,4 nm ou 3-4 bases (figure 25) [14].

Les mobilités calculées des charges pour des empilements de bases G-C ou A-T approchent celles de polymères désordonnés et on peut envisager d'utiliser l'ADN dans des systèmes électroniques à base de molécules organiques [14].

Même sans irradiation, l'ADN subit à tout moment des dommages par l'attaque de métabolites endogènes. Or le maintien de l'intégrité de l'ADN est essentiel pour minimiser les mutations transmissibles et assurer une survie saine des organismes [15]. L'évolution a très tôt mis en place des processus multi-étapes de réparation de cet ADN lorsqu'il est endommagé, permettant de conserver au mieux l'intégrité du génome et d'éviter que les lésions non réparées ne conduisent à la mort cellulaire ou à la mutagenèse qui contribue à la carcinogenèse. On estime le nombre des lésions endogènes par cellule à 10 000-55 000 coupures simple brin/jour (au lieu de 1 000/Gy par irradiation), à 3 200 bases oxydées/jour (2 000/Gy), 12 600 sites abasiques/jour (25/Gy), et huit coupures double brin/jour (40/Gy). Les lésions multiples en cluster (150/Gy) et les réticulations entre l'ADN et une protéine (150/Gy) sont plus spécifiques de l'irradiation. La première étape est un signal en réponse à un dommage reconnu sur l'ADN qui est transmis par une cascade de réactions vers des protéines chargées de stopper la

réplication de l'ADN jusqu'à sa réparation, ou sa mort si le dommage est irréparable. Les dommages de base, qui sont d'une très grande variété, qu'ils résultent d'oxydations ou de l'irradiation, et les coupures simple brin sont réparés par des mécanismes d'*excision de base (BER)* [15]. Pour chaque type précis de lésion, le dommage est d'abord détecté par une protéine spécifique (une ADN-glycosylase) qui se lie sélectivement à la base altérée et permet par hydrolyse de l'exciser. Une autre activité protéique est ensuite en charge d'éliminer le résidu sucre/phosphate restant, laissant une zone simple brin qui est comblée par une polymérase utilisant le brin complémentaire non modifié comme support. Enfin, une ligase restitue la continuité du brin. Les pontages ADN-protéines et les lésions de bases volumineuses sont pris en charge par le mécanisme de réparation par *excision du nucléotide* concerné (NER). Le fragment altéré d'ADN excisé comprend 29-32 nucléotides et est remplacé de la même façon qu'après une excision de base.

Les coupures double brin sont réparées soit par *recombinaison homologue* (HR) (processus fidèle), soit par *suture non homologue* (NHEJ pour « non-homologous end joining ») (processus infidèle) (figure 26). Dans certaines situations (phase de réplication par exemple, ou présence de copies du même gène sur un chromosome), une copie du gène se trouve à proximité du double brin rompu et peut servir de guide à une réparation fidèle par recombinaison homologue. Chaque brin rompu est restauré face au brin intact complémentaire, puis les brins réparés se réunissent. En l'absence de copie, des protéines Ku70/80 se fixent sur les quatre extrémités séparées des deux brins rompus puis d'autres protéines fixées sur Ku70/80 assurent par leur forte interaction le rapprochement des brins opposés. Enfin, une ligase spécifique les reconnecte. Mais les brins rompus par l'irradiation sont, tels quels, souvent incapables de fixer Ku70/80 : d'autres protéines détruisent d'abord quelques nucléotides jusqu'à retrouver des groupes chimiques de fixation adéquats. Ce mécanisme, qui est le plus fréquent chez les mammifères, entraîne néanmoins une perte de matériel génétique et ne répare donc pas fidèlement le dommage. Suivant sa localisation, là encore les conséquences de la mutation sont plus ou moins graves

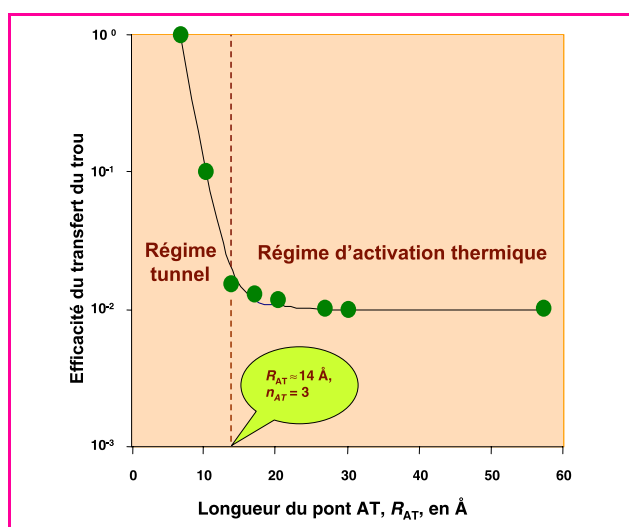


Figure 25 - Efficacité du transfert de trou (-e) entre G⁺ et un triplet GGG à travers des séquences A:T de longueur variable.

Les points sont des mesures et la courbe est calculée. La ligne verticale pointillée correspond à la distance où les vitesses des mécanismes par effet tunnel et par activation thermique deviennent égales [14].

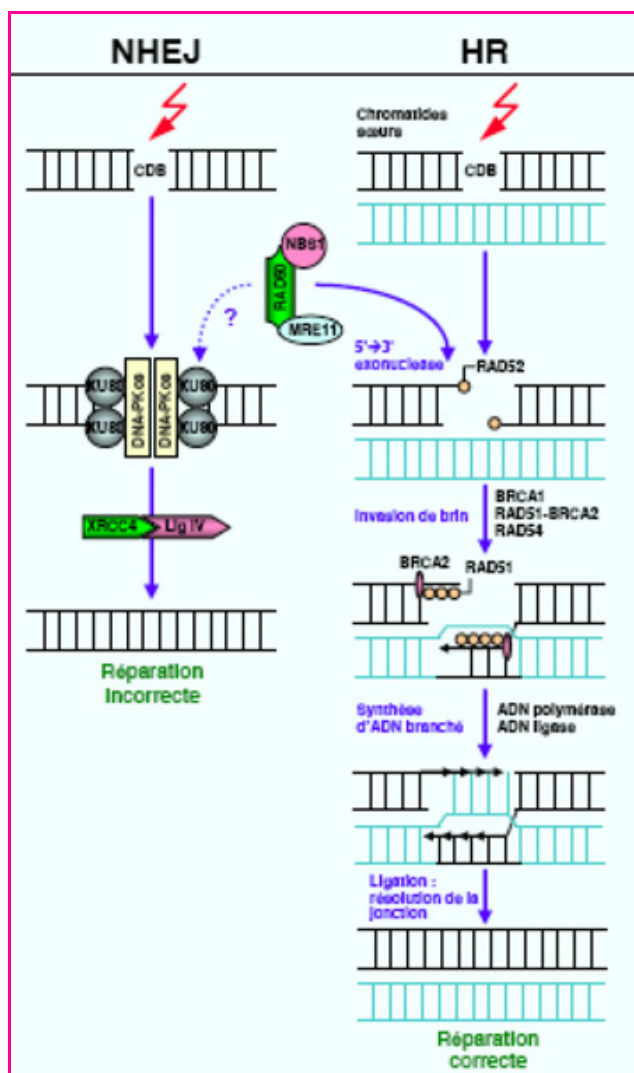


Figure 26 - Étapes de réparation des cassures double brin (CDB) de l'ADN par suture non homologue (NHEJ, processus infidèle) et par recombinaison homologue à partir d'un gène intact (HR, processus fidèle). La flèche en pointillé indique que cette voie n'est pas essentielle [15].

et elles peuvent même, après bien des étapes, induire un cancer [15].

Une mutation peut en effet apparaître si, au lieu de bloquer la réplication de l'ADN endommagé jusqu'à sa réparation, l'ADN-polymérase poursuit le processus, ce qui provoque l'insertion d'une base incorrecte face à une lésion ou la perte/gain de quelques nucléotides. Selon le gène muté et la protéine qu'il est chargé de coder, les conséquences biologiques sont très variées en nature et gravité.

Chimie sous rayonnement des protéines et des lipides

- Les **protéines** sont des polymères d'acides aminés dans lesquelles la fonction acide carboxylique de l'un est liée à la fonction amine du suivant avec élimination de H_2O (liaisons peptidiques, les polymères les plus petits étant des peptides). L'ADN mis à part, ce sont les biomolécules les plus importantes du vivant. Les processus radicalaires des protéines interviennent en effet dans toutes les étapes de la vie, notamment dans la défense contre le stress oxydant, contre les bactéries et les virus, comme sites actifs pour les

enzymes (protéines au rôle essentiellement catalytique et spécifique d'une réaction donnée), et aussi comme responsables dans des maladies neurodégénératives. Leur étude par la radiolyse pulsée ou stationnaire permet de former les mêmes radicaux qui sont à l'œuvre dans le vivant et donc de comprendre leur mode d'action, et aussi comment l'éventuelle dégradation des protéines par le rayonnement peut avoir les conséquences biologiques les plus graves. Comme dans l'ADN, le transfert de charge à longue distance le long d'une protéine cible certains sites pour la réduction ou l'oxydation. On peut comparer ainsi le comportement de protéines naturelles et mutantes et l'influence de leur liaison covalente avec des complexes de métaux de transition [16].

Le radical-anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ est moins oxydant que OH^{\cdot} , mais il joue un rôle majeur dans le stress oxydant en causant la formation du peroxydite par réaction avec le monoxyde d'azote NO. Le radical $O_2^{\cdot-}$ est aussi le précurseur *in vivo* du peroxyde d'hydrogène, qui peut à son tour produire OH^{\cdot} en présence d'ions de métaux de transition (réaction de Fenton). Le mécanisme très important de régulation de la concentration stationnaire de $O_2^{\cdot-}$, par dismutation catalysée par les métalloenzymes super-oxydismutases, a été établi en détail par radiolyse pulsée.

Il a été montré que les radicaux thiyle $-S^{\cdot}$ centrés sur le soufre de la cystéine d'un peptide et obtenus par oxydation de $-SH$ par OH^{\cdot} peuvent s'additionner intramoléculairement sur le cycle aromatique d'une phénylalanine voisine du même peptide. Les radicaux thiyle réagissent aussi très facilement avec le site $-SH$ d'une autre protéine, si bien qu'un radical disulfure protéine- $S-S^{\cdot}$ -protéine est formé. Au contraire de OH^{\cdot} qui a initié leur formation, ils sont réducteurs et leur action peut contrebalancer celle des radicaux libres oxydants. La stabilisation du pont disulfure dépend de sa localisation dans la structure environnante de la protéine. En se protonant, le radical $-S-S^{\cdot}$ se fragmente en retour en protéine- $-SH$ et radical thiyle S^{\cdot} -protéine, si bien que l'équilibre de protonation contrôle le basculement des propriétés oxydantes/réductrices. C'est pourquoi la thiorédoxine de $pK = 3$ est particulièrement protectrice contre le stress oxydant [16].

Les molécules comme la méthionine, dont le site soufre est substitué, s'oxydent en $MetS^+$. Ces radicaux forment facilement avec des hétéroatomes voisins du même peptide des liaisons stables à trois électrons de type $-S^{\cdot}:S-$, $-S^{\cdot}:O-$ et $-S^{\cdot}:N-$ (figure 27) [16]. Si à la longue, par transfert d'électron, le radical se trouve centré sur un carbone en α du peptide, il est rapidement peroxydé par O_2 et amorce une oxydation en chaîne très efficace de la protéine. En revanche, si $MetS^+$ est peroxydé en $MetSOO^+$, il est réduit en retour par l'enzyme méthionine sulfoxyde réductase, ce mécanisme constituant une protection efficace contre l'oxydation de la protéine. Dans la maladie neurodégénérative d'Alzheimer, les plaques amyloïdes autour des neurones et les enchevêtrements neurofibrillaires du cerveau sont constitués du peptide amyloïde β , formé de 39 à 43 acides aminés, dont Met35 qui joue un rôle important dans l'évolution de la plaque sénile. La radiolyse pulsée montre que Met35 est la cible principale de l'oxydation en $Met35S^+$ car celle-ci est facilitée dans cette structure par le voisinage d'un atome d'oxygène. De même, la stabilisation de $MetS^+$ joue un rôle-clé dans la maladie dégénérative de Creutzfeldt-Jakob [16].

- Les membranes biologiques sont composées de trois classes de **lipides** [17] :

- les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne de 14-20 atomes de carbone comportant des doubles liaisons (acides gras polyinsaturés),

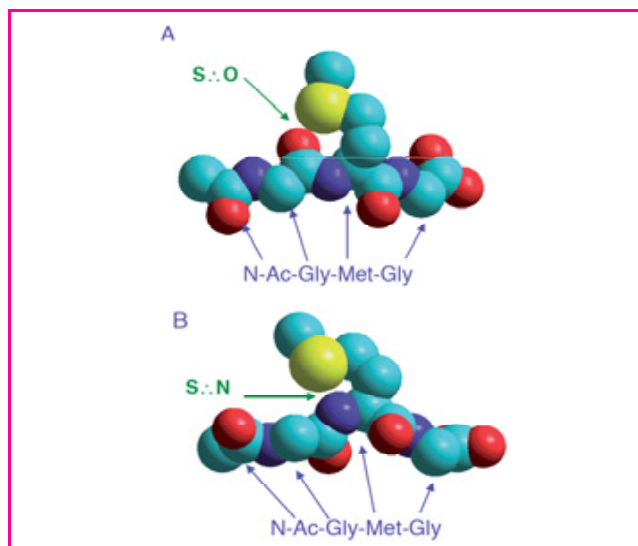


Figure 27 - Structures du peptide N-Ac-Gly-Met-Gly montrant l'interaction intramoléculaire de l'atome S (jaune) avec l'atome O (rouge) (en A) ou N (bleu) (en B) conduisant à des radicaux aux liaisons –S...O– et –S...N–, respectivement.
En cyan : atomes de carbone [16].

- les glycérophospholipides dérivent du glycérol dont deux fonctions alcool sont estérifiées par des acides gras et la troisième est substituée par un groupe phosphorylé,
- les sphingolipides dérivent de diols aminés à longue chaîne alkyle.

Par ailleurs, le cholestérol est un composant majeur des membranes plasmiques auxquelles il confère une grande rigidité. Estérifié par les acides gras, il forme des lipoprotéines.

Tous ces lipides ont une structure amphiphile très particulière qui les fait spontanément s'agréger dans l'eau en orientant leurs têtes polaires vers l'eau et en rassemblant leurs chaînes non polaires à l'intérieur de micelles ou en bicouches comme membranes de vésicules, unilamellaires (vésicules) ou multilamellaires (liposomes) (figure 28). Les lipoprotéines de faible densité (LDL) du plasma humain sont composées d'une seule grande protéine entourée de lipides contenant des anti-oxydants [17].

Sous irradiation, les radicaux formés dans la phase aqueuse en présence d'air ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$) oxydent les lipides en arrachant un atome H sur le carbone entre deux doubles liaisons C=C conjuguées. Le radical lipidique se peroxyde avec l'oxygène et arrache à son tour un atome H sur un nouveau lipide, amorçant ainsi une réaction en chaîne qui amplifie énormément l'attaque initiale par chaque radical. Les hydroperoxydes des lipides sont peu stables et se fragmentent en produits très divers (aldéhydes, époxydes, alcanes...). Mais les radicaux oxydants attaquent aussi les têtes polaires des glycérophospholipides et les radicaux formés semblent jouer un rôle important dans le vivant comme molécules signal et pour réguler les fonctions de la cellule [17].

Modélisation des dommages causés aux biomolécules par irradiation

Pour prédire la fréquence et la distribution des dommages provoqués par le rayonnement aux biomolécules, ADN ou protéines, les modèles doivent tenir compte de la grande variété des types d'attaque, des fragilités relatives des

liaisons et de la structure tridimensionnelle de la molécule cible [18]. En outre, l'ADN peut être lié par des liaisons électrostatiques ou covalentes à des molécules qui masquent et ainsi protègent des sites radiosensibles. Le radioprotecteur commercial de l'ADN, l'éthylol (Amistofine®), utilisé pour protéger les tissus sains lors d'une radiothérapie antitumorale, est basé en partie sur l'interaction électrostatique favorable de cette molécule avec l'ADN. Les ligands naturels qui protègent l'ADN sont des protéines. L'effet protecteur est mutuel, de l'ADN par la protéine et de la protéine par l'ADN.

Le modèle RADACK (pour « RADiation-induced attACK ») tient compte de la distribution spatiale initiale du dépôt d'énergie dans la trace du rayonnement et donc des radicaux oxydants $\text{OH}\cdot$ formés dans l'eau environnante, de la structure atomique et de la conformation tridimensionnelle de la biomolécule : ADN sous ses différentes formes, protéines, complexes ADN-protéines [18].

La sensibilité relative des atomes attaqués par les radicaux $\text{OH}\cdot$ dont la diffusion est simulée par la méthode de Monte Carlo est prise en compte en adjoignant à chaque atome un volume de réaction de rayon proportionnel à sa réactivité qui est connue pour les entités isolées en solution. Des coefficients sont ensuite appliqués pour tenir compte de la probabilité que la réaction conduise à une lésion observée en incluant tous les mécanismes connus, dont le transfert de charge, et la conformation globale particulière de la biomolécule. Si le radical $\text{OH}\cdot$ entre dans le volume d'un atome réactif, une réaction est effectivement décomptée ; sinon, il diffuse jusqu'à échapper sans réagir. Les valeurs calculées sont en très bon accord avec les valeurs de coupures franches trouvées expérimentalement pour diverses conformations d'ADN, à double, triple ou quadruple brin. De même, l'efficacité radioprotectrice peut être prédite pour les molécules liées à l'ADN. Ainsi, les « empreintes radiolytiques » (régions où aucune coupure franche ne se produit), grâce à la présence d'une protéine liée à une séquence spécifique de l'ADN, peuvent être prédites quand la structure du complexe ADN-protéine est déjà établie par RMN ou cristallographie. Les figures 29 et 30 présentent

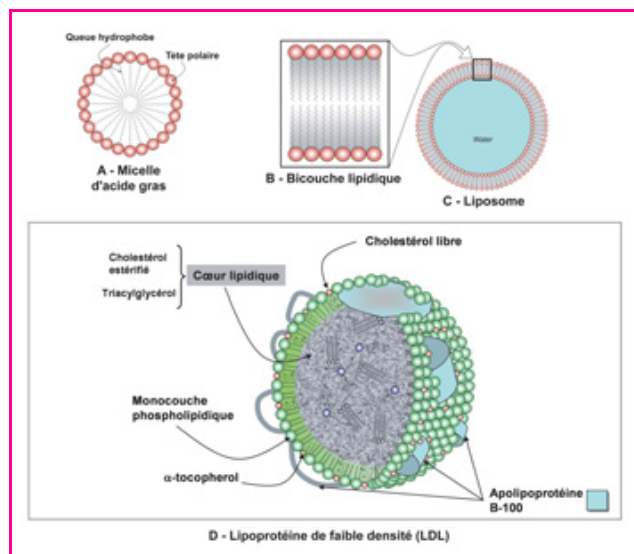


Figure 28 - Agrégats de lipides.

A : micelle d'acide gras à une seule chaîne. B : bicouche de glycérophospholipides ou sphingolipides à deux chaînes. C : liposome, vésicule sphéroïde emplies d'eau. D : agrégat de LDL, lipides/protéine/antioxydant porteur du cholestérol dans le plasma sanguin [17].

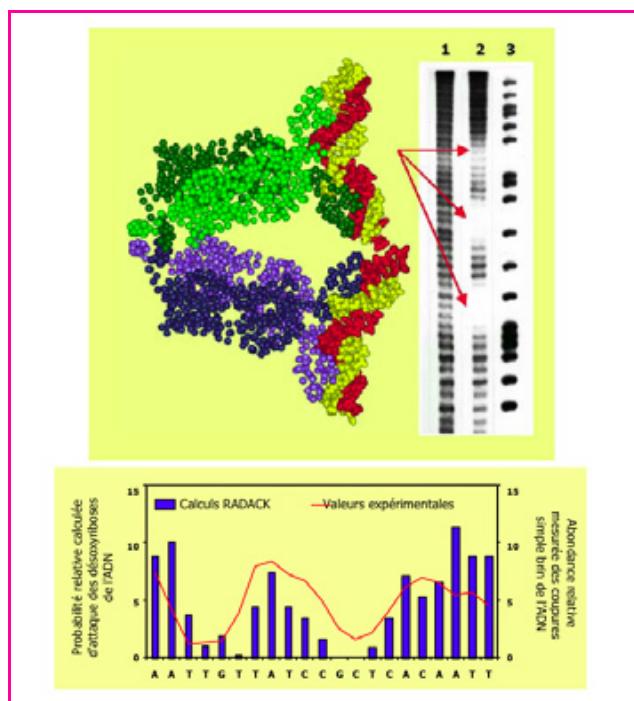


Figure 29 - Probabilité relative mesurée et probabilité calculée par le modèle RADACK des coupures franches de brin issues de l'attaque des désoxyriboses sur le complexe ADN-répresseur lactose en fonction de la séquence des nucléotides.

En haut : structure tridimensionnelle du complexe (le répresseur tétramère est en bleu et vert et les brins d'ADN en rouge et jaune) et autoradiographie d'électrophorèse séquentielle sur gel : 1. fragment d'ADN seul ; 2. complexe ADN-répresseur ; 3. séquençage des purines [18].

le très bon accord obtenu dans la comparaison entre expériences et calculs des probabilités d'attaque du désoxyribonucléose, respectivement pour le complexe ADN-répresseur lactose et le complexe ADN-histones. Cette validation du modèle RADACK permet d'étendre son application à bien d'autres complexes biologiques, pourvu que leur structure soit connue [18].

Radioprotection et radiothérapie

Depuis les années 1950, on sait que certaines molécules – comme la cystéine, la thiourée et davantage encore la cystéamine – ont un rôle *radioprotecteur* et sont capables de limiter l'inactivation des enzymes irradiées qui ne peuvent plus jouer leur rôle catalytique spécifique et vital [19]. Depuis, de nombreux autres composés, le plus souvent soufrés, se sont révélés efficaces pour protéger les cellules vivantes des dommages de l'irradiation. Ce sont en général des molécules aux propriétés anti-oxydantes. Le mécanisme d'action est double. Elles peuvent capter très vite les radicaux oxydants de l'eau induits par le rayonnement, empêchant ainsi l'attaque initiale. Elles peuvent en outre restaurer les molécules biologiques à partir de leur forme oxydée radicalaire, formée par effet direct ou par effet indirect du rayonnement, en transférant l'électron ou l'atome H manquant depuis le site sulfure vers le radical. Le but consiste cependant à rechercher des radioprotecteurs qui ne soient pas par eux-mêmes toxiques, hypotenseurs, ou incompatibles avec d'autres médicaments. Ils devraient permettre par exemple de mieux protéger des organismes en cas d'exposition accidentelle aux rayonnements sans écran physique de protection,

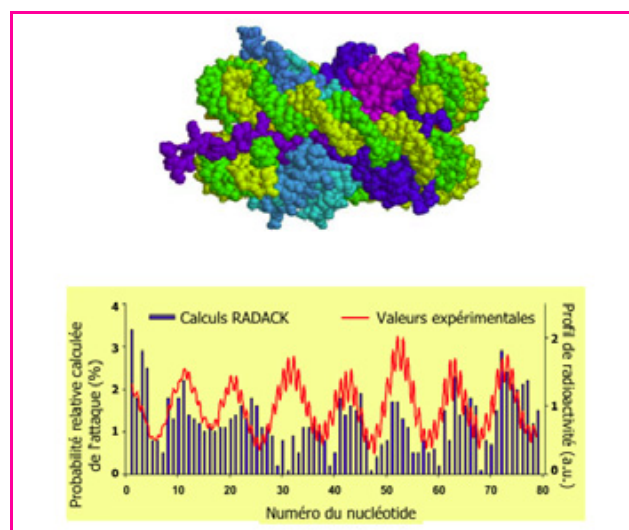


Figure 30 - Probabilité relative calculée par RADACK et probabilité mesurée par l'électrophorèse des coupures franches du brin d'ADN dans le complexe formé avec un octamère d'histones (chromatine du poulet).

En haut : structure du complexe (les histones sont en bleu et magenta, et les brins d'ADN en jaune et vert) [18].

ou protéger sélectivement les tissus sains par rapport aux tumeurs. Le protocole des expériences sur l'animal (souris Swiss CD1) consiste à comparer les taux de survie, après une même dose d'irradiation, d'un organisme auquel a été administrée une certaine concentration du radioprotecteur et d'un autre non traité. De nombreux dérivés de la cystéamine et méthylcystéamine, dont un atome C est substitué dans certains cas par un atome Si ou Ge, ont été essayés, comme les métallathiazolidines. Ces composés produisent de la cystéamine par hydrolyse et leur efficacité radioprotectrice croît comme la fragilité de la liaison de cet atome : Si-L > Ge-L > C-L. Les métalladithio- (ou sélénio-) acétals sont efficaces grâce à leur caractère lipophile. Certains phosphorothioates ont l'avantage d'être moins toxiques et d'une bien meilleure efficacité radioprotectrice [19].

La radiothérapie consiste à irradier des tumeurs avec des rayonnements ionisants pour détruire les cellules malignes ou au moins stopper leur multiplication. Elle est appliquée à la plupart des 250 000 nouveaux cas annuels de cancers en France, dont près de la moitié sont traités par une association chimio-radiothérapie. Mais les cellules qui prolifèrent sont par nature les plus radiorésistantes. Il est assez difficile en outre de préserver complètement les tissus sains environnants. Les stratégies récentes tentent de répondre à ces deux points pour accentuer la différenciation de la sensibilité des cellules saines et malignes à l'irradiation [20]. L'approche est double : il s'agit à la fois de détruire sélectivement l'ADN des tumeurs et de bloquer sa réparation.

Un progrès majeur pour atteindre une irradiation sélective des tissus tumoraux est de réaliser une image tridimensionnelle numérisée de la tumeur avec une précision jamais égalée jusqu'ici. C'est la radiothérapie conformationnelle 3D. La tumeur doit être attaquée par des faisceaux d'irradiation successivement croisés (la source est mobile autour du patient) avec des collimateurs de forme modulable tenant compte de la géométrie 3D et avec des intensités et des temps d'exposition adaptés à chaque angle, ce qui minimise la dose absorbée par les tissus sains. Dans cette radiothérapie

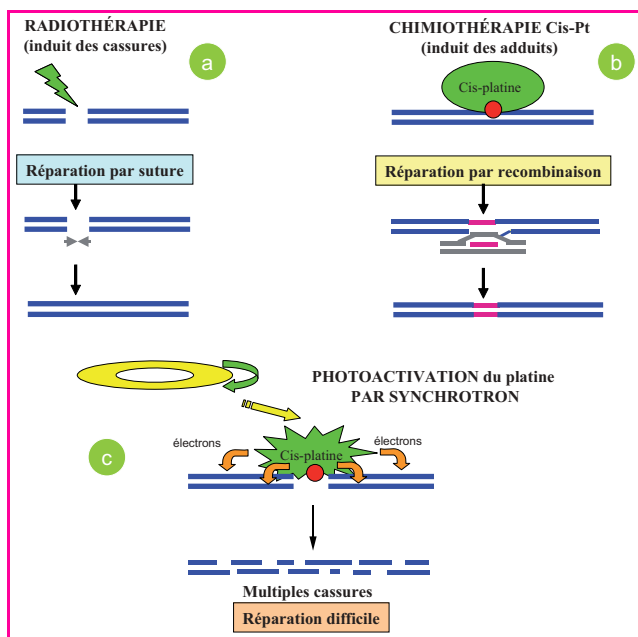


Figure 31 - La radiothérapie classique induit des cassures dans l'ADN des tumeurs. La chimiothérapie impliquant le cis-platine génère quant à elle des adduits volumineux, surtout dans les cellules tumorales. Cependant, ces deux types de lésions peuvent encore être pris en charge partiellement par des systèmes de réparation et ces réparations atténuent l'efficacité du traitement. Lorsque l'on combine les deux approches en utilisant des rayons X synchrotron correspondant à l'énergie de photoactivation du platine, des électrons sont produits autour de l'adduit. Ils induisent alors de multiples cassures de l'ADN qui sont difficilement réparées. Cette approche combinée est donc plus efficace [20].

modulée en intensité (IMRT), il s'agit à la fois d'améliorer la précision avec laquelle l'énergie sera déposée dans le volume spécifique de la tumeur et d'y augmenter l'effet des dommages à l'ADN en diminuant leur réparation [20].

La chimio-radiothérapie consiste à rendre les cellules malignes sélectivement plus vulnérables à l'irradiation tout en protégeant les tissus sains. On connaissait déjà en chimiothérapie des molécules actives, comme des complexes organométalliques du platine bivalent : cis-platine (platine dichloro diamine), carbo-platine, oxali-platine, qui ont la propriété de cibler spécifiquement les cellules proliférantes et de bien pénétrer dans la cellule. Dans le cadre d'une association entre radiothérapie classique (figure 31a) et chimiothérapie, ces complexes métalliques sont utilisés pour créer des adduits dans l'ADN (figure 31b) qui ont la propriété de bloquer stériquement la translocation de la protéine Ku 70/80 et d'empêcher ainsi l'initiation de la réparation par suture non homologue des cassures double brin produites par le rayonnement ionisant. Dans un type de traitement plus récent, le rayonnement ionisant est utilisé pour exciter spécifiquement les couches d'électrons K au seuil d'ionisation des atomes de platine (figure 31c). Ces électrons (contrairement aux électrons secondaires émis par des rayonnements plus énergétiques à partir d'un atome quelconque) ont des parcours faibles et leur énergie totalement absorbée localement peut provoquer des dommages irréparables aux biomolécules immédiatement voisins. Non seulement les complexes empêchent les réparations, mais ils deviennent en outre la source principale des électrons émis, qui peuvent donc attaquer d'une façon très ciblée et irréparable les brins d'ADN voisins appartenant

aux cellules malignes. Les sources de rayons X très intenses les mieux adaptées sont des synchrotrons (jusqu'à 100 keV, par ex. 78,4 keV pour le seuil K de Pt). Cependant, le faisceau est fixe dans le plan horizontal et c'est la cible qui doit pouvoir être mobilisée avec précision.

L'expérimentation en est au stade des essais très prometteurs sur l'animal, et les essais cliniques sur l'homme sont programmés dans un futur proche [20].

En conclusion, la chimie sous rayonnement concerne des domaines très variés, depuis les phénomènes primaires provoqués par l'absorption de l'énergie, jusqu'aux très nombreux mécanismes chimiques qu'elle permet d'élucider et aux applications à la synthèse de matériaux performants, ou aux traitements physico-chimiques très efficaces qu'elle a pu susciter (figure 32). La compréhension des mécanismes biochimiques, sains ou pathogènes, est un enjeu crucial auquel la chimie sous rayonnement apporte une contribution décisive pour la santé, et qui est essentielle, en particulier pour utiliser au mieux l'outil de la chimio-radiothérapie dans le traitement des cancers.

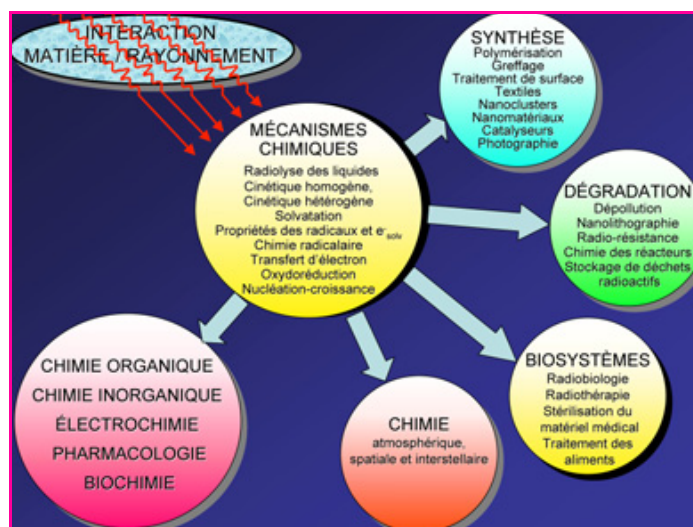


Figure 32 - Domaines dans lesquels la chimie sous rayonnement a apporté des contributions décisives, sur le plan des mécanismes réactionnels ou sur celui de la santé et des applications industrielles.

Références

- [1] Buxton G.V., An overview of the radiation chemistry of liquids, *Radiation Chemistry. From basics to application in material and life sciences*, M. Spothem-Maurizot, M. Mostafavi, T. Douki, J. Belloni (eds), EDP Sciences/L'Actualité Chimique, **2008**, Chapitre 1.
- [2] Wishart J.F., Tools for radiolysis studies, *ibid.*, Chapitre 2.
- [3] Mostafavi M., Lampre I., The solvated electron: a singular chemical species, *ibid.*, Chapitre 3.
- [4] Baldacchino G., Hickel B., Water radiolysis under extreme conditions. Application to the nuclear industry, *ibid.*, Chapitre 4.
- [5] Mason N.J., Dawes A., Holtom P., Molecular formation in the interstellar medium, *ibid.*, Chapitre 5.
- [6] Emmi S., Takács E., Water remediation by electron-beam treatment, *ibid.*, Chapitre 6.
- [7] Belloni J., Rémita H., Metal clusters and nanomaterials, *ibid.*, Chapitre 7.
- [8] Bouniol P., Water radiolysis in cement materials, *ibid.*, Chapitre 8.
- [9] Coqueret X., Obtaining high performance polymeric materials by irradiation, *ibid.*, Chapitre 9.
- [10] Tilquin B., Radiosterilization of drugs, *ibid.*, Chapitre 10.
- [11] Raffi J., Kister J., Food irradiation: wholesomeness and treatment control, *ibid.*, Chapitre 11.
- [12] Douki T., Cadet J., Radiation-induced damage to DNA: from model compounds to cell, *ibid.*, Chapitre 12.
- [13] Bernhard W.A., Sevilla M., Mechanisms of direct radiation damage to DNA, *ibid.*, Chapitre 13.

- [14] Berlin Y.A., Siebbeles L.D.A., Charge motion in DNA, *ibid.*, Chapitre 14.
 [15] Sage E., Castaing B., Genome maintenance mechanisms in response to radiation-induced DNA damage, *ibid.*, Chapitre 15.
 [16] Houée-Levin C., Bobrowski K., Pulse radiolysis studies of free radical processes in peptides and proteins, *ibid.*, Chapitre 16.
 [17] Gardes-Albert M., Radiation-induced damage to membrane lipids and lipoproteins, *ibid.*, Chapitre 17.
 [18] Davidkova M., Spotheim-Maurizot M., Predicting radiation damage distribution in biomolecules, *ibid.*, Chapitre 18.
 [19] Prouillac C., Amourette C., Rima G., Chemical protection against ionising radiation, *ibid.*, Chapitre 19.
 [20] Foray N., Balosso J., Advances in radiotherapy: new concepts, *ibid.*, Chapitre 20.
 [21] *Radiation Chemistry: Principles and applications*, Farhataziz, M.A.J. Rodgers (eds), VCH, Weinheim, 1987.
 [22] *Photochemistry and Radiation Chemistry: Complementary Methods for the Study of Electron Transfer*, J. Wishart, D. Nocera (eds), ACS, 1998, 254.
 [23] Tilquin B., *Rayonnements ionisants*, Univ. Louvain-la-Neuve (ed), 2001.
 [24] *Studies in physical and theoretical chemistry. Vol. 87- Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*, C.D. Jonah, M. Rao (eds), Elsevier, 2001.
 [25] *Charged Particle and Photon Interaction with Matter*, Y. Hatano, A. Mozumder (eds), Marcel Dekker, 2003.
 [26] *Réactions ultrarapides en solution, approches expérimentales et théoriques*, T. Gustavsson, M. Mostafavi (eds), Éditions du CNRS, 2006.
 [27] Roentgen C.W., Über eine neue Art von Strahlen, *Sitz. Ber., Würzburg Physik.-Med. Ges.*, 1895, p. 132.
 [28] Becquerel H., Sur les radiations émises par phosphorescence, *C.R. Acad. Sci.*, 1896, 122, p. 420.
 [29] Belloni J., Mostafavi M., Landmarks in radiation chemistry, *J. Chim. Phys.*, 1999, hors série, p. 11.
 [30] Nicolas C., Boutin A., Levy B., Borgis D., Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, p. 9689.
 [31] Migus A., Gauduel Y., Martin J.-L., Antonetti A., Excess electrons in liquid water: first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, p. 1559.
 [32] Huel M.A., Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Sanche L., Single, double and multiple double strand breaks induced in DNA by 3-100 eV electrons, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 4467.
 [33] Dorfman L., Jou F.-Y., *Electrons in Fluids*, J. Jortner, N.R. Kestner (eds), Springer, New York, 1973, p. 447.
 [34] Tables, The Radiation Chemistry Data Center, Notre Dame Radiation Laboratory. www.rcdc.nd.edu
 [35] La Verne J.A., Radiation chemical effects of heavy ions, *Charged Particle and Photon Interaction with Matter*, Y. Hatano, A. Mozumder (eds), Marcel Dekker, 2003, p. 403.
 [36] Gervais B., Beuve M., Olivera G.H., Galassi M.E., Rivarola R.D., Production of HO₂ and O₂⁻ by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions, *Chem. Phys. Letters*, 2005, 410, p. 330.



J. Belloni



M. Mostafavi

Jacqueline Belloni

est directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE, Université Paris-Sud¹.

Mehran Mostafavi

est professeur et dirige le Laboratoire de Chimie Physique, Centre ELYSE-CLIO¹.

Thierry Douki

est chercheur au CEA et dirige le laboratoire Lésions des acides nucléiques, CEA Grenoble².

Mélanie Spotheim-Maurizot est chargée de recherche à l'Inserm et responsable de l'équipe Radiobiologie moléculaire du Centre de Biophysique Moléculaire à Orléans³.



T. Douki



M. Spotheim-Maurizot

¹ Laboratoire de Chimie Physique, Centre ELYSE-CLIO, UMR CNRS/UPS, bât. 349, Université Paris-Sud, 91405 Orsay.

Courriels : jacqueline.belloni@lcp.u-psud.fr, mehran.mostafavi@lcp.u-psud.fr

² Laboratoire Lésions des acides nucléiques, Service de chimie inorganique et biologique UMR-E 3 CEA/UJF, CEA/DSM/ Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA Grenoble; 38054 Grenoble Cedex 9.

Courriel : thierry.douki@cea.fr

³ Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, rue Charles Sadron, 45071 Orléans Cedex 2.

Courriel : spotheim@cnrs-orleans.fr

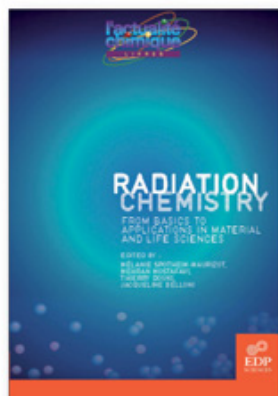


RADIATION CHEMISTRY

From basics to applications in material and life sciences



Mélanie Spotheim-Maurizot, Mehran Mostafavi, Thierry Douki et Jacqueline Belloni



Livre en anglais
 Parution prévue vers mars 2008
 ISBN : 978-2-7598-0024-7
 Prix : 59 € TTC - 330 pages environ

Ce livre fait le point sur les apports nombreux et originaux de la chimie sous rayonnement à la connaissance fondamentale du domaine très vaste de la réaction chimique et de ses applications. Ses techniques permettent en effet d'élucider les mécanismes physico-chimiques intimes en chimie inorganique, organique (y compris dans l'espace...) ou en biochimie. Cette compréhension est appliquée en outre, en science des matériaux, pour contrôler précisément des synthèses par le rayonnement, comme la radiopolymérisation, le radiogreffage, le traitement spécifique des surfaces (textiles, peintures, encres...), la synthèse de nanomatériaux complexes, la dégradation de polluants de l'environnement ou la radiorésistance de matériaux pour le nucléaire. En sciences de la vie, l'étude des effets du rayonnement sur les macromolécules du vivant (ADN, protéines, lipides) permet non seulement de comprendre les mécanismes biologiques sains ou pathogènes mais aussi d'améliorer notre santé. Notamment, des avancées majeures dans la radiothérapie anti-cancéreuse, dans la radioprotection des travailleurs du nucléaire et de la population en général, ainsi que dans le traitement des aliments ou la radiostérilisation des médicaments ont pu être obtenus grâce à ces recherches.

Abondamment illustré et rédigé en anglais par les meilleurs spécialistes internationaux qui ont fait l'effort de se rendre accessibles, cet ouvrage intéressera tant les curieux d'un domaine scientifique nouveau pour eux que les étudiants séduits par le côté original et pluridisciplinaire du domaine. À l'heure où les recherches en chimie sous rayonnement connaissent dans beaucoup de pays un développement spectaculaire, ce livre devrait attirer de nombreux nouveaux-venus dans le domaine.

www.edpsciences.org // // www.lactualitechimique.org