



La chlordécone sous forme C₁₀Cl₁₀O existe-t-elle vraiment ?

Pierre Loïc Saaïdi, Oriane Della-Negra, Briec Le Cacher De Bonneville, Delphine Muselet, Eddy Elisée, Déborah Martin, Nathalie Jarroux, Gilles Frison

► To cite this version:

Pierre Loïc Saaïdi, Oriane Della-Negra, Briec Le Cacher De Bonneville, Delphine Muselet, Eddy Elisée, et al.. La chlordécone sous forme C₁₀Cl₁₀O existe-t-elle vraiment ?. Rencontres Chlordécone 2022 - Chlordécone, Connaître pour Agir, Dec 2022, Le Gosier (Guadeloupe), France. pp.18-19. hal-04288064

HAL Id: hal-04288064

<https://hal.science/hal-04288064>

Submitted on 15 Nov 2023

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

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

La chlordécone sous forme $C_{10}Cl_{10}O$ existe-t-elle vraiment ?

Pierre-Loïc Saaïdi^{1*}, Oriane Della-Negra¹, Briec Le Cacher de Bonneville¹, Delphine Muselet¹,
Eddy Elisée¹, Déborah Martin¹, Nathalie Jarroux², Gilles Frison³

¹ UMR 8030 Génomique Métabolique, CEA, Institut de Biologie François Jacob, Genoscope, Université d'Evry Val d'Essonne, Université Paris-Saclay, Evry, France

² Université Paris-Saclay, Univ Evry, CNRS, LAMBE UMR 8587, 91025 Evry, France

³ Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, Paris, France

* plsaaïdi@genoscope.cns.fr

Mots-clés :

Chlordécone
Gem-diol
Équilibre d'hydratation
Hémiacétal

Messages-clés :

- La chlordécone sous forme cétone n'existe pas, la molécule se transforme spontanément en chlordec-gem-diol.
 - Le chlordec-gem-diol réagit spontanément avec certains alcools conduisant à des dérivés en équilibre.
 - Le chlordec-gem-diol possède un pKa de l'ordre de 9-10.
 - L'ensemble des modélisations publiées avec la forme cétone de la chlordécone sont à adapter avec le chlordec-gem-diol pour refléter une réelle pertinence.
-

La chlordécone (CLD) est généralement représentée comme une cétone perchlorée de formule brute $C_{10}H_{10}O$. Elle est donc considérée comme très hydrophobe, avec un Kow supérieur à 4 et non ionisable. Cependant, quelques articles indiquent que la CLD est en équilibre avec sa forme hydratée et quelques-uns affirment que la CLD n'existe que sous forme hydratée, c'est-à-dire avec une fonction gem-diol en lieu et place de la fonction cétone^{1,2}. Après avoir évalué les arguments scientifiques évoqués, nous avons réalisé plusieurs expériences et modélisations : analyses par résonance magnétique nucléaire et par Infra-Rouge de la CLD commerciale, étude de la solubilité de la CLD en fonction du pH et étude de l'équilibre d'hydratation de la chlordécone par des calculs de chimie quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité). Toutes les observations et les résultats des calculs confirment bien que la CLD sous forme cétone n'est pas stable et s'hydrate

spontanément même en présence de traces d'humidité. Il faut donc considérer le chlordec-gem-diol de formule $C_{10}Cl_{10}O_2H_2$ en lieu et place de la CLD. Mis à part quelques erreurs d'élucidation structurale de molécules organiques et inorganiques, une telle erreur de structure pour un pesticide produit et commercialisé dans le monde entier à l'échelle de plusieurs milliers de tonnes est, à notre connaissance, unique.

Fort de cette conclusion, nous avons effectué une analyse bibliométrique afin d'évaluer le pourcentage d'articles tenant compte de l'équilibre d'hydratation. Nous avons constaté qu'en moyenne moins de 10% des publications mentionnaient la forme gem-diol avec des disparités temporelles significatives. Nous avons cherché à savoir à quel(s) domaine(s) de recherche cela pouvait être le plus préjudiciable. En général, les protocoles de dosage utilisent les formules brutes de type $C_{10}Cl_{10}O \cdot xH_2O$ ($x = 1, 2$ ou 3) données par les fournisseurs pour les calculs

des concentrations en CLD. La plupart des travaux qui incluent la quantification de la CLD (épidémiologie, exposition, pollution) n'est donc a priori pas impactée. Par contre, à chaque fois que des modélisations ont été effectuées en s'appuyant sur la structure cétone de la CLD, nous émettons de fortes réserves sur les conclusions tirées.

Au cours de notre étude, nous avons également pu estimer l'acidité du chlordec-gem-diol, qui est comprise entre 9 et 10. Cela signifie qu'environ 1% de du chlordec-gem-diol est sous forme ionisé vers pH 7-8. Nous avons également démontré que la présence d'alcools (méthanol ou éthanol par exemple), conduisait spontanément à des formes hémiacétales. Ceci a été rationalisé par des calculs de chimie quantique. Cette réactivité particulière se rapproche de celle observée pour certains dérivés polyfluorocarbonylés.

Ces résultats nous donnent de nouvelles clés de compréhension pour expliquer certaines observations mentionnées dans la littérature scientifique (notamment l'augmentation de la solubilité de la CLD à pH basique, l'ordre d'élution en chromatographie, les effets d'ajout de solvants dans la réponse de la CLD en GC-MS, la capacité des dispositifs d'échantillonneur passifs à fixer la CLD). Les éléments rassemblés nous permettent également de formuler un certain nombre de recommandations pour la conception de nouvelles expériences.

Références bibliographiques :

1. Wilson, N. K.; Zehr, R. D., Structures of some Kepone photoproducts and related chlorinated pentacyclodecanes by carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *Journal of Organic Chemistry* 1979, 44, (8), 1278-1282
2. Bristeau, S. avec la collaboration de Amalric L., Mouvet C., (2012) – Validation de la méthode d'analyse de la chlordécone pour l'application au suivi des procédés de dépollution des sols Antillais. Rapport final. BRGM/RP-60469-FR, 64p., 25 fig., 26 tabl.