



Radicaux Libres Induits Par Radiolyse de Solutions Gelées de Thymidine-5'-monophosphate

Yves Lion & Albert Van de Vorst

To cite this article: Yves Lion & Albert Van de Vorst (1973) Radicaux Libres Induits Par Radiolyse de Solutions Gelées de Thymidine-5'-monophosphate, International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine, 23:3, 279-284, DOI: [10.1080/09553007314550301](https://doi.org/10.1080/09553007314550301)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/09553007314550301>



Published online: 03 Jul 2009.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 81



View related articles [↗](#)

CORRESPONDENCE

Radicaux libres induits par radiolyse de solutions gelées de thymidine-5'-monophosphate

YVES LION et ALBERT VAN DE VORST

Département de Physique Atomique et Moléculaire de l'Université de Liège,
Institut de Physique, Sart-Tilman par Liège 1, Belgique

(Received 11 September 1972; accepted 19 October 1972)

Plusieurs types de radicaux libres peuvent être induits par la lumière ultraviolette ou par les rayonnements ionisants dans la thymine et ses dérivés, à l'état solide (Henriksen et Snipes 1970, Hüttermann 1970, Dulcic et Herak 1971, Hartig et Dertinger 1971) ou en solution gelée (Abagyan et Butyagin 1969, Henriksen et Snipes 1970 b, Henriksen et Jones 1971, Sevilla 1971). Il s'agit du radical d'addition d'hydrogène en $C_6(TH_2\cdot)$, du radical cation (TH^+), du radical anion (TH^-) et du radical correspondant à l'abstraction d'un hydrogène du groupe méthyle ($T\cdot$). Une étude quantitative détaillée de la production des radicaux $TH_2\cdot$ en phase alcaline et en phase acide a d'ailleurs été récemment réalisée par Lenherr et Ormerod (1971).

Le but de la présente Note est de décrire l'ensemble des résultats obtenus par l'analyse des spectres de résonance paramagnétique électronique qui caractérisent des solutions acide, neutre et alcaline de thymidine-5'-monophosphate (TMP) gelées et irradiées en x à 77°K. L'accent est mis essentiellement sur les modifications de la forme des spectres observés lorsque la température varie entre 77° et 235°K.

Les solutions de TMP (CALBIOCHEM- 5×10^{-1} M) respectivement dans H_2SO_4 6 mol dm^{-3} , N_2O , D_2O et NaOH 8 mol dm^{-3} , ont été désoxygénées par barbotage d'azote pendant 15 min. Les solutions ont d'abord été gelées à

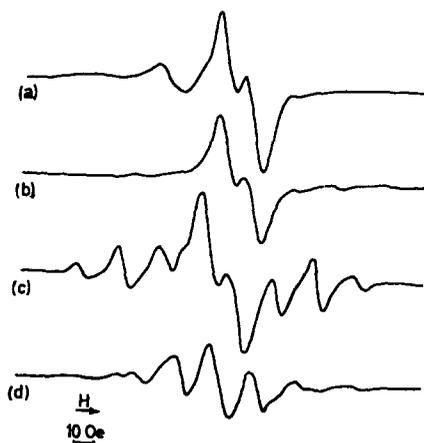


Figure 1. Spectres de r.p.e. d'une solution aqueuse dégazée de TMP irradiée à 77°K. Observations: (a) 77°K directement après irradiation; 77°K après réchauffement pendant 5 min à (b) 135°K, (c) 185°K, (d) 225°K. Dose: 250 krads.

77°K dans un tube de quartz de 2.5 mm de diamètre interne, puis transférées dans un tube de diamètre plus grand, ce qui permettait au cylindre solide ainsi réalisé de coulisser librement d'une extrémité à l'autre du tube dans lequel il était irradié. Cette précaution a été prise de manière à éviter les signaux induits dans le verre de silice par le rayonnement. Les échantillons ont été irradiés à l'aide d'un tube à rayons x (à fenêtre de beryllium 150 kV) pendant 1 heure, ce qui correspond à une dose de 250 krads. Les observations de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Varian du type E3, modulé à 100 kHz et muni d'un dispositif à température variable.

La figure 1 illustre l'évolution de la forme des spectres de solutions aqueuses gelées en fonction de la température d'observation. Le signal enregistré directement après irradiation à 77°K (figure 1 (a)) présente deux parties bien distinctes: d'une part, à bas champs, l'absorption caractéristique de radicaux OH[•] provenant de la radiolyse de l'eau et, d'autre part, un doublet central dont l'écart hyperfin est égal à 15 Oe ($\pm 0,5$) et qui est associé au radical anion T⁻ (Lenherr

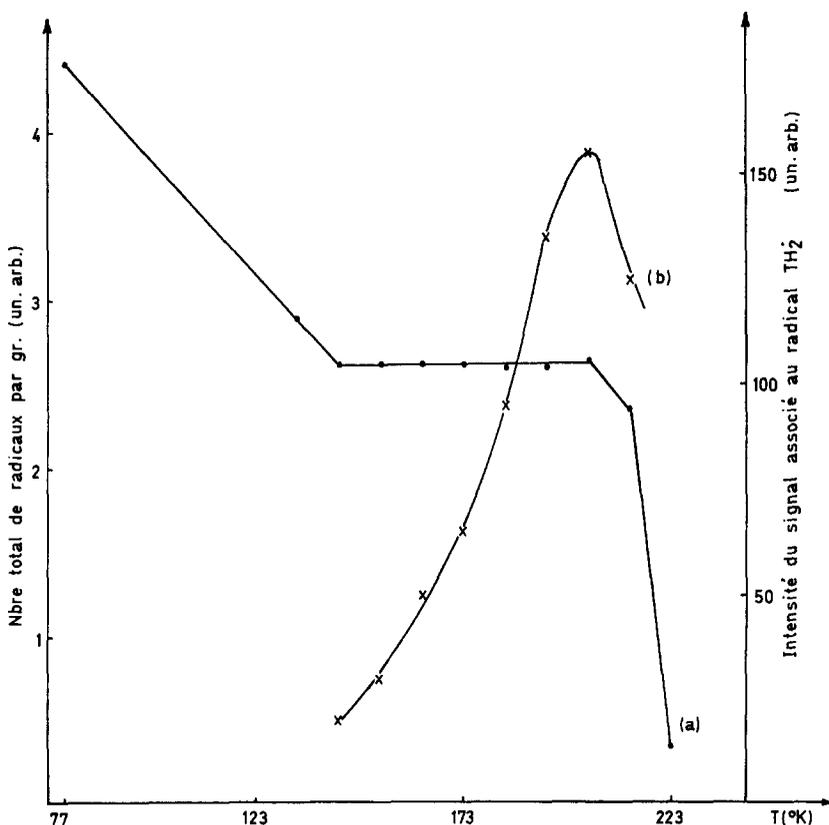


Figure 2. Evolution en fonction de la température du nombre de centres paramagnétiques induits par le rayonnement ionisant (250 krads) dans une solution aqueuse dégazée de TMP. Irradiation: 77°K. Observations: 77°K après réchauffement pendant 5 min à la température indiquée en abscisse: (a) nombre total de radicaux libres (unité arbitraire); (b) nombre de radicaux d'addition d'hydrogène TH₂• (unité arbitraire).

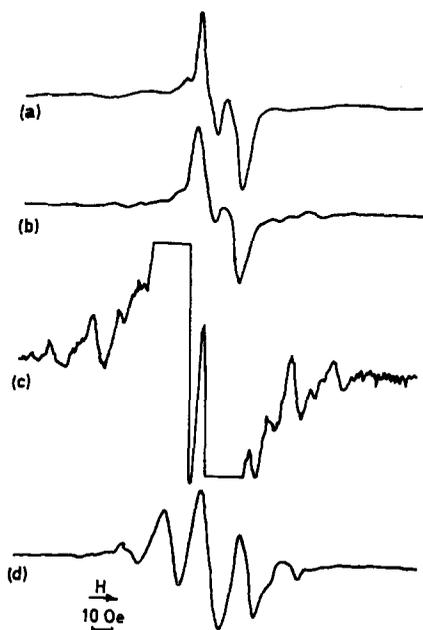


Figure 3. Spectres de r.p.e. d'une solution dégazée de TMP dans D_2O irradiée à $77^\circ K$. Observations: (a) $77^\circ K$ directement après irradiation; $77^\circ K$ après réchauffement pendant 5 min à (b) $125^\circ K$, (c) idem à (b) mais amplifié 15 fois (d) $225^\circ K$. Dose: 250 krads.

et Ormerod 1970, Lion et Van de Vorst 1971, Sevilla et Van Paemel 1972). En fonction de la température, les modifications de la forme générale du signal indiquent, sans ambiguïté, que le radical d'addition $TH_2\cdot$ est créé au détriment du radical T^- : l'analyse des résultats quantitatifs (figure 2) montre qu'au-dessus de $140^\circ K$, température à laquelle tous les radicaux issus de la radiolyse de l'eau ont certainement disparu, le nombre total de radicaux libres reste constant jusqu'à $205^\circ K$ (figure 2 (a)) alors que, dans le même domaine de température, le nombre de radicaux d'addition d'hydrogène s'accroît continuellement (figure 2 (b)). Vers $225^\circ K$ (figure 1 (d)) il ne subsiste plus essentiellement qu'un triplet 1 : 2 : 1 caractérisé par un écart hyperfin égal à 20 Oe et qui manifeste probablement la présence de radicaux d'abstraction d'hydrogène du groupe méthyle ($T\cdot$), identifiés antérieurement par Hüttermann (1970), dans un monocristal de thymine. Si l'on opère dans D_2O , les résultats mettent successivement en évidence les radicaux T^- (figure 3 (a)), $THD\cdot$ (figure 3 (b) et (c)), et, vers $225^\circ K$, $T\cdot$ (figure 3 (d)) ainsi que le confirme l'identité des signaux illustrés respectivement dans les figures 1 (d) et 3 (d).

En phase alcaline (NaOH 8 N), on observe à $77^\circ K$ (figure 4 (a)), outre le doublet caractéristique de l'anion T^- , la structure hyperfine du radical $TH_2\cdot$, laquelle augmente rapidement en intensité avec la température (figure 4 (b)). Aux environs de $185^\circ K$, il ne subsiste plus pratiquement que ce dernier type de radicaux (figure 4 (c)), lesquels sont encore observés à $195^\circ K$. Au delà de cette dernière température, les modifications de structure cristalline sont telles que les observations correspondantes ne peuvent être prises en considération.

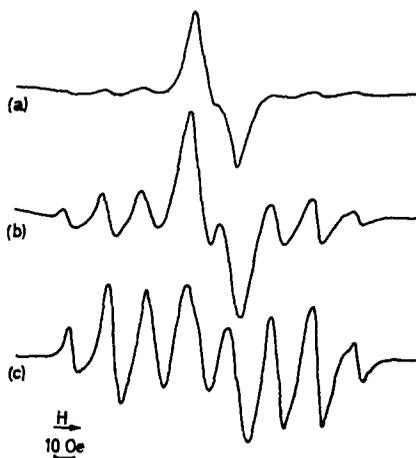


Figure 4. Spectres de r.p.e. d'une solution alcaline (NaOH 8 N) dégazée de TMP irradiée à 77°K. Observations: (a) 77°K directement après irradiation; 77°K après réchauffement pendant 5 min à (b) 135°K, (c) 185°K. Dose: 250 krads.

Les résultats obtenus en phase acide (H_2SO_4 6 M) sont en excellent accord avec ceux décrits par Lenherr et Ormerod (1971) pour des solutions acides de thymidine. A 77°K, outre le spectre bien connu de H_2SO_4 irradié en x (Livingston, Zeldes et Taylor 1955), on peut identifier, dans le signal représenté dans la figure 5 (a), le doublet associé au radical T^- et l'octet caractéristique du radical d'addition d'hydrogène en C_6 . Jusqu'à 160°K (figure 5 (c)), l'intensité de celui-ci augmente puis elle chute de 90 pour cent environ entre 160° et 170°K. Au delà de cette température, l'échantillon commence à fondre, ce qui rend toute observation impossible.

L'évolution du nombre de radicaux TH_2^{\cdot} en fonction de la température, nombre mesuré par l'intensité de la composante extrême du signal située du côté des bas champs, est illustrée dans la figure 6. Dans H_2SO_4 6 M, comme dans NaOH 8 N, on remarque d'abord un accroissement considérable du

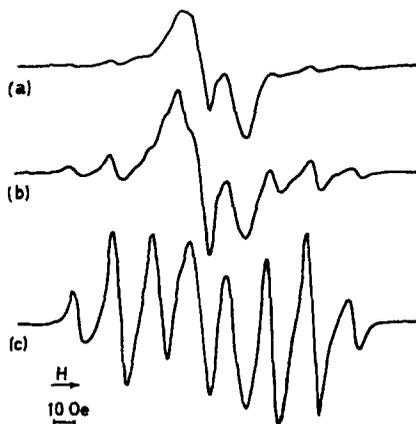


Figure 5. Spectres de r.p.e. d'une solution acide (H_2SO_4 6 M) dégazée de TMP irradiée à 77°K. Observations: (a) 77°K directement après irradiation; 77°K après réchauffement pendant 5 min à (b) 135°K, (c) 160°K.

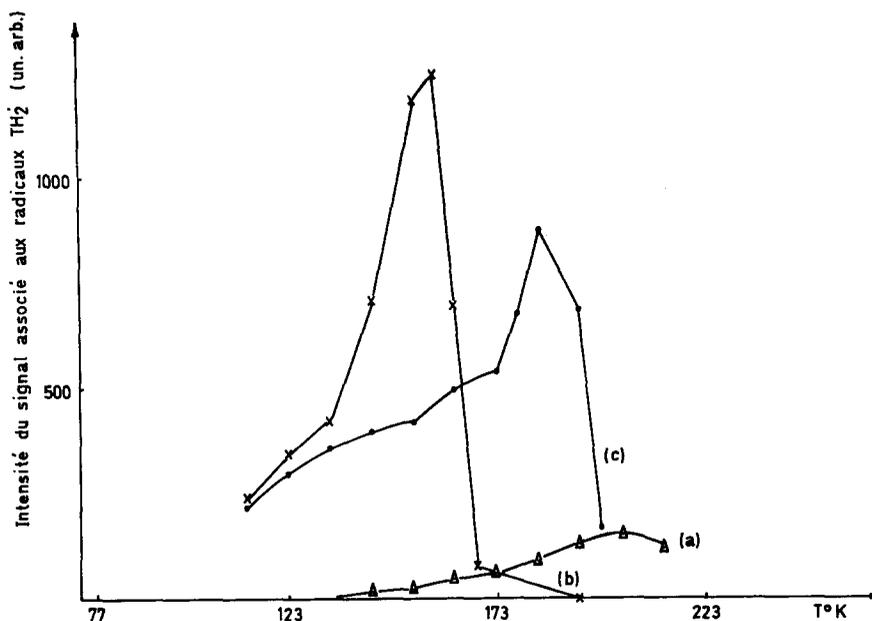


Figure 6. Evolution en fonction de la température du nombre de radicaux $\text{TH}_2\cdot$ (unité arbitraire) induits dans une solution dégazée; (a) aqueuse, (b) acide (H_2SO_4 6 M), (c) alcaline (NaOH 8 N), de TMP irradiée à 77°K (250 krad). Observations à 77°K après réchauffement pendant 5 min à la température indiquée en abscisse.

nombre de ces radicaux, lequel passe par un maximum et décroît ensuite très rapidement. En phase alcaline, le maximum en cause se situe à une température qui coïncide avec le dépiégeage des électrons piégés ($T \approx 180^\circ\text{K}$), ce qui est compatible avec le rôle inducteur joué par les électrons dans la formation des radicaux $\text{TH}_2\cdot$. Dans H_2O , comme on pouvait s'y attendre d'après la faiblesse relative du nombre d'électrons piégés par rapport à son importance dans des matrices alcalines, le nombre de radicaux d'addition est toujours le moins élevé.

En résumé, tant sur le plan quantitatif que qualitatif, les résultats actuels confirment les conclusions antérieures (Holroyd et Glass 1968, Srinivasan, Sing et Gopal-Ayengar 1969, Lenherr et Ormerod 1970, Srinivasan, Singh et Gopal-Ayengar 1970, Lenherr et Ormerod 1971, Lion et Van de Vorst 1971, Sevilla et Van Paemel 1972) sur l'étape anionique précurseur du radical d'addition d'hydrogène $\text{TH}_2\cdot$. D'autre part, ils mettent en évidence la possibilité d'observer le radical d'abstraction d'hydrogène du groupe méthyle $\text{T}\cdot$, en opérant à une température voisine de 225°K , comme cela a déjà été démontré pour la photolyse (Lion et Van de Vorst 1972) et la photosensibilisation (Van de Vorst et Lion 1972).

BIBLIOGRAPHIE

- ABAGYAN, C. V., et BUTYAGIN, P. Yu, 1969, *Biofizika*, **14**, 785.
 DULCIC, A., et HERAK, J. N., 1971, *Radiat. Res.*, **47**, 573.
 HARTIG, C., et DERTINGER, H., 1971, *Int. J. Radiat. Biol.*, **20**, 577.

- HENRIKSEN, T., et SNIPES, W., 1970 a, *Radiat. Res.*, **42**, 255; 1970 b, *Ibid.*, **41**, 439.
HENRIKSEN, T., et JONES, W. B., 1971, *Radiat. Res.*, **45**, 420.
HOLROYD, R. A., et GLASS, J. W., 1968, *Int. J. Radiat. Biol.*, **14**, 445.
HÜTTERMANN, J., 1970, *Int. J. Radiat. Biol.*, **17**, 249.
LENHERR, A. D., et ORMEROD, M. G., 1970, *Nature, Lond.*, **225**, 546; 1971, *Proc. R. Soc. A*, **325**, 87.
LION, Y., et VAN DE VORST, A., 1971, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **3**, 513; 1972, *Photochem. Photobiol.* (sous presse).
LIVINGSTON, R., ZELDES, H., et TAYLOR, E. H., 1955, *Discuss. Faraday Soc.*, **19**, 166.
SEVILLA, M. D., 1972, *J. phys. Chem.*, **75**, 626.
SEVILLA, M. D., et VAN PAEMEL, C., 1972, *Photochem. Photobiol.*, **15**, 407.
SRINIVASAN, V. T., SINGH, B. B., et GOPAL-AYENGAR, A. R., 1969, *Int. J. Radiat Biol.*, **15**, 89; 1970, *Ibid.*, **17**, 577.
VAN DE VORST, A., et LION, Y., 1972 *Biochim Biophys Acta.* (sous presse).