

冰态水溶液中 γ -引发胸腺嘧啶二聚作用机理研究II

二聚作用的动力学历程

张加山 秦国良 张文龙

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 本文研究了在冰态水溶液体系中 γ -引发胸腺嘧啶的二聚作用机理。从二聚作用的动力学历程的研究中,我们发现当胸腺嘧啶的浓度较低时,属于胸腺嘧啶的激发三重态机理,而当胸腺嘧啶浓度较高时,则由胸腺嘧啶的激发三重态和胸腺嘧啶的激发聚集态两种机理生成以环丁烷型连结的胸腺嘧啶二聚体。本文给出了一些二聚作用的动力学参数,并讨论了形成胸腺嘧啶激发态的来源。

关键词 胸腺嘧啶二聚作用;三重态;聚集态;冰冻水溶液。

引言

我们在清楚地判明了在冰态水溶液中 γ -引发胸腺嘧啶生成以环丁烷型连结的胸腺嘧啶二聚体的A型异构体^[1]的基础上,研究了水辐解产生的OH自由基的间接作用和正负离子重合的途径生成以环丁烷型连结的胸腺嘧啶二聚体的可能性后,提出了这种构型的二聚体是由胸腺嘧啶的激发态途径生成的^[2]。本文详细地研究了这种二聚体生成的动力学历程。

Fisher等人^[3~5]曾详细地研究了紫外引发嘧啶碱基的二聚作用机理。但是在冰态水溶液中 γ -引发胸腺嘧啶的二聚作用机理却未见报导。我们定量地测出了在若干条件下胸腺嘧啶二聚体形成的产额G值(每吸收100eV的能量所生成的胸腺嘧啶二聚体的分子数,分子/100eV),发现丙酮和酪氨酸等可以增加胸腺嘧啶二聚体的产额,而色氨酸则降低这种产额,同时发现该产额随胸腺嘧啶的浓度而变化,且在不同浓度的范围内遵循不同的动力学反应图式。

由Sztampf·Kulikowska等人^[6]首先提出,后来由Fisher和Johns^[3]加以发展的关于在水溶液中嘧啶碱基的紫外引发二聚作用的反应图式,经我们引伸到冰态水溶液中 γ -引发胸腺嘧啶的二聚作用以后,并以辐射化学产额G和类似的反应速率常数的术语来讨论胸腺嘧啶的 γ -引发二聚作用。我们发现Fisher和Johns的反应图式亦可应用于我们所研究的体系。

实验

在大部分的实验中所用的胸腺嘧啶均未经进一步纯化。全部溶液都用三次重蒸水配制,胸腺嘧啶的浓度范围在 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{M}$ 之间。

取一定体积的胸腺嘧啶水溶液, 加入一定量的 ^{14}C 标记的胸腺嘧啶, 未经任何处理或经高真空脱气三次(真空度约为 $1 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$), 或用纯度为99.99%的高纯氮鼓泡20分钟处理并封闭后, 用液氮或液空快速冷冻, 然后置于干冰中用 $^{60}\text{Co}\gamma$ —射线辐照到 $5 \times 10^7 \text{ rad}$ 。在研究剂量与二聚体产额的关系时, 是把胸腺嘧啶的浓度固定在 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, 而辐照至不同的剂量。辐照后的样品经色层分离和紫外逆向定位, 用NE8312型液体闪烁谱仪测放射性, 从而计算出二聚体的产额。详细的实验方法见前文^[1,2]。

结果和讨论

在我们的研究工作中^[2]已排除了水辐解产生的OH自由基是生成以环丁烷型连结的胸腺嘧啶二聚体的可能性, 并认为正负离子重合也不是生成胸腺嘧啶二聚体的主要原因。这迫使我们从另一角度来考虑二聚体生成的原因, 即从胸腺嘧啶激发态的途径来考虑胸腺嘧啶二聚体生成的机理。

一般说来, 在稀水溶液中, 电离辐射对溶质分子的直接电离和激发作用是可以忽略不计的。但在冰态水溶液中, 却必须考虑其特殊的性质^[7]。Szent-Gyorgi^[8]观察到当水溶液被冰冻时产生溶质分子分布的不均匀性, 他认为由于快速冰冻, 溶质分子将生成由一种强烈定向的水分子包围着的聚集态, 并强调结构水在冰冻水溶液中分子间络合物的生成方面是重要的。这一观点后来被Beukers等人^[9]和Beukers与Berends^[10]用于解释在冰中胸腺嘧啶的光引发二聚作用。Wang^[11]提出以环丁烷连结的胸腺嘧啶二聚体的生成是由于生长着的冰晶之间产生一种胸腺嘧啶-水微晶聚集态引起的。Hélène^[12]^[13]亦指出当一种水溶液被冰冻时, 溶质分子并不保持离散的状态, 而是生成分子聚集态, 或者在冰晶之间溶质分子从冰中被排出而形成“液坑”。在这些“液坑”中溶质分子的浓度增高而可以更大的速率进行化学反应, 即所谓“液坑效应”。因此, 在冰冻水溶液中, 无论是形成聚集态, 微晶或者“液坑”, 这都是意味着在冰冻水溶液中将存在着溶质分子的局部高浓区。因此, 射线对溶质分子的直接作用成为必须着重加以考虑的重要因素。就胸腺嘧啶的二聚作用而言, 这可能是至关重要的。

1 二聚体的生成动力学历程

图1为由Fisher和Johns^[3]发展起来的关于紫外光引发嘧啶碱二聚作用的反应图式, 它非常成功地解释了嘧啶碱基在水溶液中的光二聚作用。我们发现Fisher-Johns图式亦可成功地解释在冰态水溶液中 γ -引发胸腺嘧啶的二聚作用。按照这个图式, 胸腺嘧啶Thy在电离辐射的作用下, 被激发至单重态 ^1Thy 。这些激发态以速率常数 $k_r(\text{s}^{-1})$ 和 $k_{nr}(\text{s}^{-1})$ 经辐射和非辐射跃迁衰变为基态, 以及经体系的交叉转换转化为相对长寿命的激发三重态 ^3Thy , 其效率为 G_{isc} 。这些激发三重态在若干竞争过程中失去其能量, 其中以速率常数为 $^3k_{nr}(\text{s}^{-1})$ 的非辐射跃迁; 以双分子速率常数为 $^3k_q(\text{M}^{-1}\text{S}^{-1})$ 被猝灭剂所猝灭; 以及与基态胸腺嘧啶反应生成激发络合物 $(\cdot\text{Thy}-\text{Thy}\cdot)$, 其双分子速率常数为 $^3k_d(\text{M}^{-1}\text{S}^{-1})$, 而其中生成稳定二聚体的分数为 f_d , 大部分自猝灭而回复至基态。Fisher和Johns^[3]指出, 在嘧啶的浓度较高时, 还可以经由嘧啶激发聚集态的机理生成二聚体。如图1所示, 胸腺嘧啶聚集态被激发而生成胸腺嘧啶的激发聚集态 ThyThy^* , 它们有一部分经非辐射跃迁返回基态, 而一部分可生成二聚体。

(1) 在胸腺嘧啶浓度较低时的二聚作用 从图1可以看出, 由胸腺嘧啶的激发单重态经

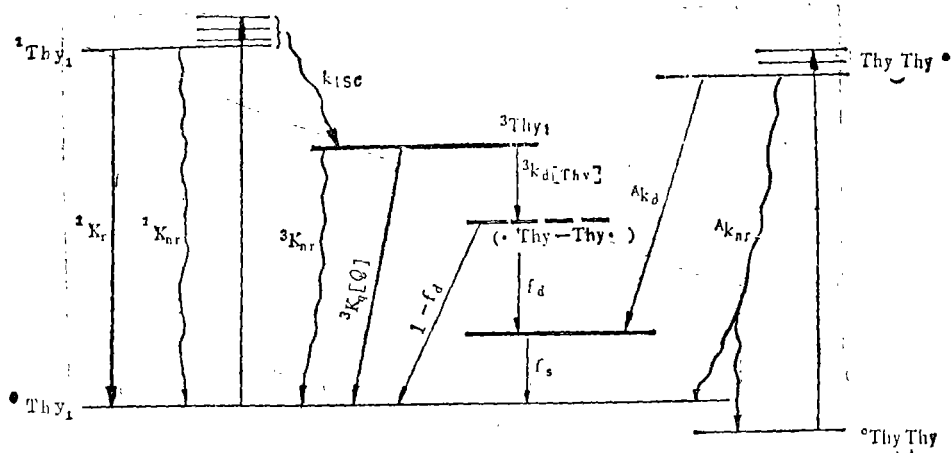


图1 胸腺嘧啶二聚作用反应动力学历程图

体系的交叉转换而生成的胸腺嘧啶激发三重态的产额 G_{isc} 中, 只有一部分生成胸腺嘧啶的激发络合物, 而其中也有一部分生成稳定的胸腺嘧啶二聚体。因此, 所生成的二聚体的分数 f 为:

$$f = {}^3k_d[\text{Thy}]f_d / ({}^3k_d[\text{Thy}] + {}^3k_{nr} + {}^3k_q[\text{Q}])$$

式中的 $[\text{Thy}]$ 和 $[\text{Q}]$ 分别为胸腺嘧啶和猝灭剂的浓度(M)。

所以由三重态的途径生成的二聚体产额 ${}^3G_d$ 为:

$${}^3G_d = G_{isc}f_d \frac{{}^3k_d[\text{Thy}]}{{}^3k_d[\text{Thy}] + {}^3k_{nr} + {}^3k_q[\text{Q}]} \quad (1)$$

但如图1所示, 所生成的二聚体在电离辐射的作用之下, 有一部分要解聚而回复为基态的胸腺嘧啶单体。设其解聚分数为 f_s , 相应的二聚体产额为 ${}^3G_{d_1}$ 。因此, 方程(1)变为:

$${}^3G_{d_1} = G_{isc}f_d(1 - f_s) \frac{{}^3k_d[\text{Thy}]}{{}^3k_d[\text{Thy}] + {}^3k_{nr} + {}^3k_q[\text{Q}]} \quad (2)$$

当不存在猝灭剂时, 方程(2)可改写为:

$$[{}^3G_{d_1}]^{-1} = [G_{isc}f_d(1 - f_s)]^{-1}(1 + {}^3k_{nr}/{}^3k_d[\text{Thy}]) \quad (3)$$

把实验测得的二聚体产额的倒数 $[{}^3G_{d_1}]^{-1}$ 对胸腺嘧啶浓度的倒数 $[\text{Thy}]^{-1}$ 作图应为一直线。现把我们在胸腺嘧啶的浓度为 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 范围内的脱气冰冻水溶液体系中在剂量为 $5 \times 10^7 \text{rad}$ 时所得到的结果按方程(3)作图, 见图2。

该图说明在我们的体系中, 胸腺嘧啶的二聚作用很好地服从激发三重态的机理。从图2直线外推得截距 $[G_{isc} \cdot f_d(1 - f_s)]^{-1}$ 等于 688 ± 58 ; 从该直线的斜率得 $[G_{isc}f_d(1 - f_s)]^{-1} \cdot {}^3k_{nr}/{}^3k_d$ 等于 0.8 ± 0.04 。

(2) 在浓度较高的冰态水溶液中的二聚作用 Fisher 和 Johns^[3] 在研究水溶液中紫外光引发嘧啶碱基的二聚作用时发现, 在嘧啶的浓度较高时, 发生了外加的二聚作用。他们根据 TS'O^[14] 和 Solie 与 Schellman^[15] 所指出的在高浓的嘌呤、嘧啶及其核苷酸的水溶液中存在着基态分子的聚集态或堆积缔合对, 而把这种外加的二聚作用归之于聚集态机理。因为紧密结合在一起的胸腺嘧啶分子对的激发作用在单重态的寿命期内就能够发生二聚作用。我们的

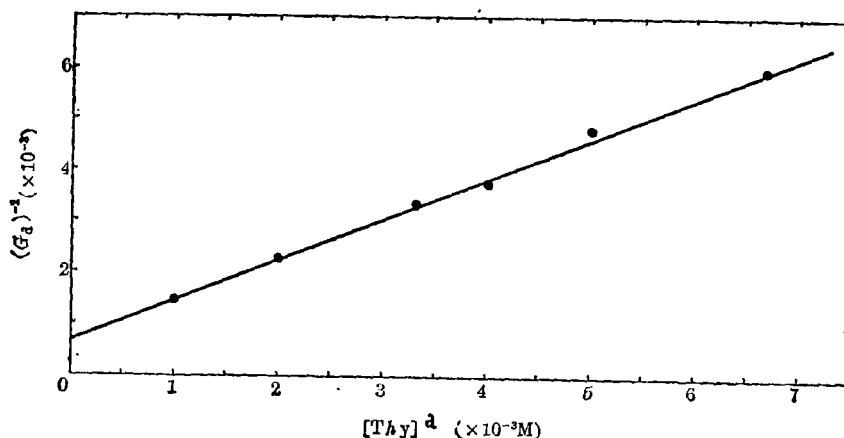


图2 胸腺嘧啶浓度倒数对二聚体产额倒数的关系

实验结果也发现当胸腺嘧啶的浓度大于 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 时, 二聚体的产额显著增高。这种现象同样可以用图 1 所示的激发三重态和激发聚集态的反应图式来处理。

根据 Johns 和 Fisher^[8]的工作, 从聚集态生成二聚体的产额 ^4G_d 是与从单体形成聚集态的平衡常数 K ($\text{Thy} + \text{Thy} \xrightarrow{K} \text{ThyThy}$)、聚集态中胸腺嘧啶的浓度和生成激发聚集态的产额 $^4G_d^*$ 以及生成二聚体的激发聚集态的分数 $f_d (= ^4k_d / ^4k_d + ^4k_{nr})$ 等参数有关, 它们服从如下的动力学关系式:

$$^4G_d = 2K^4G^*f_d[\text{Thy}]$$

令 $^4G^*f_d = ^4G$, 则从聚集态生成二聚体的产额为:

$$^4G_d = 2K^4G[\text{Thy}]$$

把在此体系中的二聚体的解聚因素考虑在内, 此时令二聚体解聚的分数为 f_s , 则在胸腺嘧啶的浓度较高时, 由胸腺嘧啶的激发三重态和激发聚集态这两种机理生成二聚体的总产额 G_d 为:

$$G_d = (1 - f_s)(^3G_d + 2K^4G[\text{Thy}]) \quad (4)$$

把在脱气的冰冻水溶液中所获得的二聚体的产额按方程(4)以 G_d 对 $[\text{Thy}]$ 作图为一一直线图(3a)。从该直线的截距得 $^3G_d(1 - f_s) = (7.9 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ 分子/100eV, 而其斜率 $2K^4G(1 - f_s) = 0.42 \pm 0.01$ 。有趣的是, 我们发现在空气饱和的冰冻水溶液中, 胸腺嘧啶的二聚作用亦遵循方程(4)的动力学行为(见图 3b), 只是截距和斜率不同而已, 它们分别为 $(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ 分子/100eV 和 0.31 ± 0.01 。这说明氧的存在一方面可以猝灭胸腺嘧啶的激发三重态, 另一方面会影响 K 值或 ^4G 值。

Morrison 和 Kleopfer^[16]指出, 生成瞬时环境的分子均能显著地影响激发单重态和三重态的寿命以及体系交叉转换效率, 而聚集态的生成通常可被加入的盐或有机溶剂所抑制^[17~19], 即增加聚集态的分散性。溶解气体以及我们在前面讨论的添加剂可能有类似的作用。如果溶解空气的存在是由于它影响 K 值而引起二聚体产额的下降, 则可预期, 用氮气饱和时, 则二聚体产额与胸腺嘧啶浓度的关系应服从方程(5):

$$G_d = 7.9 \times 10^{-4} + 0.31[\text{Thy}] \quad (5)$$

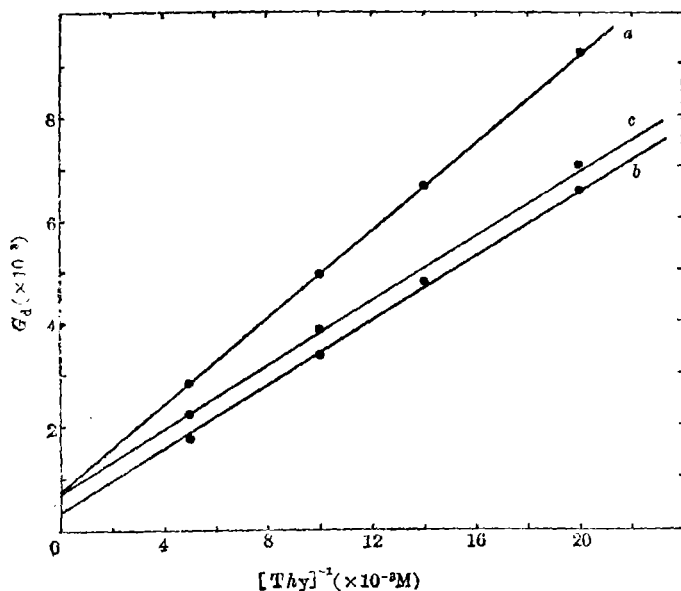


图3 二聚体的产额(G_d)对胸腺嘧啶浓度 $[Thy]$ 关系
a 为脱气; b 为空气饱和; c 为氮气饱和

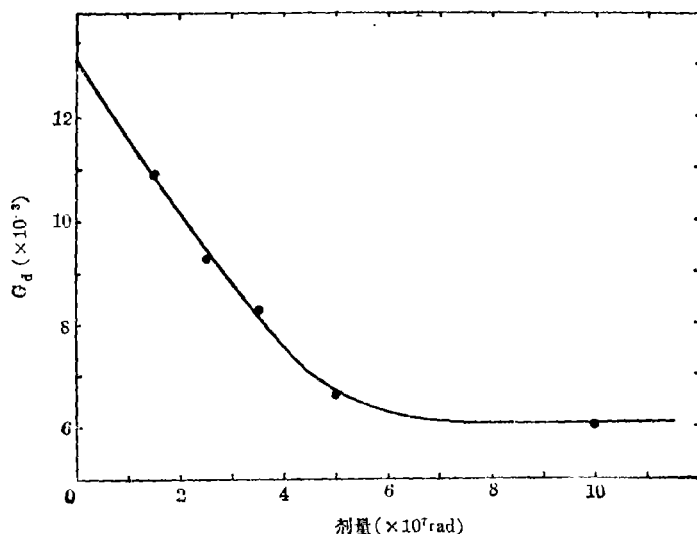


图4 二聚体的 G 值与剂量关系

偏离。在我们的体系中,只是这种偏离较大一些而已。这说明,在处理二聚作用的动力学历程时,应包括二聚体的解聚,而且这种解聚作用是与二聚体的浓度有关。

Santue等^[21]和Grossweiner等^[22]指出,在中性水溶液中,二聚体被电离辐射劈裂为母体分子。我们认为,在冰态水溶液中,当吸收一定剂量后,生成浓度较高的二聚体时,应考虑二聚体的解聚作用。现把在空气饱和的 $2 \times 10^{-2} M$ 胸腺嘧啶冰冻水溶液中所测出的二聚体产额随剂量的变化示于图4。它表明,二聚体的产额随剂量的增加而下降,当剂量达一定值后,

实验证明我们的这种推测是正确的。如图3c所示,实验点均落在方程(5)关系的理论曲线上。我们进一步预测,在 N_2O 饱和的冰冻水溶液体系中, $G_d \sim [Thy]$ 图也应服从方程(5)。在剂量为 $5 \times 10^7 rad$ 时,于 $2 \times 10^{-2} M$ 胸腺嘧啶的 N_2O 饱和的体系中,从方程(5)计算出的二聚体的产额为 6.99×10^{-3} 分子/100eV它与Cadet^[20]测出的 6.8×10^{-3} 分子/100eV值相当一致。

(3) 二聚体的最大产额

Fisher和Johns^[3]发现在胸腺嘧啶的浓度 $>1 mM$ 时,几乎所有的三重态均为基态分子所猝灭,即从胸腺嘧啶激发三重态生成二聚体的最大产额 ^3G_d 为 G_{Iscfd} 。因此,在相同的剂量时($5 \times 10^7 rad$),方程(4)中的 $(1-f_{s,})^3G_d$ 应等于方程(3)中的 $(1-f_{s,})G_{Iscfd}$ 。但我们的实验结果发现两者并不相等。这说明 $f_{s,} \neq f_{s,}$ 。这点似乎与光二聚作用不一致。但仔细考察Fisher和Johns^[3]的实验结果,在 $2^\circ C$ 时,二聚体的量子产额对胸腺嘧啶的浓度作图所得的截距,与他们从三重态的二聚作用所计算出的理论曲线并不交于一点,而是有一定的

二聚体的产额趋于某一恒定值。这与Myrers^[22]等的报导相一致。曾有报导说,在冰冻水溶液中,二聚体在解聚过程中重新生成的碱基,是处于某种有利于再生成二聚体的位置^[21]。因此,在剂量达某一定值,即生成的二聚体达一定浓度后,二聚体的生成和解聚处于动态平衡。换言之,二聚体的解聚分数 f_s 随剂量的下降而减小。当剂量趋于零时,从图4外推,可得到在空气饱和的 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 胸腺嘧啶的冰冻水溶液体系中二聚体的最大产额 G_{dmax} 为 1.31×10^{-2} 分子/100eV。从而可得到在剂量为 $5 \times 10^7 \text{rad}$ 时, f_s 等于0.50。因此,我们可得出三重态机理生成二聚体的最大产额 ${}^3G_{\text{dmax}}$ 和由三重态及聚集态两种机理生成二聚体的最大产额 G_{dmax} 。现把我们所得的一些二聚作用的参数列于表1中。从该表可以看出,在氮饱和体系和脱气体系中, ${}^3G_{\text{dmax}}$ 与Fisher及Johns^[3]从胸腺嘧啶的光引发二聚生成的A型二聚体的相应值惊人地相一致。这说明在冰态水溶液中胸腺嘧啶的二聚作用动力学行为跟它在水溶液中的光引发二聚作用相似。已知聚集态的生成可以增加体系的交叉效率^[25,26],这意味着冰晶结构增加了激发态的自猝灭效率。从图2直线的斜率得: ${}^3k_{nr}/{}^3k_d = 1.2 \times 10^{-3}$,它远高于Fisher和Johns^[3]的相应值。这可能反映着冰态水溶液中非辐射跃迁速率的增加。

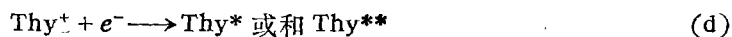
表1 在 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 胸腺嘧啶冰态水溶液中 γ -引发二聚作用的参数(干冰温度辐照,剂量为 $5 \times 10^7 \text{rad}$)

二聚作用参数	体 系		
	空气饱和体系	氮饱和体系	脱气体系
K^4G	0.31 ± 0.01	0.31	0.42 ± 0.01
${}^3G_{\text{dmax}}$ (分子/100eV)	7.6×10^{-4}	1.58×10^{-3}	1.58×10^{-3}
G_{dmax} (分子/100eV)	1.32×10^{-2}	1.40×10^{-2}	1.84×10^{-2}
f_s	0.50	0.50	$0.50(0.082^*)$
${}^3k_{nr}/{}^3k_d$			$(1.2 \pm 0.12) \times 10^{-3}$

* 该值为在胸腺嘧啶的浓度 $\leq 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 体系中二聚体的解聚分数。

2. 关于激发态的来源

一般说来,生成胸腺嘧啶二聚体的激发态有四种可能的途径:a. 由电离辐射直接激发作用;b. 由电离辐射转化为Cerenkov紫外光而引起胸腺嘧啶的激发作用;c. 激发水分子把其激发能转移给胸腺嘧啶分子;d. 由胸腺嘧啶的正负离子的重合或胸腺嘧啶正离子俘获一个电子而产生激发态或超激发态。



如我们已经指出的那样^[2],由途径d产生的激发态生成胸腺嘧啶二聚体的可能性似乎不大。从胸腺嘧啶的激发势小于水的激发势以及Singh等^[27]的研究结果来看,途径c是可能发生的,特别在冰态水溶液中所形成的溶质分子的高浓区范围内,这种反应的可能性更大。Singh等^[27]在研究水辐解中水合电子的生成机理时,应用水杨酸根阴离子作为电子的清除剂,

发现电子加合物(Sal_{aq}^-)的产额要比水合电子的产额大得多。他们把这些外加的产额归之于三种可能的机理,其中之一为激发水分子首先把其能量转移给 Sal_{aq} 形成 Sal_{aq}^* , 尔后电离产生水合电子:



但是在冰态水溶液中,由于冰晶这种固态结构利于激发能的消散,所以在胸腺嘧啶这一体系中,实际上能否发生这种转移,目前尚缺乏证据。然而,我们却不能排除发生类似于反应 d' 这种可能性。

Moss 和 Smith^[28] 以及 Michael 等^[29] 指出,细菌的 γ -辐照导致产生光可逆的损伤。这被引为胸腺嘧啶二聚体生成的证据。这些作者认为,其反应机理包括由高能电子产生的Cerenkov紫外光的激发作用。Fisher 曾提议在我们的体系中加入强吸收 Cerenkov紫外光的物质或许可检验这种假设。这是一个很有意义的想法,我们打算今后加以研究。上述这些作者认为,除主要由Cerenkov紫外光的激发作用外,还可能存在着第二种机理,即电离辐射的直接激发作用^[30]。从我们的工作来看,生成以环丁烷型连接的胸腺嘧啶二聚体激发态的主要来源是途径 a 和 b。

结 论

根据胸腺嘧啶二聚作用动力学的研究,可以得出如下结论:以环丁烷型连接的胸腺嘧啶二聚体是由胸腺嘧啶激发三重态的途径生成的,在胸腺嘧啶的浓度 $\leq 1\text{mM}$ 时,是由胸腺嘧啶激发三重态的机理生成的,而在胸腺嘧啶的浓度 $\geq 1\text{mM}$ 时,是由胸腺嘧啶激发三重态和胸腺嘧啶激发聚集态两种机理生成的。这些机理与胸腺嘧啶在水溶液中的紫外引发二聚作用的情况相似。但在我们的体系中, $^3k_{nr}/^3k_d$ 的比率要比在光引发二聚作用中的相应值大得多。这说明冰晶结构有利于激发能的非反应性消散。

在空气饱和体系、氮气饱和体系以及在脱气体系的冰态水溶液中,胸腺嘧啶的二聚作用服从类似的反应动力学图式,只是它们的产额不同而已。这是由于在溶解气体存在时,会影响胸腺嘧啶聚集态的平衡常数 K ,而氧的存在不但会影响 K 值,而且会猝灭胸腺嘧啶三重态,从而降低二聚体的产额。

胸腺嘧啶二聚体形成至一定量后,便会在电离辐射的作用下,发生解聚作用。这种解聚作用随二聚体浓度的增加而增加,至一定程度后,二聚体的形成和解聚便达到动态平衡。

参 考 文 献

- [1] Zhang Jia-san, Qien Guo-liang and Zhang Wen-long, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 207 (1981).
- [2] 秦国良, 张文龙, 张加山, 辐射研究与辐射工艺学报, (付印中).
- [3] G. J. Fisher and H. E. Johns, *Photochem. Photobiol.*, 11, 429 (1970).
- [4] G. J. Fisher and H. E. Johns, in S. Y. Wang ed., *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Vol. I, pp.226-259, Academic Press, New York, (1976).
- [5] H. E. Johns, G. J. Fisher and D. W. Whillans, in G. E. Adams, E. M. Fielden and B. D. Michael ed., *Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology*, The Int. Institute of Physics and John Wiley and Sons, pp.215-234, (1975).

- [6] E. Sztumpf-Kulikawska, D. Shugar and J. W. Boag, *Photochem. Photobiol.*, **6**, 41 (1967).
- [7] T. Moutenay-Garestier, M. Charlier and C. Hélène, in S. Y. Wang ed., *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Vol. I, pp.382-418, Academic Press, New York, 1976.
- [8] A. Szent-Gyorgi, *Bioenergetics*, p.215, Academic Press, New York, 1957.
- [9] R. Beukers, J. Yestra and W. Berends, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **77**, 329 (1958).
- [10] R. Beukers and W. Berends, *Biochem. Biophys. Acta.*, **49**, 181 (1961).
- [11] S. Y. Wang, *Nature (London)*, **190**, 690 (1961).
- [12] C. Hélène, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **22**, 237 (1966).
- [13] C. Hélène, in J. B. Birks ed., "Excited States of Biological Molecules", pp.151-168, John Wiley Sons, 1976.
- [14] P. O. P. Tso, in G. D. Fasmon and S. N. Timasheff ed. "The Biological Macromolecules", p.49 Dekker New York, 1970.
- [15] T. N. Solie and J. A. Schellman, *J. Mol. Biol.*, **33**, 61 (1968).
- [16] H. Morrison and R. Kleopfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5037 (1958).
- [17] C. Hélène, R. Santus and M. Ptale, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **262c**, 1349 (1966).
- [18] W. Kleinwachter, *Coll. Czech. Comm.*, **37**, 1622 (1972).
- [19] T. Montenay-Garestier, *J. Chim. Phys.*, **70**, 1379 (1973).
- [20] J. Cadet, *Tetrahedron, Letters.*, **74**, 4275 (1976).
- [21] R. Santus, C. Hélène, J. Ovađia and L. I. Grossweiner, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 65 (1972).
- [22] L. I. Grossweiner, A. G. Kepka, and J. A. Vigil, *Int. J. Radiat. Biol.*, **25**, 521 (1974).
- [23] L. S. Myers, Jr. W. T. Tsukamoto and D. E. Holmes, *Radiat. Res.*, **25**, 222 (1965).
- [24] J. Eisinger and A. A. Lamola, *Mol. Photochem.*, **1**, 209 (1969).
- [25] A. A. Lamola, M. Guerom, T. Yamane, J. Eisinger and R. G. Shulman, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2210 (1976).
- [26] E. G. Merae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **28**, 721 (1958).
- [27] A. Singh, W. J. Chase and J. W. Hunt, *Faraday Discussion Chem. Soc.*, **63**, 28 (1977).
- [28] S. H. Moss and K. C. Smith, *Int. J. Radiat. Biol.*, **38**, 323 (1980).
- [29] B. D. Michael, H. A. Harrop and K. D. Held, *Int. J. Radiat. Biol.*, **39**, 577 (1981).
- [30] G. J. Smith, *Radiat. Res.*, **68**, 163 (1976).

(1982年12月22日收到)

The Study of Mechanism for the Dimerization of Thymine in Frozen Aqueous Solutions Induced by γ -Rays II. The Dynamic Mechanism for the Dimerization

Zhang Jiashan Qin Guoliang Zhang Wenlong

(Institute of Nuclear Research, Academi Sinica, P. O. Box, 8204, Shanghai, china)

ABSTRACT

The mechanism of the dimerization of thymine in frozen aqueous solutions induced by γ -rays was described. During the study of dynamic mechanism of the dimerization, it was found that the thymine dimer linked by a cyclobutyl ring is formed by way of excited triplet state mechanism at lower concentration of thymine but by way of mechanisms of excited triplet state and excited aggregating state at higher concentration of thymine. These mechanisms agree with following dynamic equations respectively:

$$^3G_{d1} = G_{ISC} f_d (1 - f_{s1}) \frac{{}^3k_d[\text{Thy}]}{{}^3k_d[\text{Thy}] + {}^3k_{nr} + {}^3k_q[\text{Q}]}$$

$$G_{d1} = (1 - f_{s1}) ({}^3G_d + 2K^A G[\text{Thy}])$$

In this paper, some dynamic parameters are given and the sources to form excited state of thymine are discussed.

KEYWORDS

Dimerization of thymine; Triplet state; Aggregate state; Frozen aqueous solution.