

## ЛИТЕРАТУРА

1. Slet, V., Arro, I., Lumiste, T. <sup>1</sup>H-NMR and IR study of the conformations of N-acetyl- $\alpha$ -amino acid esters in solution. — In: Abstracts XXth Congress AMPERE. Tallinn, 1978, D 4416.
2. Слет В. А. Влияние боковой цепи аминокислоты на конформацию основной цепи у сложных эфиров N-ацетил- $\alpha$ -аминокислот (в печати).
3. IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature. Abbreviations and symbols for the description of the conformation of polypeptide chains. — Biochem. J., 1971, v. 121, N 4, p. 577—585.
4. Tanaka, S., Scheraga, H. A. Statistical mechanical treatment of protein conformation. 5. A multistate model for specific sequence copolymers of amino acids. — Macromolecules, 1977, v. 10, N 1, p. 9—20.
5. Chou, P., Fasman, G. D. Conformational parameters for amino acids in helical,  $\beta$ -sheet, and random coil regions calculated from proteins. — Biochemistry, 1974, v. 13, N 2, p. 211—222.

Институт термофизики и электрофизики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
10/1 1979

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÕIDE  
KEEMIA. 1979, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28  
ХИМИЯ. 1979, № 2

УДК 547.686 : 542.943.5 : 541.141.8

Helvi UIBOPUU, Lia PAALME, J. PAHAPILL,  
M. GUBERGRITS, Odette PERIN-ROUSSEL,  
Martine CROISY-DELCEY, P. JACQUIGNON

### FLUORANTEENI BENZO- JA NAFTODERIVAATIDE INITSIEERITUD OKSÜDEERIMISEST

Хельви УИБОПУУ, Ли ПААЛЬМЕ, Ю. ПАХАПИЛЛЬ, М. ГУБЕРГРИЦ, Одетт ПЕРЭН-РУССЕЛЬ,  
Мартин КРУАЗИ-ДЕЛЬСЕЙ, П. ЖАКИНЬОН. ОБ ИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ  
БЕНЗО- И НАФТОПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРАНТЕНА

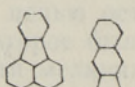
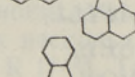
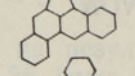
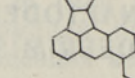
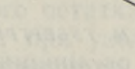
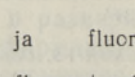
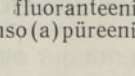
Helvi UIBOPUU, Lia PAALME, J. PAHAPILL, M. GUBERGRITS, Odette PERIN-ROUSSEL, Martine  
CROISY-DELCEY, P. JACQUIGNON. ABOUT THE INITIATED OXIDATION OF BENZO-  
AND NAPHTHOFUORANTHENES

Varem on uuritud mõningate polütsükliiliste areenide lagundamist ultra-  
violett- ja  $\gamma$ -kiirguse toimel ja proovitud saadud formaalkineetika andmeid  
vastavusse viia mõnede kvantkeemia näitajatega [1-4]. Fluoranteenid on  
valitud uuringute objektiks põhjusel, et paljud neist on kantserogeensed  
(näit. dibenso(a,e)fluoranteen) ja esinevad kütuste töötlemisproduktides.  
Seega oleks nende lagundamise võimaluste ja seaduspärasuste uurimine  
otsene jätk varasematele töödele kantserogeensete ühendite valdkonnas.

Enamik uuritud fluoranteene (ühendid II—VII; vt. tab.) on sünteesi-  
tud Prantsusmaa Teaduslike Uurimistööde Rahvusliku Keskuse Loodus-



like Ühendite Keemia Instituudi orgaanilise sünteesi laboratooriumis Gif-sur-Yvette'is. Fotoinitsieeritud oksüdatsiooni katsed on tehtud hapniku-keskkonnas temperatuuril  $25 \pm 1$  °C, radiolüüsikatsed õhuhapniku manulusel. Täpsemini on katsetehnikat kirjeldatud töödes [1 ja 3]. Lahustitena kasutati fotolüüsil benseeni, radiolüüsil benseeni (I) ja *n*-oktaani (II—VII), lähtelahuste kontsentratsioon oli  $2 \cdot 10^{-4}$  mooli/l. Kõrgsurve-elavhõbelambi SVD-120 A intensiivsus oli  $\sim 10^{16}$  kvant/ml·sek,  $^{60}\text{Co}$  allika võimsus  $\sim 470$  rad/sek. Tabelis on esitatud fluoranteenide II—VII esimese singletse ergastusoleku energiatega  $E_{S_1}$  väärtused, mis on määratud meetodika [5] kohaselt, ja suhtelised kiiruskonstandid  $k/k_0$ , kus  $k$  on fluoranteenide lagunemise kiiruskonstant (lähteaine kontsentratsiooni vähenemise järgi määratud näiline nulljärku reaktsioon) ja  $k_0$  samadel tingimustel saadud benso(a)püreeni (B(a)P) lagunemise kiiruskonstant. Edaspidistes vastandamistes on kasutatud väärtusi  $k/k_0$ , et vältida kiirguste intensiivsuse muutumise mõju  $k$  väärtusele eri aegadel tehtud katsetes. Lähteaine kontsentratsiooni vähenemine katse kestel fikseeriti spektrofotomeetri UV-VIS Specord abil, kusjuures lähteaine eraldati produktidest õhukese kihi kromatograafia abil.

Jrk. nr.	Ühendi nimetus ja struktuurivalem	$E_{S_1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$k/k_0$		$I_1 = k_1/k$	$I_2 = k_2/k_0$
			UV	$\gamma$		
I	fluoranteen 	24520	0,17	0,29	1,0	0,98
II	benso(k)fluoranteen 	24780	0,20	0,34	—	—
III	benso(b)fluoranteen 	—	0,18	0,34	—	—
IV	dibenso(a,e)fluoranteen 	21600	0,57	0,75	0,70	0,62
V	nafto(1,2-a)fluoranteen 	21470	0,54	0,81	0,39	0,57
VI	nafto(2,1-a)fluoranteen 	21872	0,59	0,76	0,35	0,85
VII	nafto(2,3-b)fluoranteen 	24162	0,59	0,47	0,73	0,44

$I_1, I_2$  — benso(a)püreeni ja fluoranteenide vastastikune mõju fotoinitsieeritud protsessis

$k_2$  — benso(a)püreeni fluoranteeni manulusel oksüdeerimise kiiruskonstant

$k_1$  — fluoranteeni benso(a)püreeni manulusel oksüdeerimise kiiruskonstant

Uuritud ühenditest laguneb fluoranteen ise mõlemas initsieeritud protsessis kõige aeglasemalt. Ühe benseenituumaga sisestamine molekuli (II, III) ei suurenda oluliselt fluoranteeni reaktsioonivõimet. Tunduvalt kiiremini lagunevad dibenso- ja naftofluoranteenid. Fotoinitsieerimise korral on kõik ühendite IV—VII kiiruskonstandid ligilähedaste väärtustega ning  $E_{S_1}$  ja  $k/k_0$  vastandamisel langeb korrelatsioonist välja nafto(2,3-b)fluoranteen (VII) kui ülemäära kiirelt lagunev. Ülejäänute jaoks on vähimruutude meetodil arvatud järgmine võrrand:

$$\lg k/k_0 = -0,1590 \cdot 10^{-3} E_{S_1} + 3,1918$$

$$r = -0,9796$$



Radiolüüsi  $k/k_0$  vastandamisel  $E_{S_i}$  väärtustega ei kaldu ühend VII üldisest sõltuvusest kõrvale ja kõigi fluoranteenide (v. a. III, millel puudub  $E_{S_i}$  väärtus) korrelatsioonivõrrand oleks järgmine:

$$\lg k/k_0 = -0,1202 \cdot 10^{-3} E_{S_i} + 2,4941$$

$$r = -0,9612$$

Uuritud fluoranteenide reaktsioonivõime UV- ja  $\gamma$ -kiirgusega initsieeritud oksüdatsioonireaktsioonides on madalam kui ligilähedaselt samade  $E_{S_i}$  väärtustega dibensopüreenidel [6].

Käesolevas töös uuriti veel fluoranteenide (v. a. II ja III) mõju B(a)P fotoinitsieeritud oksüdatsioonile. Katsed tehti fluoranteeni ja B(a)P ekvimolaarsete lahustega (samuti  $2 \cdot 10^{-4}$  mooli/l; vt. tab.). Ükskõik millise fluoranteeni lisamine aeglustab B(a)P oksüdatsiooni ja samaaegselt B(a)P inhibeerib lisatud fluoranteeni lagunemist (v. a. I, mille lisamine samuti kõige vähem mõjutab B(a)P degradatsiooni kineetikat). Saadud andmete põhjal ei saa veel selgitada kvantitatiivset seost fluoranteenide reaktsioonivõime ja inhibeerimise efekti vahel, nagu seda on õnnestunud teostada mõnede teiste polütsükliiliste areenide puhul [7].

#### KIRJANDUS

1. Paalme, L., Tuulmets, A., Kirso, U., Gubergrits, M. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons in light-initiated degradation. — *Organic Reactivity*, 1974, v. 11, N 2 (40), p. 315—324 (English Edition).
2. Уйбориц, Н., Туулмets, А., Паалме, Л., Губергриц, М. Kinetics of  $\gamma$ -radiation initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. — *Organic Reactivity*, 1975, v. 12, N 2 (44), p. 403—408 (English Edition).
3. Уйбориц Х. М., Губергриц М. Я., Раявее Э. Л. Окислительный гамма-радиолиз 3,4-бензпирена в жидкой фазе. — *Изв. АН Латв. ССР*, 1973, № 3 (308), с. 116—118.
4. Paalme, L., Perin-Roussel, O., Gubergrits, M., Jacquignon, P. Relation entre structure et réactivité du benzo(a)pyrène et de quelques-uns de ses dérivés méthylés. — *J. de Chim. Phys.*, 1977, t. 74, N 4, p. 496—498.
5. Пахапиль Ю. А. Квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения некоторых метилпроизводных 3,4-бензпирена. — *Ж. прикл. спектроскопии*, 1973, т. 18, вып. 2, с. 237—241.
6. Паальме Л. П., Уйбориц Х. М., Пахапиль Ю. А., Губергриц М. Я., Жакинзон П. С., Бахна Л. Реакционная способность и молекулярная структура бензпроизводных пирена. — В кн.: *Окисление канцерогенных полициклических углеводородов производных бенз(а)пирена*. Таллин, 1978, с. 50—56.
7. Паальме Л. П., Кирсо У. Э., Кару Т. И., Губергриц М. Я. Физико-химическая модель для оценки превращений и канцерогенной активности полициклических углеводородов. — *Вопр. онкологии*, 1975, т. 21, № 10, с. 56—62.