

И. ШЕВЧУК

СООКИСЛЕНИЕ БЕНЗ(а)ПИРЕНА
И ЕГО 6- И 7-ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ

I. SEVTSUK. BENZO(a)PYRENE JA TEMA 6- JA 7-HÜDROKSÜDERIVAATIDE KOOSOKSÜDEERIMINE

I. SHEVCHUK. COOXIDATION OF BENZO(a)PYRENE AND ITS 6- AND 7-HYDROXY-DERIVATIVES

(Представил М. Губергриц)

Значительная часть процессов окисления бенз(а)пирена (БП) проходит стадии гидроксирования этого арена, т. е. образования его гидроксипроизводных [1, 2].

Целью настоящего исследования является изучение взаимного влияния БП и его 6-гидрокси- (6-ОН-БП) и 7-гидроксипроизводных (7-ОН-БП) в процессе фотоиницированного окисления, в частности, для получения данных об эффективности обезвреживания БП в процессах окислительной очистки и самоочищения водной среды. Соответственно, в работе изучена кинетика раздельного и совместного с БП окисления 6-ОН-БП и 7-ОН-БП под действием полихроматического света ртутной лампы СВД-120А при интенсивности облучения $2,6 \cdot 10^{16}$ квант/мл·с растворов в 96%-ном этаноле, при концентрации каждого из них $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Облучали при доступе кислорода, интенсивном перемешивании мешалкой и температуре 20°C.

В работе были использованы: БП фирмы «Fluka AG» (Швейцария), 6-ОН-БП, специально синтезированные в Онкологическом научном центре АМН СССР и 7-ОН-БП — в Институте химии природных соединений НЦНИ Франции. Содержание 6-ОН-БП и 7-ОН-БП определяли методом прямого спектрофотометрирования в 0,1%-ном NaOH при 441 и 446 нм соответственно, учитывая фон, а БП — при 385 нм после хроматографического разделения в тонком слое окиси алюминия. Эксперимент показал, что концентрация БП при фотоиницированном окислении как раздельном, так и в присутствии фенолов убывает линейно во времени. Кинетика же превращения 6-ОН-БП и 7-ОН-БП (определяемая по убыли их концентрации) при соокислении с исходным БП, как и в его отсутствии, удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Это явление, вероятно, обусловлено сильным влиянием темневых процессов при их окислении. При соокислении в эквимольном отношении БП и его гидроксипроизводных наблюдается эффект взаимного ингибирования, причем 6-ОН-БП и 7-ОН-БП, обладая сильными ингибиторными свойствами, полностью тормозят окисление БП. На рис. 1 видно, что длительность периода индукции окислительной деградации БП соответствует убыли основной части добавленных гидроксипроизводных (рис. 2), после исчерпания которых начи-

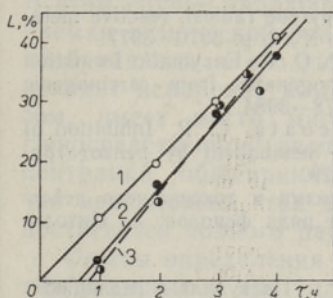


Рис. 1. Кинетика инициированного окисления БП раздельно (1) и совместно с 7-ОН-БП (2) и 6-ОН-БП (3). Концентрация реагентов в 96%-ном этаноле $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, pH 7. По оси ординат (L , %) отложена степень разложения БП.

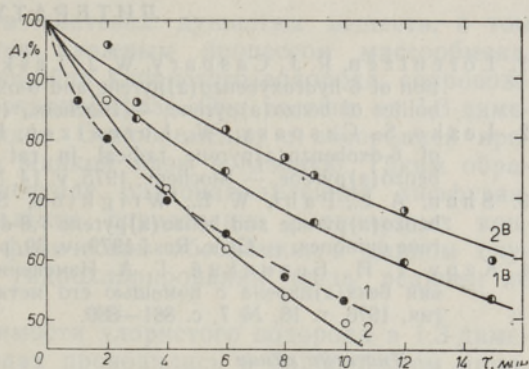


Рис. 2. Кинетика инициированного окисления 6-ОН-БП (1) и 7-ОН-БП (2) раздельно и совместно (В) с БП. Условия опыта — рис. 1. По оси ординат (A , %) отложена относительная концентрация.

нается окисление БП со скоростью, близкой к показателю для раздельного превращения БП $(2,80 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, но несколько отличной при соокислении с каждым из изученных гидроксипроизводных. Так, скорость превращения БП в смеси с его 6-ОН-производным составляет $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, а соответственно с 7-ОН-изомером — $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ моль/л·с. В скобках даны соответственно средние значения констант скорости и величина среднеквадратичной ошибки при их определении. Как видно из таблицы, добавка БП, в свою очередь, несколько замедляет превращение каждого из его гидроксипроизводных, причем более значительно отражается на превращении 7-ОН-БП в сравнении с 6-изомером. Возможно, это уменьшение скорости деградации гидроксипроизводных БП в присутствии исходного арена объясняется очевидным эффектом экранирования. По последним данным [3, 4], совместное окисление канцерогенных ПАУ с их метаболитами, как правило, отражается, если не на скорости их превращения, то на изменении физиологических свойств. В данном случае можно предположить, что такого рода изменения происходят при соокислении БП с некоторыми его активными производными, причем достигаемый биологический эффект подлежит соответствующему изучению. В заключение автор приносит благодарность профессору П. Жакиньону руководителю лаборатории Института химии природных соединений ИЦНИ в Жиф-сюр-Иветт (Франция) за любезное предоставление синтезированного модельного 7-ОН-БП.

Константы скорости фотоинициированного окисления 6-ОН-БП и 7-ОН-БП и их соокисления с БП. Концентрация реагента $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель этанол, $t = 20^\circ\text{C}$, pH 7

Основной компонент	$k_{\text{основной}} \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{основной+БП}} \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{основной}}/k_{\text{основной+БП}}$
6-ОН-БП	$9,37 \pm 0,56^*$	$5,94 \pm 0,36$	$1,58 \pm 0,19$
7-ОН-БП	$10,95 \pm 0,70$	$5,20 \pm 0,30$	$2,11 \pm 0,26$

* — среднее значение \pm среднеквадратичная ошибка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lorentzen, R. J., Caspary, W. J., Lesko, S. A., Ts'O, P. O. P. The auto-oxidation of 6-hydroxybenzo(a)pyrene and 6-oxobenzo(a)pyrene radical, reactive metabolites of benzo(a)pyrene. — *Biochem.*, 1975, v. 14, N 18, p. 3970—3977.
2. Lesko, S., Caspary, W., Lorentzen, R., Ts'O, P. O. P. Enzymatic formation of 6-oxobenzo(a)pyrene radical in rat liver homogenates from carcinogenic benzo(a)pyrene. — *Biochem.*, 1975, v. 14, N 18, p. 3978—3984.
3. Shen, A. L., Fahl, W. E., Wrighton, S. A., Jefcoate, C. R. Inhibition of benzo(a)pyrene and benzo(a)pyrene 7,8-dihydrodiol metabolism by benzo(a)pyrene quinones. — *Canc. Res.*, 1979, v. 39, p. 4123—4129.
4. Кару Т. И., Белицкий Г. А. Изменение метаболизма и токсического действия бенз(а)пирена с помощью его метаболитов и ряда фенолов. — *Цитология*, 1976, т. 18, № 7, с. 881—889.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/II 1980

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 30. KOIDE
KEEMIA. 1981, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 30
ХИМИЯ. 1981, № 2

УДК 541.123 : 66.01

Т. ВОЛЕНС, Г. РАЯЛО

РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В РЕАГИРУЮЩИХ С НИМ СИСТЕМАХ ИЗ 1,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА И ЕГО ГИДРОХЛОРИДОВ

T. VOLENS, G. RAJALO. VESINIKKLORIIDI TASAKAALULINE LAHUSTUVUS TEMAGA REAGEERIVATES 1,3-DIMETÜÜLBUTADIEENIST JA 1,3-DIMETÜÜLBUTADIEENI HUDROKLORIIDI-DEST KOOSNEVATES SÜSTEEMIDES

T. VOLENS, G. RAJALO. THE EQUILIBRIAL SOLUBILITY OF HYDROGEN CHLORIDE IN SYSTEMS REACTING WITH IT AND CONSISTING OF 1,3-DIMETHYLBUTADIENE AND 1,3-DIMETHYLBUTADIENE HYDROCHLORIDES

(Представил И. Клесмент)

При изучении массопередачи в реагирующих системах газ—жидкость, а также в технологических расчетах по проектированию процессов хемосорбции необходимо знать связь между равновесными концентрациями абсорбируемого компонента в жидкой и газовой фазах. В случае применения разбавленных растворов эта зависимость выражается законом Генри. Хемосорбционный процесс гидрохлорирования 1,3-ди-