

ЛИИ ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ 3,4-БЕНЗПИРЕНА, РАСТВОРЕННОГО В АЦЕТОНЕ

В предыдущих статьях [1, 2] охарактеризована кинетика деградации 3,4-бензпирена, растворенного в неполярных органических жидкостях различной природы — октане и бензоле, под воздействием ультрафиолетового облучения с широким диапазоном длины волн и при ограниченном доступе воздуха в систему. В [3] приведены некоторые результаты исследования, в котором в качестве полярного растворителя используется ацетон. Существенная интенсификация процесса деградации канцерогена в этих условиях вызвала естественный интерес исследователей и побудила к более обстоятельному исследованию.

Методика и результаты кинетического исследования

Основная часть эксперимента проведена при постоянной интенсивности облучения ($1,7 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек), которая контролируется актинометрически по методике, описанной в [4]. В опытах варьировались: начальная концентрация 3,4-бензпирена в растворе — от $1,8$ до $88,9 \cdot 10^{-5}$ М и длительность экспозиции (доза) — вплоть до 500 мин. Методика проведения кинетического эксперимента, обработки результатов и исследования продуктов описана в [1, 2]. В работе использованы реактивы высокой чистоты: 3,4-бензпирен фирмы Fluka AG, Buchs SG и ацетон марки «для спектроскопии».

Результаты первичной обработки полученных данных приводят к заключению, что суммарный процесс фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена в ацетоне так же, как и в описанных ранее системах, соответствует макрокинетическому уравнению нулевого порядка. Определенные на этом основании значения констант скорости суммарной реакции, приведенные в таблице, сопоставлены с константами деградации (молярная степень превращения 3,4-бензпирена в единицу времени) k' , (сек^{-1}) и с данными для квантового выхода продуктов деградации.

Обсуждение результатов исследования

На рис. 1 приведены кривые, описывающие зависимость скорости суммарной реакции от начального уровня концентрации растворенного вещества. Кривая 1 отражает эту зависимость для раствора 3,4-бензпирена в ацетоне, кривые 2 и 3 построены для растворов в бензоле и октане. Общая тенденция к росту скорости превращения реагента по мере увеличения его концентрации (по затухающей экспоненциальной кривой) находит различное проявление в каждом конкретном случае в зависи-

**Макрокинетическая характеристика процесса фотолиза 3,4-бензпирена в ацетоне
(интенсивность облучения $1,7 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек)**

Наименование показателей	Серия опытов			
	1	2	3	4
Начальная концентрация C_n 3,4-бензпирена в растворе, г/мл $\cdot 10^{-6}$	4,56	11,0	74,0	224,0
$M \cdot 10^{-5}$	1,81	4,36	29,3	88,9
Константа скорости суммарной реакции k , моль/л·ч 10^{-3}	8,1	15,1	61,5	73,2
Константа деградации, k' , сек $^{-1} \cdot 10^{-5}$	12,4	9,6	5,85	2,3
Квантовый выход превращения Φ [3,4 БП], мол/квант $\cdot 10^{-4}$	8,15	15,2	62,0	74,0

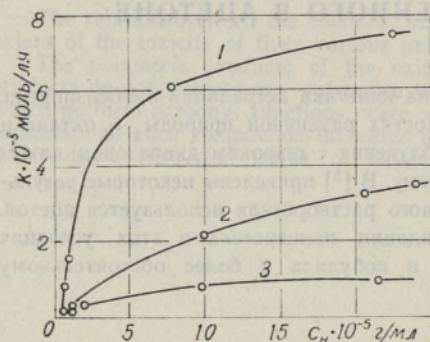


Рис. 1. Скорость суммарной реакции как функция начальной концентрации 3,4-бензпирена, растворенного в ацетоне (1), бензоле (2) и октане (3) при мощности дозы $1,7 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек.

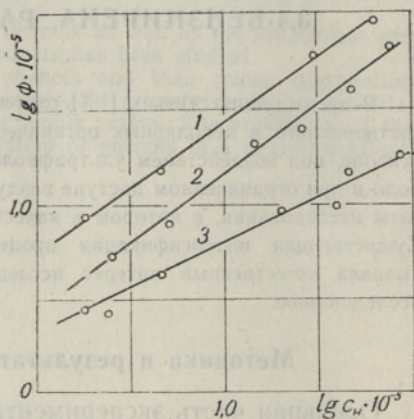


Рис. 2. Квантовый выход продуктов фотодеградации 3,4-бензпирена как функция начальной концентрации в диапазоне интенсивности облучения $0,25-1,7 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек в ацетоне (1), бензоле (2) и октане (3).

мости от химической природы растворителя. Как видно из рисунка, деградация бензпирена, растворенного в ацетоне, действительно отличается резко повышенной (в 3—6 раз) интенсивностью при средних и относительно высоких концентрациях его в растворе по сравнению с системами в бензоле или октане. При низких же концентрациях, на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ М, скорость суммарного процесса во всех системах примерно одинакова, так как при большом разбавлении доминирует лишь концентрационный эффект.

Рассмотрение графического материала по изменению квантового выхода продуктов превращения бензпирена (рис. 2) приводит к заключению, что энергетическая эффективность процесса также возрастает с повышением концентрации растворенного вещества при использовании любого из растворителей, но достигает наибольшей величины для раствора в ацетоне. Абсолютное же значение этого показателя (см. таблицу) невелико и даже при использовании ацетона не превышает $8 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-3}$ молекул на квант.

Воздействие концентрационного эффекта находит непосредственное отражение лишь в изменении константы деградации 3,4-бензпирена (см. таблицу), поскольку он не оказывает прямого влияния на величину константы скорости реакции нулевого порядка. Несмотря на увеличение

вероятности столкновения и взаимодействия молекул растворенного вещества и, следовательно, протекания процесса деградации, этот показатель с повышением концентрации бензпирена снижается, а не возрастает. Это значит, судя по данным литературы [5], что атака молекулы канцерогена фотоном не влечет за собой непосредственное вступление последней в химическую реакцию, механизм которой является, по-видимому, относительно сложным.

Данные о степени превращения 3,4-бензпирена в ацетоне по сравнению с применением других растворителей [1-3] вновь подтверждают своеобразное влияние его на интенсивность деградации канцерогена. Ключ к объяснению этого явления можно найти, по-видимому, в итоге рассмотрения результатов исследования состава продуктов деградации 3,4-бензпирена в этом растворителе. Следует подчеркнуть при этом существенные трудности в их изучении в связи с чрезвычайно низкой их концентрацией и отсутствием в ряде случаев соответствующих эталонных спектров.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для исходного раствора 3,4-бензпирена в ацетоне концентрацией $4 \cdot 10^{-5}$ М (кривая 1) и суммарной смеси продуктов его обработки при разных дозах (кривые 2-6) вплоть до практически полного исчезновения канцерогена представлены на рис. 3. При этом об изменении состава реакционной смеси можно судить одновременно и на основании визуальных наблюдений, благодаря специфичному для продуктов окисления бензпирена изменению окраски в видимом свете.

Так, по мере увеличения дозы и снижения содержания 3,4-бензпирена происходит накопление первичных продуктов его окисления — 3,4-бензпирен-5,8- и 5,10-дигидрокси-производных, обладающих интенсивной желтой окраской (см. кривые 2 и 3 на рис. 3). В дальнейшем, в системе наряду с их формированием протекает и, вероятно, становится доминирующей также вторичная реакция — окисление их до 5,8- и 5,10-хинонов (последние удается выделить и идентифицировать по УФ-спектрам в итоге хроматографирования в тонком слое активной окиси алюминия с применением элюента бензол — ацетон в соотношении 9:1), обладающих интенсивной оранжевой окраской (кривая 4). Наконец, на стадии исчерпания ресурсов исходного бензпирена реакционная смесь вновь меняет окраску — от оранжевой на желтоватую и далее становится практически бесцветной. Результаты хроматографического разделения такой смеси приводят к заключению об участии бензпирендионов в реакциях ассоциативного характера, поскольку в ее состав входят соединения (неизвестного строения) с повышенным молекулярным весом. При этом, судя по данным литературы о механизме и составе продуктов фотолиза ацетона [5] и нашим «холостым» опытам с чистым растворителем, нельзя считать вероятным вовлечение последних в указан-

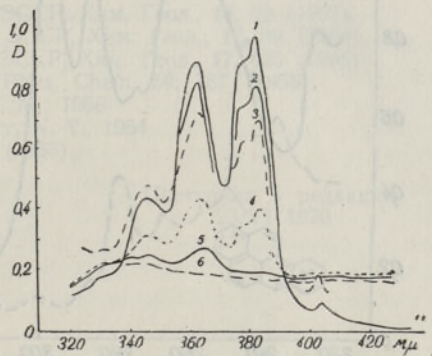


Рис. 3. Спектры поглощения облученного раствора 3,4-бензпирена в ацетоне:

1 — исходный необлученный раствор (бесцветный); 2 — после 0,5 ч облучения (желтый); 3 — после 1,0 ч облучения (интенсивно желтый); 4 — после 2,0 ч облучения (оранжевый); 5 — после 3,0 ч облучения (желтоватый); 6 — после 5,0 ч облучения (бесцветный).

ные ассоциативные реакции, как это оказалось возможным в случае фотодеградации в бензоле или октане [1, 2].

При хроматографическом разделении проб реакционной смеси с использованием другого элюента (смеси петролейного эфира и хлороформа в соотношении 9:1) удается дополнительно выделить на пластине, наряду с областью концентрирования неразложенного 3,4-бензпирена, две четко выраженные полосы. Одна из них ($R_f=0,55$) расположена выше зоны размещения бензпирена и отличается зеленоватой флуоресценцией. Второй полосе* ($R_f=0,38$) свойственна синяя флуоресценция, она расположена ниже области концентрирования исходного реагента. После элюирования соответствующих фракций из этих полос и повторного разделения элюата в их составе по УФ-спектрам идентифицированы: продукт гидрирования пятого кольца — 1',2',3',4'-тетрагидро-

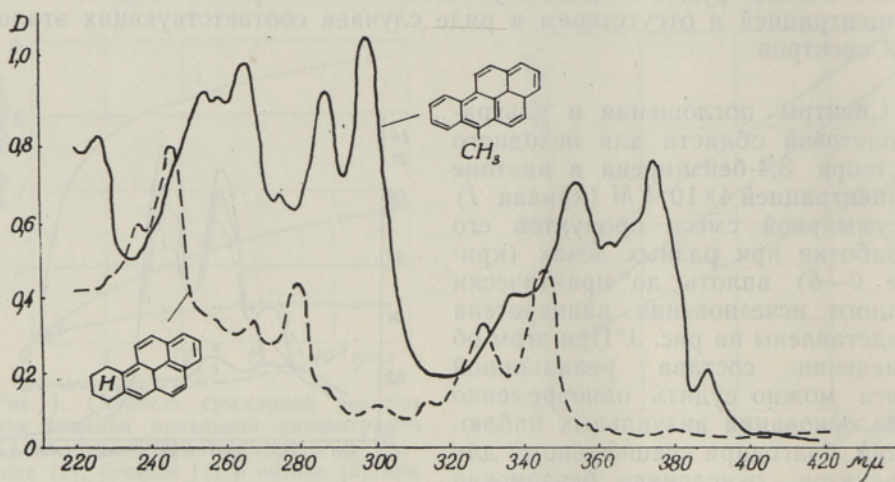


Рис. 4. Спектры поглощения продуктов, выделенных из облученного раствора 3,4-бензпирена в ацетоне.

3,4-бензпирен и алкилирования канцерогена с присоединением метильного радикала к наиболее активному пятому атому углерода в молекуле — 5-метил-3,4-бензпирен. Их спектры приведены на рис. 4.

Заключение и выводы

Анализ результатов кинетической части исследования приводит к заключению о том, что кинетические закономерности фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена качественно не зависят от природы растворителя, которая сказывается, однако, весьма чувствительно на количественной характеристике процесса. При этом значения всех кинетических показателей убывают в ряду растворителей: ацетон > бензол > октан.

Суммарный процесс представляет собой комплекс реакций различных типов — последовательных и параллельных, в основном — окисления и ассоциации. На первой стадии окисления атаке кислорода подвергаются атомы углерода в положениях 5, 8 и 10, которые обладают более выраженной высокой свободной валентностью при возбужденном состоянии молекулы, с образованием дигидроксипроизводных и дионов. В этом проявляется сходство изучаемого процесса с метаболическим превращением 3,4-бензпирена. Оно открывает принципиальную возможность

моделировать *in vitro* некоторые процессы деградации канцерогенов, протекающие в живом организме.

В реакции ассоциативного характера, наряду с возбужденными молекулами канцерогена, выступают также продукты его более глубокого окисления. Этот процесс требует дальнейшего изучения.

Своеобразные свойства ацетона как растворителя и его поведение в процессе окислительного фотолиза позволили впервые непосредственно в эксперименте оценить специфическую для канцерогенов способность 3,4-бензпирена к одновременному проявлению электро-акцепторных и донорных свойств, установленную ранее лишь на основе квантово-химических расчетов или косвенным путем, по спектрам электронного парамагнитного резонанса [6, 7]. Именно в этих свойствах канцерогена и данного растворителя кроется основная причина повышенной интенсивности фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена, растворенного в ацетоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 32 (1967).
2. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 99 (1968).
3. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 425 (1968).
4. Baxendale J. H., Bridge N. K., J. Phys. Chem. **59**, 787 (1955).
5. Кальверт Дж., Питтс Дж., Фотохимия, М., 1968.
6. Diner S., Electronic Aspects of Biochemistry, N. Y., 1964.
7. Allison A. C., Nash T., Nature, **107**, 758 (1963).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/VI 1970

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

3,4-BENSPÜREENI FOTOKEEMILISE MUUNDUMISE KINEETIKA AEREERITUD ATSETOONILAHUSES

Artiklis esitatu on jätkuks 3,4-benspüreeni muundumise kineetika uurimisele aereeritud lahustajates ultraviolettkiirguse toimel.

Lahustaja olemus avaldab märgatavat mõju 3,4-benspüreeni lagunemise kvantitatiivsele küljele. 3,4-benspüreeni summaarne lagunemiskiirus ja lagunemisproduktide kvantisaagised suurenevad reas oktaan < benseen < atsetoon.

Lagunemisproduktide hulgast identifitseeritud 1,2,3,4-tetrahüdro-3,4-benspüreen, 5-metüül-3,4-benspüreen, 3,4-benspüreen-5,8- ja -5,10-dioon kinnitavad eksperimentaalselt 3,4-benspüreeni elektron-doonorlust ja -akseptorlust, mis on kooskõlas olemasoleva teoreetilise käsitlusega.

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

KINETICS OF 3,4-BENZOPYRENE PHOTOCHEMICAL DEGRADATION IN AERATED ACETONE SOLUTION

The paper deals with the results of an experimental investigation concerning the kinetics of 3,4-benzopyrene degradation in aerated solutions under ultraviolet irradiation.

The nature of solvent strongly affects the macrokinetics of the photodegradation of 3,4-benzopyrene. The reaction rate and the quantum yield of the summary products of the photodegradation of the 3,4-benzopyrene increase in the order octane < benzene < acetone.

The theoretical interpretation of the electron donor and acceptor properties of 3,4-benzopyrene are first shown practically by an identification of the photodegradation products of 3,4-benzopyrene in aerated acetone solution simultaneously with 5-methyl-3,4-benzopyrene, 1',2',3',4'-tetrahydro-3,4-benzopyrene, 3,4-benzopyrene-5,8-,5,10-dione.