

ЛИИ ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ 1,2-БЕНЗПИРЕНА

В предыдущих сообщениях [1-5] дается характеристика кинетике фотохимической деградации 3,4-бензпирена, типичного канцерогенного полициклического углеводорода (ПАУ), и влиянию, оказываемому на механизм, скорость и квантовый выход его превращения химической природой растворителя и газовой фазы, температурой, концентрацией реагента и интенсивностью УФ-излучения с широким и ограниченным волновым диапазоном. В итоге показана специфичная для 3,4-бензпирена способность к одновременному проявлению в фотохимическом процессе акцепторных и донорных свойств и установлено сходство состава и структуры продуктов его фотоокисления и метаболитических превращений.

Эти выводы, в известной мере согласующиеся с предположением о фотохимическом характере протекающих при метаболизме процессов [6, 7], приводят к заключению, что дальнейшим путем изучения связи канцерогенной активности ПАУ с их структурой является сопоставление их реакционной способности в процессах фотодеградации. В этом свете весьма полезно сравнение кинетических характеристик фотоницированных превращений канцерогенных ПАУ и инактивных в этом отношении углеводородов, обладающих во многом сходным с ними строением. Особенно интересным представляется нам сопоставление кинетики фотодеградации 3,4-бензпирена как сильного канцерогена и 1,2-бензпирена (структурная формула приведена под индексом 1 на рис. 1) — его неканцерогенного изомера.

К сожалению, сведения из литературы по этому вопросу [8, 9] ограничиваются в основном констатацией пониженной склонности 1,2-бензпирена к фотодеградации в присутствии воздуха и явно недостаточны для указанной цели. Это обстоятельство побудило авторов к постановке кинетического исследования, результаты которого излагаются и обсуждаются в настоящем сообщении.

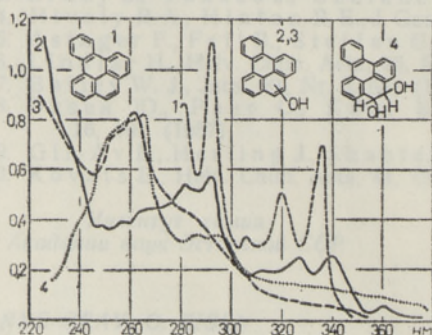


Рис. 1. Спектры поглощения 1,2-бензпирена (1) в бензоле и продукты его фотодеградации (2, 3, 4) в этаноле.

Методика исследования

Кинетическое исследование проведено в установке и по методике, описанной для аналогичных экспериментов с 3,4-бензпиреном [4]. Облучение проведено в волновом диапазоне, превышающем 200 нм, с максимумом

мом испускания при 360 нм (лампа сверхвысокого давления СВД-120-А) и интенсивностью $1,7 \cdot 10^{16}$ квант/мл · сек при температуре $25 \pm 1,0^\circ \text{C}$ для растворов в ацетоне, метаноле, бензоле, *n*-гексане и 96%-ном водном этаноле при концентрации ПАУ на уровне $1 \div 3 \cdot 10^{-4}$ М. Первый цикл экспериментов проведен при неограниченном доступе кислорода, а второй, при прочих неизменных условиях, — в атмосфере аргона. В качестве растворителей использованы реактивы марки «х. ч.», подвергнутые дополнительной очистке и осушке, и 1,2-бензпирен фирмы «Gee Lawson» (Англия).

Содержание 1,2-бензпирена в реакционной смеси определяется хроматографическим разделением последней в тонком незакрепленном слое окиси алюминия (второй степени активности, подвергнутой дополнительной активации в течение 6 ч при 150°) в восходящем потоке на пластинах размером 120×120 мм. Проявление производится смесью петролейного эфира (фракция с верхним пределом кипения 70°) и хлороформа в соотношении 9 : 1; идентификация его на пластине производится в ультрафиолетовом свете (320—380 нм по появлению синей флуоресценции). Вследствие относительно малого квантового выхода флуоресценции, количество 1,2-бензпирена в исследуемой пробе должно превышать 15 мкг. Содержание 1,2-бензпирена в пробах, элюированных бензолом из окиси алюминия, определяется спектрофотометрически (прибор СФ-4-А) по максимуму поглощения в полосе 337 нм ($\lg \epsilon_{\text{теор.}} = 4,52$ [10] при внесении поправки с учетом фона).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты первичной обработки полученных экспериментальных данных (для примера на рис. 2 приведены кинетические кривые для фотодеградации 1,2-бензпирена, растворенного в ацетоне, при доступе кислорода и в атмосфере аргона) свидетельствуют, что суммарный процесс фотоиницированного превращения изучаемого ПАУ во всех случаях описывается кинетическим уравнением нулевого порядка при расчете по расходу основного реагента. На этом основании нами определены значения константы скорости суммарной реакции, квантового выхода продуктов превращения и так называемой константы деградации (молярная степень превращения 1,2-бензпирена в единицу времени, сек^{-1}), которые сведены в табл. 1.

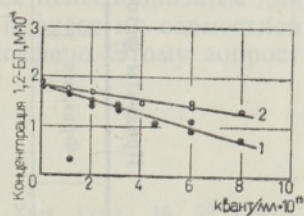


Рис. 2. Кинетические кривые деградации 1,2-бензпирена в ацетоновом растворе в присутствии (1) и в отсутствии (2) кислорода.

Таблица 1

Фотодеградация 1,2-бензпирена при начальной концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ М

Показатели	Ацетон		Метанол		Бензол		Гексан		Этанол 96%	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂
$k \cdot 10^{-5}$, моль/л · ч	7,0	9,0	0,57	0,57	0,50	0,50	0,45	0,45	0,06	0,40
$k \cdot 10^{-5}$, сек ⁻¹	9,7	12,8	0,99	0,79	0,69	0,69	0,63	0,63	0,07	0,55
$\Phi \cdot 10^{-4}$ [1,2-бензпирен], мол/квант	9,3	12,2	0,84	0,84	0,66	0,66	0,60	0,60	0,06	0,42

Анализ этих данных свидетельствует прежде всего о том, что в отличие от деградации 3,4-бензпирена присутствие в системе кислорода не

Таблица 2

Продукты фотодградации 1,2-бензпирена

Растворитель	Сольвент	Фракция	R_f	Полосы поглощения, $m\mu$	Флуоресценция на пластине
Метанол	Петролейный эфир : хлороформ, 9 : 1	1	0,49	232, 236, 256, 265, 276, 288, 314, 316, 322, 332	Синяя Лиловая
		2	0,40	265, 282, 293, 319, 328, 343, 365	
	Бензол : ацетон, 9 : 1	3	0,80	241, 258, 263, 400	Желтая
Этанол	Петролейный эфир : хлороформ, 9 : 1	4	0,42	276	Зеленая Синяя Желтая Лиловая
		5	0,38	264	
		6	0,25	258, 310, 400	
		7	0,40	265, 276, 288, 302, 315, 330	
Ацетон	Петролейный эфир : хлороформ, 9 : 1	8	0,40	232, 243, 248, 255, 260, 278, 289, 317, 331	Лиловая Зеленая То же
		9	0,30	255, 266, 277, 289, 303, 316, 330	
		10	0,26	232, 243, 248, 255, 260, 280, 292, 310, 320, 337	
		11	0,65	244, 248, 256, 262, 280, 292, 337, 362	
Бензол : ацетон, 9 : 1	Бензол : ацетон, 9 : 1	12	0,25	247, 254, 262, 284, 295, 337, 348, 368, 389	Лиловая То же " "
		13	0,10	242, 248, 256, 262, 273, 284, 294, 327, 344, 369, 387	
		14	0,25	245, 250, 255, 260, 288, 293	
Бензол : метанол : бутан	Бензол : метанол : бутан	15	0,10	262	" " Зеленая То же
		16	0,05	264	

сказывается на кинетических показателях процесса, за исключением фотолиза раствора в ацетоне и этаноле. В ацетоновом растворе изучаемый ПАУ, также в отличие от сходного с ним канцерогена [4], деградирует более энергично в окислительной среде, чем в атмосфере инертного газа (см. рис. 2). Вообще же скорость и выход фотоиницированной деградации 1,2-бензпирена в значительной мере (хотя и в относительно меньшей, чем при превращениях его канцерогенного гомолога) зависят от природы растворителя. Они убывают в той же последовательности, что и для 3,4-бензпирена, т. е. в ряду: ацетон > метанол > бензол > *n*-гексан > 96%-ный этанол.

При изучении состава продуктов фотодеградации 1,2-бензпирена удается путем многократного хроматографического разделения в тонком слое с применением различных сольвентов (табл. 2) выделить значительный ряд фракций, существенно отличающихся по спектрам поглощения в ультрафиолете. Среди них установлены соединения, спектры поглощения которых (рис. 1, кривые и формулы с индексами 2, 3 и 4) сходны с известными для продуктов метаболического окисления этого ПАУ — его дигидро-дигидроксипроизводного (индекс 4 на рис. 1) в области *K* и соответствующих ему фенолов [11, 12].

Заключение

Краткие выводы из проведенного исследования сводятся к тому, что 1,2-бензпирен отличается, судя по полученным кинетическим характеристикам, относительно малой акцепторной способностью в сравнении с его донорными свойствами. Общая реакционная способность его в сравнении с показателями для 3,4-бензпирена в фотоиницированных процессах деградации заметно понижена. Представляется целесообразным для полноты сравнения свойств обоих ПАУ изучить процесс их совместной фотодеградации в инертной и окислительной атмосфере. Этому вопросу будет посвящено наше следующее сообщение.

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., 20, 31 (1971).
4. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 127 (1971).
5. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 220 (1971).
6. Sung S. S., Buu Hoi N. P., C. R. Acad. Sci. (Paris), 270 D, 2052 (1970).
7. Buu Hoi N. P., Sung S. S., Naturwissenschaften, 57, 135 (1970).
8. Rondia D., Ind. chim. belge, 32 (Spec. No.), 495 (1967).
9. Tomingas R., Dehnen W., Z. Krebsforsch., 73, 242 (1970).
10. Clar E., Ber., 76 B, 609 (1943).
11. Sims P., Biochem. Pharm., 19, 288 (1970).
12. Sims P., Biochem. Pharm., 19, 795 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VI 1971

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

1,2-BENSOPÜREENI FOTIINITSIEERITUD DEGRADATSIOONI KINEETIKA

Uuriti 1,2-bensopüreeeni degradatsiooni kineetikat erinevates lahustajates hapniku manulusel ja puudumisel, kasutades selle protsessi aktiveerimiseks ultraviolettkiirgust.

Selgus, et summaarne 1,2-bensopüreeeni lagunemine toimub nulljärku reaktsiooni järgi

ja sõltub lahustajatest. Degradatsiooni kiirus ja degradatsiooniproduktide kvantsaagised suurenevad reas etanool (96%) < *n*-heksaan < benseen < metanool < atsetoon. Hapniku manulus suurendab degradatsiooni kiirust ainult etanooli- ja atsetoonilahuses.

1,2-bensopüireeni fotodegradatsiooniproduktide UV-spektrid sarnanevad metabolistlikul degradatsioonil saadud produktide spektritega.

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

THE KINETICS OF PHOTO-INDUCED DEGRADATION OF 1,2-BENZOPYRENE

The kinetics of the 1,2-benzopyrene degradation induced by ultraviolet irradiation in various solvents in presence or absence of oxygen is studied.

The nature of solvent markedly affects the macrokinetics of the 1,2-benzopyrene photodegradation, the total process being always of the zero-order. The reaction rate and the quantum yield of the PAH photodegradation products will increase in the order: ethanol (96%) < *n*-hexane < benzene < methanol < acetone. The rate of photodegradation increases in the presence of oxygen — in acetone and ethanol solutions.

The UV-spectra of the 1,2-benzopyrene photodegradation products are identical with those of its metabolic oxidation.