

М. ГУБЕРГРИЦ, ЛИА ПААЛЬМЕ, Ю. ПАХАПИЛЛЬ

КИНЕТИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗ(а)ПИРЕНА

В состав загрязняющих биосферу продуктов, выбросов и отходов деятельности человека входит широкий набор полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), значительная часть которых обладает выраженной канцерогенной активностью. Важным элементом в процессе их деградации при самоочищении среды являются превращения, стимулируемые световым, в частности ультрафиолетовым, излучением при доступе кислорода и в его отсутствии. Некоторые исследователи рассматривают эти реакции как основу метаболического превращения канцерогенных веществ, попадающих в организм [1, 2], или как системы, отдаленно имитирующие такие процессы [3]. Поэтому изучение кинетики и механизма деградации канцерогенных ПАУ, активированной УФ-излучением, и, в первую очередь, сопоставление реакционной способности последних с особенностью строения их молекул и физиологической активностью представляют существенный интерес в практическом и теоретическом аспектах.

В серии наших предыдущих работ [4] дана как раздельная, так и совместная макрокINETическая характеристика фотохимической деградации наиболее типичного из канцерогенных ПАУ — бенз(а)пирена * — (б(а)п) с физиологически неактивными ПАУ сходной природы — пиреном и бенз(е)пиреном. В итоге удалось составить представление о характере реакций, протекающих при фотодеградации бенз(а)пирена, и вероятном механизме активации его молекул с последующим переносом электронной энергии к соседним молекулам растворителя.

Продолжением наших исследований в указанном направлении является изучение кинетики фотоинициированной деградации некоторых моно- и деметилпроизводных бенз(а)пирена. Известная их доля, очевидно, сопутствует основному канцерогену в технических загрязнениях. Установлено также [4, 5], что некоторые из них являются продуктами фотодеградации бенз(а)пирена при использовании в качестве растворителей соединений, подверженных фотодиссоциации с образованием свободных метильных радикалов (ацетон, метанол, этанол). К сожалению, сведения из литературы о метилпроизводных бенз(а)пирена ограничиваются лишь констатацией их канцерогенной активности [6-8].

Настоящее исследование является звеном в научном сотрудничестве советских и французских исследователей, работающих в области физико-химии канцерогенных ПАУ.

Объекты и методика исследования

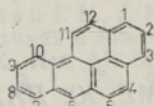
С целью получения данных для сравнения в сопоставимых условиях исследованию подвергнуты собственно бенз(а)пирен, а также два монометил- и три деметилпроизводных бенз(а)пирена с различным располо-

* В отличие от предыдущих сообщений мы прибегаем к этому обозначению (вместо 3,4-бензпирен), как получившему наибольшее распространение в последние годы.

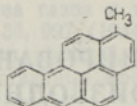
жением заместителей в молекуле. Структура исследованных соединений охарактеризована в табл. 1.

Таблица 1

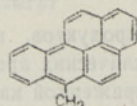
I Бенз(а)пирен



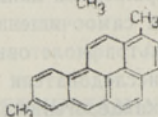
II 1-Метилбенз(а)пирен



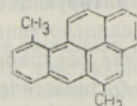
III 6-Метилбенз(а)пирен



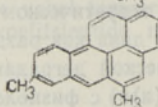
IV 1,8-Диметилбенз(а)пирен



V 5,10-Диметилбенз(а)пирен



VI 5,8-Диметилбенз(а)пирен



Предварительно для всех указанных соединений I—VI измерены квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения [9], что позволяет определить частоты нормальных колебаний в основном и возбужденном состояниях и энергию первого возбужденного синглетного состояния молекул. Измерения произведены с растворами I—VI в *n*-гексане или *n*-октане (концентрация ПАУ $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при температуре жидкого азота 77° К. Для возбуждения флуоресценции использована лампа ДКсШ-1000 и монохроматор МДР-1, регистрация ее произведена на установке Института физики и астрономии АН ЭССР с помощью монохроматора ДФС-12 и системы счета фотонов с записью на самописце ЭПП-09, описанных в [10].

Процесс фотоиницированной деградации осуществляется в установке, описанной в наших предыдущих сообщениях, с облучением образцов в широком волновом диапазоне свыше 200 нм (лампа типа СВД-120-А, максимум испускания в области 360 нм) при интенсивности $1,2 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек и температуре $25 \pm 1,0^\circ$ С. Растворителем является бензол, концентрация ПАУ (*c*), за исключением опытов с III, поддерживается на уровне $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Первый цикл экспериментов проведен при неограниченном доступе кислорода в систему, а второй, при прочих неизменных условиях, в атмосфере аргона.

В работе использованы следующие реактивы: бензол для УФ-спектроскопии (фирма «Chemapol»); бенз(а)пирен чистый (фирма «Fluka AG, Buchs SG»); все метилпроизводные бенз(а)пирена, кроме III, синтезированы в лаборатории Н. П. Буу Хой Института химии природных соединений Национального центра научных исследований Франции (Жиф-сюр-Иветт) и, по рекомендации авторов, подвергнуты нами дополнительной очистке; 6-метилбенз(а)пирен получен в результате препаративного выделения из смеси продуктов фотодегградации бенз(а)пирена, растворенного в ацетоне.

Концентрация метилпроизводных бенз(а)пирена в реакционной смеси в ходе кинетических опытов определена по спектрам поглощения (рис. 1), которые сняты на спектрофотометре СФ-4М или Specord UV VIS (ГДР), при внесении поправки с учетом фона. Значения коэффициента молярной экстинкции для соединений I и III взяты из [11].

Результаты исследования и их обсуждение

Первичная обработка полученных экспериментальных данных представлена на рис. 2 кинетическими кривыми фотоинициированной деградации 1,8-диметилбенз(а)пирена (IV) при доступе кислорода и в атмосфере аргона. Аналогичная закономерность установлена и для деградации остальных изученных ПАУ.

В обоих циклах суммарный процесс фотопревращения изучаемых соединений описывается макрокинетическим уравнением нулевого

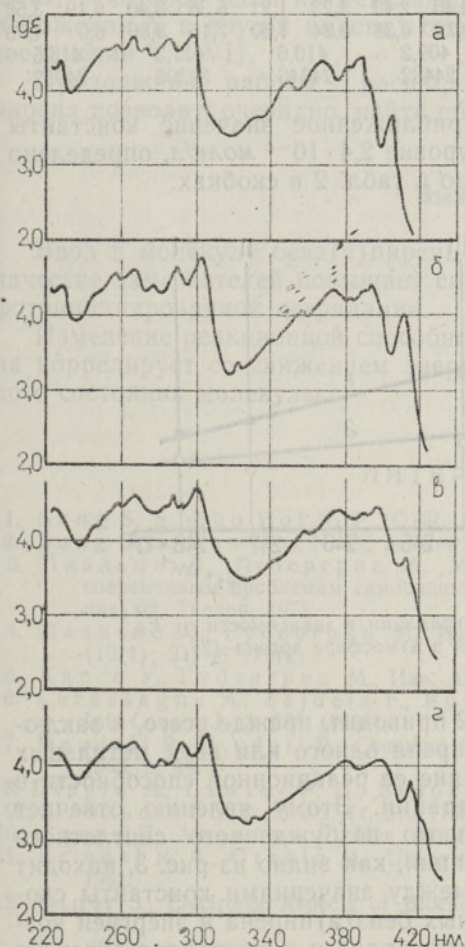


Рис. 1. Спектры поглощения в этаноле: а — 1-метилбенз(а)пирен 404 (3,67), 388 (4,45), 368 (4,38), 350 (4,10); б — 1,8-диметилбенз(а)пирен 410 (4,02), 394 (4,40), 374 (4,35), 356 (4,06); в — 5,10-диметилбенз(а)пирен 412 (3,78), 398 (4,48), 376 (4,42), 358 (4,13); г — 5,8-диметилбенз(а)пирен 414 (3,8), 400 (4,07), 378 (4,07).

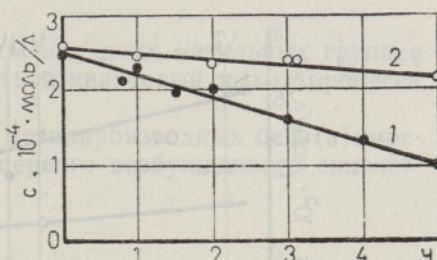


Рис. 2. Кинетические кривые фотодegradации 1,8-диметилбенз(а)пирена в присутствии кислорода (1) и в атмосфере аргона (2).

порядка при расчете по убыли исходного ПАУ. На этом основании определены значения константы скорости суммарной реакции (k), квантового выхода (Φ) и так наз. константы деградации (k') или молярной степени превращения исходного вещества в единицу времени с размерностью сек^{-1} . Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 2 в сопоставлении с энергией первого синглетного состояния молекулы, которая отвечает чисто электронной линии 0—0 перехода (λ_{0-0}) в спектре флуоресценции. Кинетические показатели в этой таблице расположены в порядке убывания величины E_s . Подробное рассмотрение результатов измерения квазилинейчатых спектров возбуждения и флуоресценции для указанного набора ПАУ и их интерпретация являются предметом специального сообщения.

При рассмотрении данных табл. 2 следует иметь в виду, что эксперимент с III, которым мы располагаем в весьма малом количестве, проведен при сниженной на один порядок концентрации его в растворе по

Таблица 2

Фотодеградация метилпроизводных бенз(а)пирена

Наименование показателей	Соединение (см. табл. 1)											
	I		II		III		IV		V		VI	
	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar
$c, \text{моль/л} \cdot 10^{-4}$	3,0	3,0	2,4	2,4	0,3	0,3	2,5	2,5	2,2	2,3	2,7	2,7
$k, \text{моль/л} \cdot \text{ч} \cdot 10^{-5}$	2,58	1,89	2,91	1,50	0,51	0,26	3,8	1,07	5,10	2,76	6,07	3,39
					(4,0)	(2,3)						
$k', \text{сек}^{-1} \cdot 10^{-5}$	2,37	1,74	3,36	1,84	4,46	2,43	4,23	1,21	5,36	3,40	6,19	3,50
$\Phi, \text{молек/квант} \cdot 10^{-4}$	3,62	2,65	4,08	2,1	0,72	0,38	5,24	1,50	7,15	3,86	8,5	4,75
$\lambda_0=0, \text{нм}$	403,0		404,5		409,2		410,6		411,3		415,5	
$E_{S_1}, \text{см}^{-1}$	24807		24715		24432		24346		24305		24059	

сравнению с остальными опытами. Приближенное значение константы скорости k , для концентрации III на уровне $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, определено расчетом из зависимости k от k' и дано в табл. 2 в скобках.

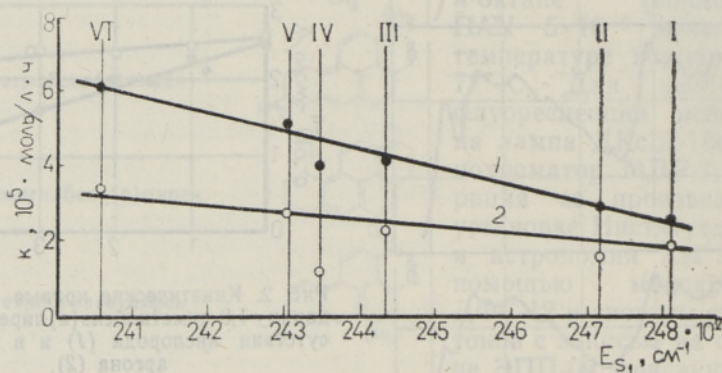


Рис. 3. Константа скорости фотодеградации в зависимости от E_{S_1} в присутствии кислорода (1) и в атмосфере аргона (2).

Дальнейший анализ данных табл. 2 приводит, прежде всего, к заключению, что ввод в молекулу бенз(а)пирена одного или двух метильных заместителей влечет за собой увеличение ее реакционной способности в процессах фотонинцированной деградации. Этому явлению отвечает тенденция к снижению энергии первого возбужденного синглетного состояния молекулы. Указанная тенденция, как видно из рис. 3, находит проявление в линейной зависимости между значениями константы скорости фотодеградации метилпроизводных бенз(а)пирена и энергией возбужденного состояния в присутствии кислорода и в атмосфере аргона с коэффициентами корреляции соответственно 0,92 и 0,93. Из корреляции исключена точка для деградации IV в аргоне, отклонение которой на основании материалов настоящего исследования не может получить объяснения.

В группе монометилпроизводных наибольшей реакционной способностью отличается 6-метилбенз(а)пирен (III), в котором метильный радикал привязан к атому углерода с наибольшим индексом свободной валентности [12]. Для него характерно и наибольшее снижение значения E_{S_1} и соответственно наибольший сдвиг максимума поглощения α -полосы.

В группе диметилпроизводных с замещением водорода у двух атомов углерода, для которых сумма индексов свободной валентности имеет близкое значение (0,86—0,89), причину различий в реакционной способности в зависимости от энергии E_s , установить не удается. Судя по полученным данным для диметилпроизводных, замещение водорода одним из метильных радикалов у атома углерода в положении 5, т. е. у одного из пары, составляющей область «К» в молекуле канцерогена, чревато возрастанием реакционной способности (см., например, сведения из табл. 2 для IV и VI соединений). Трудно объяснить причину аналогичного увеличения реакционной способности и снижения E_s для молекулы, в которой один из метильных радикалов привязан к углероду в положении 5, а другой вместо атома 10 перемещен в положение 8 (см. соединения V и VI).

Продолжение работы с расширением набора производных бенз(а)-пирена позволит, очевидно, найти объяснение указанным явлениям.

Выводы

Ввод в молекулу бенз(а)пирена одной или двух метильных групп в качестве заместителей повышает скорость и квантовый выход процесса фотоинициированной деградации.

Изменение реакционной способности метилпроизводных бенз(а)пирена коррелирует со снижением энергии первого возбужденного синглетного состояния молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sung S. S., Buu Hoi N. P., C. R. Acad. Sci. (Paris), **270D**, 2052 (1970).
2. Sung S. S., Buu Hoi N. P., Naturwissenschaften, **57**, 135 (1970).
3. Паальме Л., Губергриц М., Материалы IV Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды, II секция, 62, Таллин, 1972.
4. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 31, 127, 220 (1971); **21**, 48 (1972).
5. Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 138 (1971).
6. Lacassagne A., Zajdela F., Buu Hoi N. P., Chalvet O., Daub G. H., Int. Cancer J., **3**, 238 (1968).
7. Daudell P., Daudell R., Chemical Carcinogenesis and Molecular Biology, N. Y., 1966, p. 44.
8. Dipple A., Lawley P. D., Brookes P., Eur. J. Cancer, **4**, 493 (1968).
9. Шпольский Э. В., УФН, **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).
10. Саари П., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Мат., **19**, 115 (1971).
11. Friedel R. A., Orchin M., Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. C., 1961.
12. Diner S., Electronic Aspects of Biochemistry, N. Y., 1964, p. 237.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/X 1972

M. GUBERGRITS, LIA PAALME, J. PAHAPILL

MÕNEDE BENSO[a]PÜREENI METÜÜLDERIVAATIDE FOTOINITSEERITUD
DEGRADATSIiooni KINEETIKA

Artiklis käsitletakse benzo[a]püreeni metüüllderivaatide fotodegradatsiooni kineetikat argooni ja hapniku atmosfääris. Kvaasijoon-fluorestsentspektritest on määratud uuritud ühendite esimese ergastatud singletse oleku energia väärtus. Vesinikuaatomi asendamine benzo[a]püreeni molekulis ühe või kahe CH_3 rühmaga suurendab degradatsiooni kiirust ja kvantsaagist, metüüllderivaatide reaktsioonivõimelisus korreleerub molekuli ergastatud oleku energia väärtusega.

M. GOUBERGRITS, L. PAALME, J. PAHAPILL

L'ETUDE CINETIQUE DE LA PHOTODEGRADATION DES CERTAINS DERIVES
METHYLES DU BENSO[a]PYRENE

L'article concerne les résultats d'une étude sur la cinétique de la photodégradation des certains dérivés méthylés du benzo[a]pyrène dans l'atmosphère d'oxygène et d'argon et leurs spectres quasiliéaires d'excitation et de la fluorescence.

La réactivité des molécules du benzo[a]pyrène augmente avec le remplacement d'hydrogène par les groupes du méthyl. L'augmentation fixée de la réactivité des dérivés méthylés dépend du nombre et de la disposition des substituents dans la molécule, et est en corrélation linéaire avec l'hauteur du premier singulet des hydrocarbures cancérigènes.