

ЛИА ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 3,4-БЕНЗПИРЕНА

Выявление воздействия температуры на кинетику фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена, растворенного в различных органических жидкостях, имеет существенное значение не только в прикладном аспекте, но и в теоретическом (для уточнения представлений о механизме этого процесса). До настоящего времени публикаций по этому вопросу в специальной литературе обнаружить не удалось.

Методика исследования

Методика и результаты исследования процесса фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена с использованием в качестве неполярных растворителей октана и бензола описаны в [1, 2]. В данном случае в методику исследования и в схему экспериментальной установки внесены соответствующие поставленной задаче не очень сложные изменения. Подвергаемые облучению кварцевые кюветы установлены попарно на теплоизолирующих подставках в кварцевом термостате с циркулирующей водой, температура которой регулируется в пределах 20—45°С с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Адекватность облучения обеих проб установлена в контрольных опытах. Облучение производилось с помощью ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 без применения светофильтров. Интенсивность облучения определена в данном случае с помощью актинометрической системы и составляет неизменно $2 \cdot 10^{15}$ квант мл·сек. Исследование проведено с растворами химически чистого 3,4-бензпирена (фирмы «Fluka AG, Buchs SG») в бензоле и октане (х.ч.) при варьировании концентрации реагента в пределах $2-50 \cdot 10^{-5}$ М, длительности облучения от 60 до 300 мин, температура поддерживалась на уровне 20, 25, 35 и 45°.

Результаты исследования и их обсуждение

Первичная обработка экспериментальных данных свидетельствует о том, что в данной системе процесс фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена в октане и бензоле описывается макрокинетическим уравнением нулевого порядка. Результаты исследования в обработанном виде приведены в табл. 1 и 2 соответственно для растворов в октане и бензоле. На основании этих данных, в частности значений константы скорости суммарной реакции при различных температурах, нами определены величины кажущейся энергии активации и температурных коэффициентов по известному уравнению Аррениуса, которые также приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Кинетическая характеристика суммарного процесса превращения 3,4-бензпирена в октане при варьировании температуры (Интенсивность облучения $2,02 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек)

Показатели	Концентрация 3,4-бензпирена до облучения,															
	$M \cdot 10^{-5} \cdot 2,32$					$M \cdot 10^{-5} \cdot 4,76$					$M \cdot 10^{-5} \cdot 17,7$					
	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45
Константа скорости суммарной реакции (по 3,4-бензпирену), k , моль/л·ч· 10^{-6}	1,35	1,23	1,21	1,01	2,06	1,98	1,58	1,50	3,34	3,26	2,75	2,44				
Молярная степень превращения, k , сек $^{-1} \cdot 10^{-5}$	1,62	1,47	1,44	1,33	1,20	1,15	0,92	0,87	0,52	0,51	0,43	0,38				
Квантовый выход превращения 3,4-бензпирена, Φ , мол/квант· 10^{-4}	1,12	1,02	1,0	0,92	1,71	1,69	1,31	1,24	2,76	2,7	2,3	2,0				
Кажущаяся энергия активации, E , ккал/моль		-2,1				-2,3					-2,3					
Температурный коэффициент, γ		0,89-0,91				0,84-0,92					0,85-0,91					
Коэффициент корреляции, r		-0,9489				-0,9631					-0,9910					
Количество растворенного кислорода * в расчете на 3,4-бензпирен, моль/моль		642				314					84					

* Определено расчетным путем по растворимости кислорода воздуха в гексане $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2

Кинетическая характеристика суммарного процесса превращения 3,4-бензпирена в бензоле при варьировании температуры
(Интенсивность облучения $2,02 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек)

Показатели	Концентрация 3,4-бензпирена до облучения,																											
	$M \cdot 10^{-5} \cdot 2,7$							$M \cdot 10^{-5} \cdot 4,9$							$M \cdot 10^{-5} \cdot 25,1$							$M \cdot 10^{-5} \cdot 51,2$						
	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45	20	25	35	45				
Константа скорости суммарной реакции, k , $моль/л \cdot ч \cdot 10^{-6}$	4,5	3,97	2,91	1,98	6,48	5,41	3,72	3,04	9,2	7,85	6,07	3,97	14,9	13,2	9,93	6,61												
Молярная степень превращения, k' , $сек^{-1} \cdot 10^{-5}$	4,63	4,08	2,99	2,03	3,67	3,06	2,10	1,73	10,1	8,7	6,44	4,38	8,07	7,15	5,4	3,65												
Квантовый выход превращения 3,4-бензпирена, Φ , $мол/квант \cdot 10^{-4}$	3,73	3,28	2,41	1,64	5,35	4,48	3,08	2,51	7,6	6,49	5,05	3,28	12,3	10,8	8,22	5,56												
Кажущаяся энергия активации, E , $ккал/моль$		-6,2			-5,7				-6,3																			
Температурный коэффициент, γ		0,68-0,73			0,69-0,82				0,77-0,67																			
Коэффициент корреляции, r		-0,9994			-0,9770				-0,9568																			
Количество растворенного кислорода* в расчете на 3,4-бензпирен, $моль/моль$	259				143				83							14												

* Определено расчетным путем по растворимости кислорода воздуха в бензоле $7 \cdot 10^{-3}$ $моль/л$.

При рассмотрении этих данных отметим, прежде всего, что кажущаяся энергия активации процесса фотоокислительной дегградации 3,4-бензпирена во всех рассмотренных вариантах и при использовании обоих растворителей имеет отрицательное значение. Этот обнаруженный в эксперименте факт подтверждает результаты квантово-химических расчетов в [3] для полициклических ароматических углеводородов, в том числе 3,4-бензпирена и прочих «классических» канцерогенов, при протекании химических реакций нуклео- или электрофильного, а также радикального характера.

В полном соответствии с указанным явлением находится и закономерная тенденция к снижению скорости суммарного процесса по мере повышения температуры. Она находит отражение в семействах кривых (прямых) на рис. 1, построенных для различных концентрационных уравнений в случае дегградации бензпирена, растворенного в октане и бензоле. Методом наименьших квадратов произведена корреляция линейной зависимости между скоростью дегградации 3,4-бензпирена и температурой, значения коэффициента корреляции (приведены в табл. 1 и 2) свидетельствуют о довольно близкой отрицательной корреляции. Для каждого из этих уровней величина температурных коэффициентов с повышением температуры изменяется весьма незначительно. Обращает на себя внимание также небольшая в абсолютном выражении величина кажущейся энергии активации (около -2 и -7 ккал/моль для растворов в октане и бензоле). Эти обстоятельства свидетельствуют о принадлежности изучаемого суммарного процесса к категории превращений, лимитируемых диффузией, что характерно именно для фотохимических реакций. В свете сказанного получает достоверное объяснение тот факт, что величина кажущейся энергии активации процесса остается практически неизменной при значительном варьировании концентрации канцерогена в растворе (см. табл. 1 и 2).

На рис. 2 графически изображена зависимость кван-

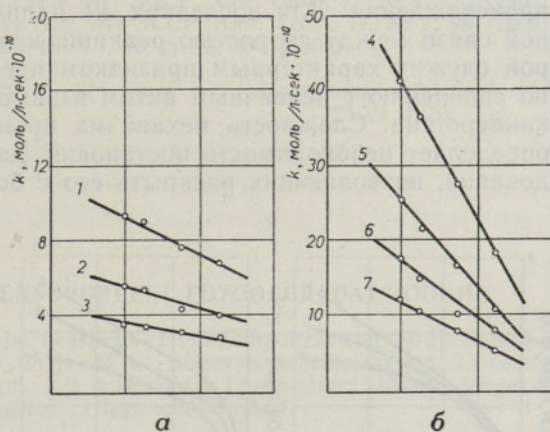


Рис. 1. Температурная зависимость скорости превращения 3,4-бензпирена, растворенного в октане (а) и бензоле (б), при концентрации реагента:

1 — $17,7 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $4,76 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $2,32 \cdot 10^{-5}$ М;
4 — $51,2 \cdot 10^{-5}$ М; 5 — $25,1 \cdot 10^{-5}$ М; 6 — $4,9 \cdot 10^{-5}$ М
и 7 — $2,7 \cdot 10^{-5}$ М.

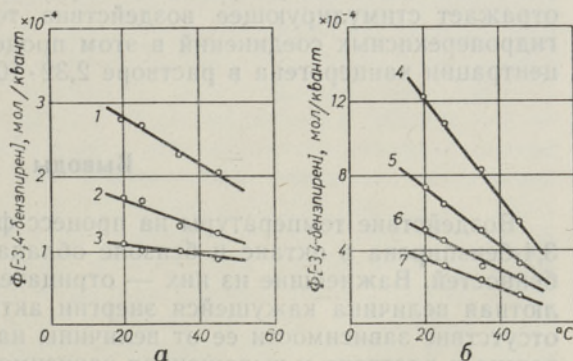


Рис. 2. Температурная зависимость квантовых выходов превращенного 3,4-бензпирена в октане (а) и бензоле (б) при различной концентрации 3,4-бензпирена. Обозначения кривых см. на рис. 1.

тового выхода превращенного 3,4-бензпирена от температуры при различных концентрационных уровнях, которая имеет линейный характер. Величина квантового выхода закономерно, хотя и в различном темпе для разных растворителей, снижается по мере повышения температуры.

Взаимосвязь явлений, на обсуждении которых мы остановились, становится особенно очевидной и логичной, если принять во внимание, что без облучения в данном температурном интервале скорость термических превращений 3,4-бензпирена ничтожна. Следовательно, все эти закономерности отражают исключительно превращения чисто фотохимического происхождения. Для последних же наличие выраженной функциональной связи между скоростью реакции, квантовым выходом и температурой служит характерным признаком преобладания вторичных явлений по сравнению с первичным актом взаимодействия фотона с молекулой канцерогена. Сложность механизма происходящих превращений предопределяет необходимость постановки дальнейших тщательных исследований, позволяющих раскрыть его с большей полнотой.

В заключение остановимся на изменениях, фиксируемых для растворителей под воздействием УФ-облучения в присутствии кислорода и происходящих одновременно с деградацией 3,4-бензпирена. Новых сведений в этом отношении для бензола по сравнению с данными из предыдущей работы [1] получить не удалось. Изучение же кинетики образования гидроперекисных соединений при использовании октана в качестве растворителя вновь подтверждает соображения о сенсбилизации этого процесса добавками 3,4-бензпирена [2]. На рис. 3а показано

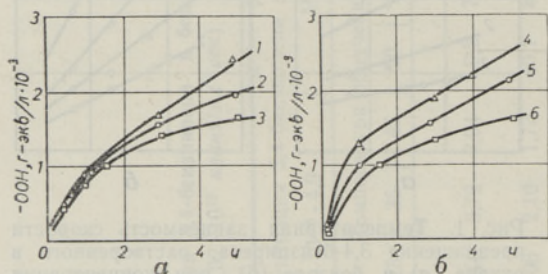


Рис. 3. Кинетика образования гидроперекисных функциональных групп при облучении октана в зависимости от концентрации 3,4-бензпирена (1 — 17,7; 2 — 4,75; 3 — $2,3 \cdot 10^{-5}$ М) при температуре 20° С (а) и как функция температуры (4 — 45°, 5 — 35°, 6 — 20°) при концентрации бензпирена $2,32 \cdot 10^{-5}$ М (б).

увеличение выхода гидроперекисных функциональных групп с повышением начальной концентрации канцерогена при температуре 20°. Рис. 3б отражает стимулирующее воздействие температуры на формирование гидроперекисных соединений в этом процессе при одной и той же концентрации канцерогена в растворе $2,32 \cdot 10^{-5}$ М.

Выводы

Воздействие температуры на процесс фотоокислительной деградации 3,4-бензпирена в октане и бензоле обладает рядом специфических особенностей. Важнейшие из них — отрицательное значение и малая абсолютная величина кажущейся энергии активации суммарного процесса, отсутствие зависимости ее от величины начальной концентрации канцерогена в растворе и выраженная зависимость кинетических показателей от температуры. Эти особенности свидетельствуют о том, что все фиксируемые превращения канцерогена — формирование продуктов окисления или участие его в ассоциативных реакциях — имеют чисто фотохимическое происхождение и являются результатом протекания вторич-

ных процессов, а не первичного акта взаимодействия фотона с молекулой 3,4-бензпирена.

Химическая природа растворителя не сказывается на характере установленных кинетических закономерностей, но отражается на их количественной характеристике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 4, 425 (1968).
2. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 2, 99 (1968).
3. Hoffmann F., Theoret. chim. acta (Berl.), **15**, Nr. 5, 393 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/VI 1970

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

TEMPERATUURI MÖJU 3,4-BENSOPÜREENI FOTODEGRADATSIOONILE

3,4-bensopüreeeni lahust oktaanis ja benseenis lagundati ultraviolettkiirguse toimel 1 kuni 5 tundi temperatuuridel 20, 25, 35 ja 45°C. Sõltuvalt lahustajast on 3,4-bensopüreeeni aktivatsioonienergia —7 kuni —2 kcal/mool. Temperatuuri tõusul langevad muundunud 3,4-bensopüreeeni kvantsaagised ja lagunemiskiirused.

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

TEMPERATURE EFFECTS IN THE PHOTODEGRADATION OF 3,4-BENZOPYRENE

Effects of temperature on the photochemical degradation of 3,4-benzopyrene are studied. Thus the solution of 3,4-benzopyrene in benzene or octane was irradiated at 20, 25, 35 and 45°C with a low pressure Hg-lamp, for 1 to 5 hrs. The value of activation energy of 3,4-benzopyrene is —7 to —2 kcal/mole depending on the nature of solvent. The quantum yields and the reaction rate of the degradation of 3,4-benzopyrene decrease with an increase in the temperature.