

ЛИА ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПИРЕНА

Изучению процесса фотолиза пирена в растворах посвящен ряд публикаций [1-6]. Установлено, что первичным актом фотолиза пирена является переход его молекулы в возбужденное синглетное состояние с дальнейшей интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние [1], причем наличие кислорода увеличивает вероятность перехода [2]. При использовании полярных растворителей величина квантового выхода триплетного состояния оказывается пониженной; в спиртах наряду с возбужденными молекулами образуются катион-радикалы пирена, причем ионизация протекает как двухквантовый процесс.

Сведения же о кинетике фотодеградации пирена в литературе весьма ограничены. Сошлемся на работу [5], согласно которой пирен, растворенный в циклогексане, не поддается разрушающему воздействию светового излучения даже после продолжительной экспозиции, т. е. в условиях, при которых бенз(а)пирен подвержен разложению на 30%. По данным же [6], пирен в водном растворе деградирует быстрее, чем бенз(а)пирен. Поскольку существует тесная взаимосвязь между структурой полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и их реакционной способностью в процессах деградации, инициированных УФ-излучением [7], авторам представилось целесообразным распространить кинетические исследования и на пирен — распространенный представитель данного класса соединений и сопутствующий компонент канцерогенных ПАУ в технических загрязнениях среды.

Экспериментальное исследование проведено в установке и по методике, описанной в наших предыдущих сообщениях [7-9] для фотодеградации бенз(а)пирена и его изомера бенз(е)пирена. Опыты поставлены при неизменных интенсивности облучения $1,7 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек и температуре $25 \pm 1,0^\circ \text{C}$ с растворами в ацетоне, метаноле, 96%-ном водном этаноле, *n*-октане и бензоле при концентрации пирена от 1 до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Облучение проведено в среде аргона и в атмосфере кислорода при небольшом избыточном давлении газа (около 50 мм вод. ст.). В качестве растворителей использованы отечественные реактивы марки «х. ч.», подвергнутые нами дополнительной очистке, и пирен чистый импортный (Швейцария).

Содержание пирена в реакционной смеси определяется путем отделения последней в тонком незакрепленном слое окиси алюминия второй степени активности в восходящем потоке при использовании растворителя хлороформ-петролейный эфир (1:9). Наличие пирена обнаруживается по зеленой флуоресценции на пластине в ультрафиолетовом свете. После вымывания бензолом концентрация пирена в растворе определяется спектрофотометрическим способом по измерению максимума поглощения в полосе 337 нм ($\lg \epsilon = 4,69$) при внесении поправки с учетом фона.

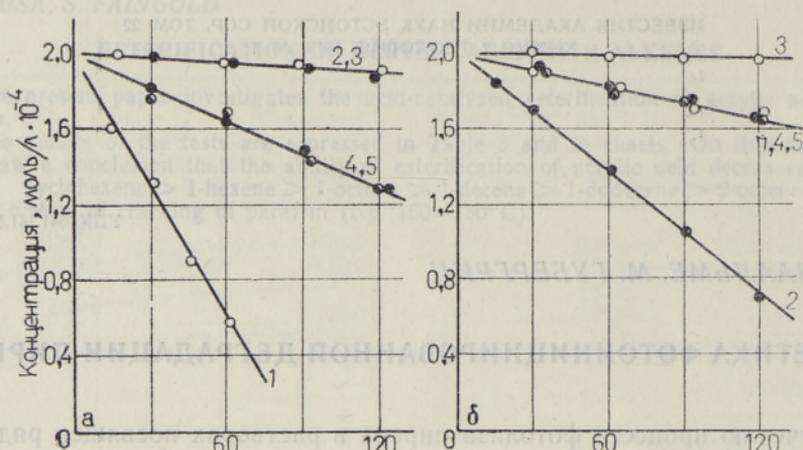


Рис. 1. Кинетические кривые деградации пирена в ацетоне (1), метаноле (2), бензоле (3), октане (4) и этаноле (5) при наличии (а) и отсутствии кислорода (б).

Результаты первичной обработки экспериментальных данных приведены на рис. 1 в виде двух групп кинетических кривых. Судя по графику, суммарный процесс во всех воспроизведенных вариантах отвечает кинетическому уравнению нулевого порядка при расчете по убыли ПАУ. Рассчитанные на основе этих данных значения константы скорости (k), константы деградации (k') и квантового выхода (Φ) суммарной реакции приведены в таблице.

Кинетика фотодegradации пирена

(Интенсивность облучения $1,7 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек, концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура $25 \pm 1,0^\circ \text{C}$)

Показатели	Ацетон		Метанол		Этанол (96%)		n-Октан		Бензол	
	Ag	O ₂	Ag	O ₂	Ag	O ₂	Ag	O ₂	Ag	O ₂

Константа скорости (k), моль/л·ч · 10^{-5}

1,8 14,3 6,1 0,7 1,6 3,2 1,5 3,8 0,1 0,6

Константа деградации (k'), сек⁻¹ · 10^{-5}

2,3 18,0 6,6 0,8 1,9 3,7 1,8 4,6 0,1 0,7

Квантовый выход (Φ), молек/квант · 10^{-4}

1,8 14,1 6,0 0,7 1,6 3,2 1,5 3,7 0,1 0,6

Изучение состава продуктов, которое проведено путем многократного разделения смеси в тонком слое окиси алюминия при использовании элюента бензол-ацетон (9:1) [10], позволяет обнаружить в полосе с желтой окраской ($R_f=0,44$) соединение, спектр поглощения которого (рис. 2) идентичен известному из литературы [11] 1,6-пиренхинону. Судя по УФ-спектрам, полосы с красной ($R_f=0,40$) и лиловой ($R_f=0,60$) флуоресценцией отвечают соответственно 1,8-пиренхинону и 1-гидрокси-пирену [12]. При использовании элюента хлороформ-петролейный эфир (1:9) в смеси идентифицированы 1-метилпирен и 1-метокси-пирен в по-

лосах с лиловой и синей флуоресценцией ($R_f=0,40$ и $0,50$ соответственно). Первый из них обнаружен лишь в продуктах деградации пирена в атмосфере аргона, количество гидроксипирена и 1,8-хинона в обоих случаях весьма мало, и они идентифицированы только качественно.

Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы, количественная характеристика процесса фотодеградации пирена определяется по-прежнему [7-9] природой растворителя и наличием кислорода в системе.

Значения константы скорости суммарной реакции и прочих кинетических показателей при деградации в атмосфере аргона убывают в ряду: метанол > ацетон > этанол > *n*-октан > бензол, т. е. в последовательности, отличной от обнаруженной нами для бензпиренов. Скорость деградации пирена в метаноле оказывается в 3 раза выше, чем в ацетоне, а в бензоле резко, в 15—16 раз, снижается по сравнению с данными для октана и этанола. В присутствии кислорода реакционный ряд изменяется: на первое место выходит раствор в ацетоне, за ним следуют октан, этанол, метанол и бензол, причем различия в показателях для последних двух систем невелики. Близки также значения константы скорости окисления пирена в октане и этаноле. К дальнейшему обсуждению, наряду с данными таблицы, целесообразно привлечь кинетиче-

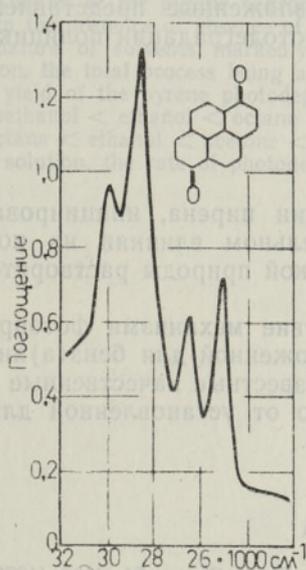


Рис. 2. Спектр поглощения 1,6-пиренхинона.

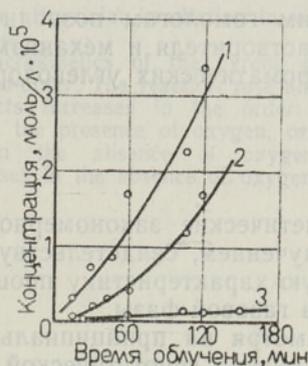


Рис. 3. Кинетика образования продуктов фотодеградации пирена в ацетоне: 1 — 1,6-пиренхинон, 2 — 1-метоксипирен, 3 — 1-метилпирен.

ские кривые на рис. 3 для формирования некоторых продуктов фотодеградации пирена, растворенного в ацетоне.

Судя по всем приведенным данным, можно полагать, что несмотря на некоторые различия механизма фотодеградации пирена в принципе отвечает гипотетической схеме, предложенной нами ранее для бенз(а)-пирена в сходных условиях. Очевидно, процесс активации молекул пирена также протекает по двухфотонному механизму через синглетное в триплетное возбужденное состояние [1, 13] с последующей передачей энергии возбуждения молекулам растворителя. Последние, в зависи-

мости от их химической природы, либо диссоциируют с образованием свободнорадикальных продуктов и водорода, либо аккумулируют переданную им энергию.

В отсутствии кислорода продукты фотораспада растворителя непосредственно взаимодействуют с молекулами ПАУ либо рекомбинируют. При этом протекают первичные реакции со свободными радикалами, которые приводят к образованию гидрокси-, метил- и метоксипиренов, идентифицированных в реакционной смеси.

Наличие кислорода изменяет гамму и соотношение скоростей реакций, протекающих в системе (см. также [2]). Он взаимодействует со свободнорадикальными продуктами фотораспада растворителя с образованием перекисных радикалов.

Судя по рис. 3, комплекс реакций окисления, приводящих к образованию хинонов, протекает примерно вдвое быстрее суммарной реакции, завершаемой метоксилированием. Продукты метоксилирования для бенз(а)пирена или бенз(е)пирена идентифицировать не удалось.

Поскольку речь зашла о сопоставлении процессов фотодеградации пирена и его пятичольчатых гомологов, полезно указать на наличие двух характерных реакционных рядов: для растворов в ацетоне, метаноле и бензоле активность убывает в следующей последовательности: бенз(а)-пирен > пирен > бенз(е)пирен; для растворов же в этаноле и *n*-октане расположение меняется и отвечает ряду: пирен > бенз(е)пирен > бенз(а)пирен как в среде аргона, так и в атмосфере кислорода.

Дальнейшее накопление экспериментальных данных применительно к другим гомологам позволит уточнить изложенные представления о роли растворителя и механизме процесса фотодеградации полициклических ароматических углеводородов.

Выводы

Кинетические закономерности деградации пирена, инициированной УФ-излучением, свидетельствуют о значительном влиянии на количественную характеристику процесса химической природы растворителя и состава газовой фазы.

Несмотря на принципиальное соответствие механизма фотопревращения пирена гипотетической схеме, предложенной для бенз(а)пирена, своеобразное строение пирена определяет известные качественные отличия в реакционной способности последнего от установленной для его канцерогенного гомолога в тех же условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richards J. T., West G., Thomas J. K., J. Phys. Chem., 74, 4137 (1970).
2. Goldschmidt C. R., Potashnik R., Ottolenghi M., J. Phys. Chem., 75, 1025 (1971).
3. Potashnik R., Goldschmidt C. R., Ottolenghi M., Chem. Phys. Letters, 9, 424 (1971).
4. Jousot-Dubien J., Lesclaux R., Proc. Int. Symp., 1967, p. 197.
5. Kuratsune M., Hirohata T., Nat. Cancer Inst. Monogr., No. 9, 117 (1962).
6. Ильницкий А. П., Ершова К. П. и др., Гигиена и санитария, № 4, 8 (1971).
7. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 127 (1971).
8. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 48 (1972).
9. Паальме Л. П., Губергриц М. Я., Материалы IV Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды, Таллин, 1972, с. 62.
10. Веттиг К., Гигиена и санитария, № 12, 56 (1964).

11. Jäger J., Z. Anal. Chem., 255, 281 (1971).
12. Boyland E., Sims P., Biochem. J., 90, 391 (1964).
13. Паальме Л. П., Уйбопуу Х. М., Пахапилль Ю. А., Губергриц М. Я., II Всесоюзное совещание по механизму радикальных реакций окисления. Тезисы докладов, Таллин, 1972.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/1 1973

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

PÜREENI FOTONITSIEERITUD DEGRADATSIOONI KINEETIKA

Uuriti püreeni degradatsiooni kineetikat erinevates lahustajates nii hapniku manulusel kui ka hapnikuvabas keskkonnas, kasutades protsessi aktiveerimiseks ultraviolettkiirgust.

Selgus, et summaarne püreeni lagunemine toimub nulljärku reaktsioonina, kusjuures lagunemise kiirus sõltub lahustajatest ning gaasilisest atmosfäärist.

Degradatsiooni kiirus ja degradatsiooniproduktide kvantsaagised suurenevad hapniku manulusel reas benseen < metanool < etanool < oktaan < atsetoon, hapniku puudumisel aga reas benseen < oktaan < etanool < atsetoon < metanool.

LIA PAALME, M. GUBERGRITS

THE KINETICS OF PHOTO-INDUCED DEGRADATION OF PYRENE

The kinetics of the pyrene degradation induced by ultraviolet irradiation in various solvents in the presence or absence of oxygen is studied.

The nature of solvents markedly affects the macrokinetics of the pyrene photodegradation, the total process being always of the zero-order. The reaction rate and the quantum yield of the pyrene photodegradation products increases in the order: benzene < methanol < ethanol < octane < acetone — in the presence of oxygen, or benzene < octane < ethanol < acetone < methanol — in the absence of oxygen. In methanol solution, the rate of photodegradation increases in the absence of oxygen.