

Анника ЛОПП

КИНЕТИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ 7,12-ДИМЕТИЛБЕНЗ(а)АНТРАЦЕНА

Annika LOPP. MÕNINGATE 7,12-DIMETÜÜLBENS(a)ANTRATSEENI OKSÜDATSIiooni VANEPRODUKTIDE FOTAINITSIEERITUD OKSÜDEERIMISE KINEETIKA

Annika LOPP. KINETICS OF PHOTOSENSITIZED OXIDATION OF SOME INTERMEDIATE OXIDATION PRODUCTS OF 7,12-DIMETHYLBENZ(a)ANTHRACENE

В [1] дана оценка кинетике фотоокисления 7,12-диметилбенз(а)антрацена (ДМБА) и составу продуктов реакции с целью сопоставить этот процесс с ферментативным окислением данного полициклического ароматического углеводорода (ПАУ) в биологических системах. Ниже рассмотрены основные результаты второго этапа исследования, проведенного с двумя оксиметильными производными ДМБА (7-оксиметил-12-метилбенз(а)антраценом (7-ОНМ-12-МБА) и 7,12-диоксиметилбенз(а)антраценом (7,12-диОНМБА)), которые являются продуктами метаболического окисления ДМБА в клетке.

Указанные соединения синтезировались по методикам, описанным в [2, 3]. В эксперименте в качестве растворителя использовались бензол «хч» и 96% -ный водный этанол. Описание экспериментальной установки и методики исследования приведено ранее [1]. УФ-облучение растворов проводилось при интенсивности $0,24 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек в волновой области около 365 нм (лампа СВД 120-А с фильтром УФС-3). Концентрации обоих реагентов измерялись по величине оптической плотности раствора при максимуме поглощения в области 297 нм после соответствующей проверки правомерности этого принципа.

Продукты фотолитиза 7-ОНМ-12-МБА после предварительного удаления растворителя при пониженном давлении разделяли хроматографически в тонком слое по описанной ранее методике, а реакционную смесь из эксперимента с 7,12-диОНМБА — на пластинках «Silufol» (мобильная фаза — смесь бензола и ацетона; 9 : 1). Спектры поглощения продуктов, сконцентрированных в определенных областях разделительной пластины, снимались для их растворов в этаноле.

Результаты и их обсуждение

Обработка полученных данных показывает, что суммарная реакция фотодеградации оксиметильных производных ДМБА, как и реакция фотоокисления исходного ДМБА, описывается кинетическим уравнением первого порядка. Из таблицы видно, что изученные соединения по величине скорости фотоокисления расположены в ряду: ДМБА > 7-ОНМ-12-

**Кинетическая характеристика процесса окислительной
фотодеградации ДМБА и его метаболитов (растворы в этаноле)**

Углеводород	Концентрация, 10^{-4} , М	Константа скорости, 10^{-2} , мин $^{-1}$	Начальная скорость, 10^{-5} , моль/л·мин	Квантовый выход (Φ_0), молекул/квант	Скорость деградации 50% ного исходного ПАУ, 10^{-5} , моль/л·мин	Квантовый выход (Φ_{50}), молекул/квант
ДМБА	0,90	3,84	0,346	0,0148	0,250	0,0107
7-ОНМ-12-МБА	1,02	1,33	0,136	0,0058	0,098	0,0042
7,12-диОНМБА	1,04	0,38	0,040	0,0017	0,029	0,0012

-МБА > 7,12-диОНМБА. Квантовый выход фотоокисления ДМБА превышает соответственно в 2,5 и 9 раз квантовый выход его метаболитов, что согласуется с установленной ранее [4] закономерностью для реакционной способности мезозамещенных производных антрацена: уменьшение электронной плотности у мезоуглеродных атомов антрацена приводит к снижению квантового выхода фотоокисления в данном ряду углеводородов. Примечательно, что в процессе соокисления ДМБА и одного из его оксиметильных производных при концентрационном соотношении 1 : 1 или 1 : 2 скорость деградации каждого из этих продуктов не отличается от скорости их раздельного окисления.

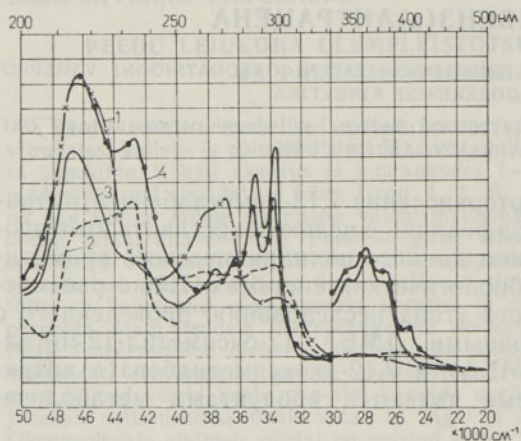


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов фотодеградации 7-ОНМ-12-МБА (продукт 3). 1 — зеленая, 2 — фиолетовая, 3 — фиолетовая, 4 — фиолетовая.

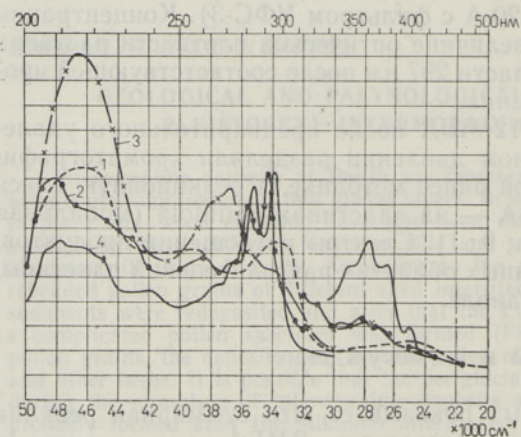


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов фотодеградации 7,12-диОНМБА (продукт 4). 1 — желтая, 2 — фиолетовая, 3 — зеленая, 4 — фиолетовая.

При исследовании продуктов фотолитиза 7-ОНМ-12-МБА и 7,12-диОНМБА по специфичным спектрам поглощения [4] и способности окрашиваться в коричневый цвет под действием серной кислоты определены соответствующие фотоокиси. Результаты количественного определения показывают, что фотоокись в обоих случаях по выходу является преобладающим продуктом реакции фотоокисления. Однако по мере перехода от ДМБА к 7,12-диОНМБА в реакционной смеси увеличивается доля прочих продуктов. Так, к моменту 50%-ного разложения исходного реагента содержание фотоокиси в

реакционной смеси составляет для ДМБА 45%, для 7-ОНМ-12-МБА — 35—40%, а для 7,12-диОНМБА — 25—30%. При деградации 7,12-диОНМБА в числе прочих продуктов установлено около 6% бенз(а)антрахинона — продукта более глубокой степени окисления (в условиях описанного выше эксперимента). Спектры наиболее характерных побочных продуктов фотоокисления 7-ОНМ-12-МБА и 7,12-диОНМБА приведены на рис. 1 и 2 (в порядке снижения R_f). Как видно из рис. 1 и 2 в результате фотопревращений в некоторых продуктах ароматический скелет углеводородов сохраняется (4 на рис. 1 и 2 на рис. 2), а в некоторых — разрушается. В обоих случаях возникает неизвестный продукт окисления с зеленой флуоресцентной окраской и характерным спектром. В той же реакционной смеси для 7,12-диОНМБА обнаружен и другой продукт, очевидно, также хиноидной структуры (1 на рис. 2). Продукт аналогичного строения получен и в результате облучения раствора 7-ОНМ-12-МБА вплоть до разложения около 90%. Поскольку из [1] известно, что соединения хиноидного характера отсутствуют в смеси первичных продуктов фотодеградации ДМБА, этот факт косвенно показывает, что оксиметильные производные ДМБА при образовании из него бенз(а)антрахинона являются промежуточными продуктами реакции. Такое предположение высказано и в [5] при окислении ДМБА в системе аскорбиновой кислота — Fe^{2+} -кислород. Особо важно то, что в реакционной смеси продуктов фотоокисления указанных метаболитов ДМБА не удается обнаружить соединения, которые образуются в результате их ферментативного окисления в клетке.

Выводы

1. Уменьшение электронной плотности у мезоуглеродных атомов бенз(а)антрацена сопровождается закономерным снижением квантового выхода фотоокисления в реакционном ряду его производных: ДМБА > 7-ОНМ-12-МБА > 7,12-диОНМБА. При переходе от ДМБА к 7,12-диОНМБА уменьшается содержание фотоокси в реакционной смеси и возрастает доля прочих продуктов фотопревращения.

2. Оксиметильные производные ДМБА, очевидно, являются промежуточными продуктами при фотоокислении ДМБА до бенз(а)антрахинона.

3. В числе продуктов фотоиницированного окисления метаболитов ДМБА не удается обнаружить соединения, по структуре соответствующие продуктам ферментативного окисления этих реагентов в клетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопп А., Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 25, № 1, 22 (1976).
2. Бронувицкая В. П., Кизельштейн А. А., Оглоблина И. А., Берлин А. Я., Ж. прикл. химии, 43, 2116 (1970).
3. Badger G. M., Cook J. W., J. Chem. Soc., 802 (1939).
4. Вембер Т. М., Киянская Л. А., Черкасов А. С., Ж. общ. химии, 33, 2342 (1963).
5. Boyland E., Sims P., Biochem. J., 95, 780 (1965).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/IV 1975