

В. ЧЕКУЛАЕВ, И. ШЕВЧУК

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ОН·-РАДИКАЛОМ

V. TSEKULAJEV, I. SEVTSUK. MONINGATE POLUTSÜKLILISTE AROMAATSETE SUSIVESINIKE
VOIME REAGEERIDA OH·-RADIKAALIGA

V. TCHEKULAYEV, I. SHEVCHUK. REACTIVITY OF SOME POLYCYCLIC AROMATIC HYDRO-
CARBONS WITH OH·-RADICAL

(Представил М. Губергриц)

Окислительное превращение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) под воздействием такого агента, как гидроксильный радикал — $\text{OH}\cdot$ может протекать *in vivo*, а также в природных водах, обуславливая их самоочищение. Однако до настоящего времени отсутствуют данные о реакционной способности многих ПАУ, в том числе и канцерогенного бенз(а)пирена (БП), с указанным окислителем.

Методика эксперимента

Для определения относительных констант скоростей взаимодействия $\text{OH}\cdot$ -радикала с ПАУ использовался метод конкурентного акцептора. В роли последнего выступал синтезированный нами по методике [1] *n*-нитрозодиметиланилин (*n*-НДМА), предложенный в качестве специфического акцептора для $\text{OH}\cdot$ -радикалов [2]. Изучались следующие ПАУ: антрацен, пирен (оба х. ч.) и бенз(а)пирен (чистый) фирмы «Fluka AG» (Швейцария). Методика кинетического эксперимента заключалась в соокислении исследуемого ПАУ с *n*-НДМА при фотохимическом разложении водного раствора перекиси водорода, что, как известно [3], сопровождается генерированием $\text{OH}\cdot$ -радикалов. 0,02 М раствор перекиси водорода (х. ч.) облучался светом (с длиной волны 254 нм), выделенным с помощью интерференционного светофильтра из общего спектра излучения лампы ДРШ-1000.

Водные растворы изучаемых ПАУ готовились следующим образом. В дистиллированную воду при перемешивании вводился раствор изучаемого ПАУ в ацетоне с последующим удалением ацетона вакуумной отгонкой. Следует отметить, что растворы ПАУ готовились из расчета их растворимости в воде. Все опыты проведены при комнатной температуре (22—25 °С) и при pH 9 (0,05 М раствор буры). Определение содержания БП в водном растворе проводили с помощью метода Шпольского на спектрометре ДФС-12 при 77 К. Исходные

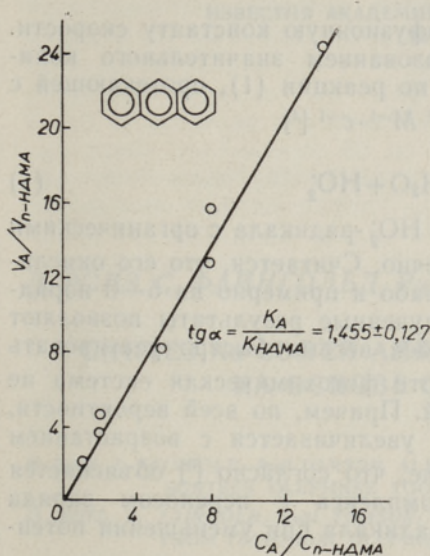


Рис. 1. Зависимость соотношения скоростей деградации антрацена и *n*-НДМА от соотношения их концентраций. ($C_{\text{антрацен}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М).

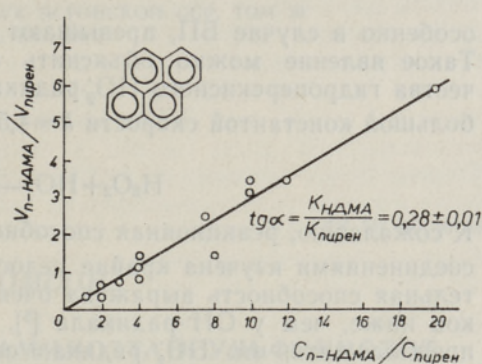
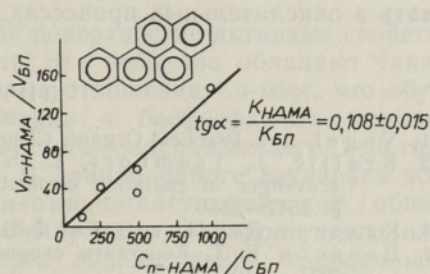


Рис. 2. Зависимость соотношения скоростей деградации пирена и *n*-НДМА от соотношения их концентраций. ($C_{\text{пирен}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М).

Рис. 3. Зависимость соотношения скоростей деградации бенз(а)пирена и *n*-НДМА от соотношения их концентраций. ($C_{\text{БП}} = 4 \cdot 10^{-10}$ М).



концентрации *n*-НДМА, пирена, антрацена, а также их изменения в ходе кинетического эксперимента определялись прямым спектрофотометрированием на приборе Specord UV VIS.

Результаты

Тангенсы угла наклона прямых (рис. 1—3) представляют собой соотношение констант скоростей взаимодействия гидроксильных радикалов с соответствующим ПАУ и *n*-НДМА. На основе полученных отношений рассчитаны константы скоростей взаимодействия исследуемых ПАУ с $\text{OH}^\cdot$ -радикалом, поскольку для *n*-НДМА аналогичная константа составляет $7,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4]. Таким образом, константа скорости взаимодействия $\text{OH}^\cdot$ -радикала составляет для:

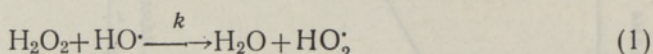
$$\text{антрацена} - (1,09 \pm 0,09) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$\text{пирена} - (2,67 \pm 0,09) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$\text{бенз(а)пирена} - (6,9 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Как видно из приведенных выше результатов, полученные константы,

особенно в случае БП, превышают диффузионную константу скорости. Такое явление можно объяснить образованием значительного количества гидроперекисного $\text{HO}_2\cdot$ -радикала по реакции (1), протекающей с большой константой скорости $k = 4,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4].



К сожалению, реакционная способность $\text{HO}_2\cdot$ -радикала с органическими соединениями изучена крайне недостаточно. Считается, что его окислительная способность выражена очень слабо и примерно на 5—6 порядков ниже, чем у $\text{OH}\cdot$ -радикала [5]. Полученные результаты позволяют предположить, что $\text{HO}_2\cdot$ -радикал способен весьма быстро реагировать с ПАУ, поскольку примененная в работе фотохимическая система не содержит других частиц — окислителей. Причем, по всей вероятности, реакционная способность ПАУ с $\text{HO}_2\cdot$ увеличивается с возрастанием числа ароматических циклов в молекуле, что согласно [6] объясняется увеличением энергии стабилизации комплекса с переносом заряда между молекулой ПАУ и перекисного радикала при уменьшении потенциала ионизации ПАУ.

Таким образом, реакция $\text{OH}\cdot$ -радикала с изученными ПАУ происходит с высокими значениями констант скоростей, что следует учитывать в окислительных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel, A. J. Practical Organic Chemistry. London, 1956, p. 573.
2. Kraljić, J., Trumbore, C. N. p-nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry. — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, N 12, p. 2547—2550.
3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968, с. 162.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971, с. 191.
5. Высоцкая Н. А. Реакционная способность радикалов $\text{OH}\cdot$, O^- , $\text{HO}_2\cdot$ и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. — Успехи хим., 1973, т. 42, вып. 10, с. 1843—1853.
6. Полуэктов В. А. К механизму торможения органических веществ полициклическими ароматическими углеводородами. — Доклады АН СССР, 1970, т. 194, № 4, с. 857—860.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/IX 1980