

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ БЕНЗ(А)ПИРЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Клюев С.А.

Южное отделение ФГБУН Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Геленджик

Клюев С.А.,
Южное отделение ФГБУН
Института океанологии
им. П.П. Ширшова РАН

Бенз(а)пирен относится к полициклическим ароматическим углеводородам [1]. Данное соединение образуется при высокой температуре (например, в процессе горения веществ) и отличается термодинамической стабильностью. Его считают органическим загрязнителем и обнаруживают в почве, донных отложениях и воде. Медленно происходит деструкция этого соединения в результате химических и биохимических процессов. Некоторые превращения бенз(а)пирена связаны с процессами электронного переноса. В результате акцептирования электрона молекулой бенз(а)пирена получается анион-радикал, а при отдаче электрона - катион-радикал. Данные частицы отличаются высокой реакционной способностью. Например, катион-радикал бенз(а)пирена быстро реагирует с водой, образуя 6-гидроксибенз(а)пирен, который окисляется в присутствии кислорода. Молекула бенз(а)пирена способна перейти в возбужденное состояние и затем испустить энергию в виде света или вступить в химическое превращение. Биохимические превращения бенз(а)пирена связаны с наличием микросомальных смешанно-функциональных оксидаз (класс ферментов, содержащих различные формы цитохрома *P-450*), при участии которых бенз(а)пирен превращается в кислородосодержащие соединения (эпоксиды, диолы и др.). При этом катион-радикал бенз(а)пирена может и не образовываться. В таком случае фермент активирует кислород для его взаимодействия с молекулой бенз(а)пирена. Химически эпоксид бенз(а)пирена превращается в смесь диолов путем изомеризации, а в случае биохимического процесса имеет место присоединение воды. Ферментативная реакция эпоксиды с водой является стереоспецифичной. Ясно, что пути химических и биохимических превращений бенз(а)пирена несколько отличаются.

Изучение ион-радикальных и радикальных частиц бенз(а)пирена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) затруднительно. В случае катион-радикала из-за асимметрии частицы (все двенадцать протонов являются неэквивалентными) должны наблюдаться 4096 линий в сигнале ЭПР. Понятно, почему при исследовании атомно-молекулярных частиц подобного типа на первый план выступают расчетные методы.

Эмпирические, полуэмпирические методы и метод молекулярной динамики [2] были использованы для изучения атомно-молекулярных частиц указанных соединений и их ассоциатов. В результате проведения компьютерных экспериментов определены структуры частиц и их энергетические параметры. Важной наглядной характеристикой частиц является наличие или отсутствие планарности, что связано с ароматичностью сопряженной системы. Значение потенциалов ионизации полициклических углеводородов, к которым относится изучаемое соединение, используют для предсказания возможности их участия в ферментативных реакциях в качестве субстратов. Ассоциация оказывает влияние на физико-химические характеристики частиц. Простейший тип ассоциата – димер. Крайние структуры димера связаны с параллельной и перпендикулярной ориентацией циклов.

Полученный материал может быть использован для того, чтобы выделить основные пути химической и биохимической деградации бенз(а)пирена и определить производные данного соединения, которые (наряду с бенз(а)пиреном) представляют потенциальную экологическую опасность.

Литература

1. Chemical Carcinogenesis/edited by T'so P.O.P. and DiPaolo J. A. New York: Dekker, 1974.
2. Jensen F. Introduction to computational chemistry. New York: Wiley, 2007.