

EL DESCUBRIMIENTO DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
POLICICLICOS NITRADOS DE ESTRUCTURA INESPERADA EN
EL AIRE QUE RESPIRAMOS Y LA EVIDENCIA DE LA OCURRENCIA
DE REACCIONES ATMOSFERICAS RADICALARIAS

Giuseppe L. Squadrito *** y William A. Pryor **

"THE OCURRENCE OF NITRATED POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS OF UNEXPECTED STRUCTURE IN OUR
BREATHING AIR AND THE EVIDENCE FOR ATMOSPHERIC
REACTIONS INVOLVING FREE RADICALS"

Giuseppe L. Squadrito and William A. Pryor

Abstract: The reaction mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrogen dioxide in solvents of low polarity involves free radicals. The reaction products obtained under these conditions are similar to those found in ambient air samples, suggesting a common reaction mechanism.

INTRODUCCION

El advenimiento de instrumentos comerciales de cromatografía de gases con columnas capilares de alta resolución interfaseados con espectrómetros de

* PUCP, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

** Biodynamics Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, La 70803, USA.

masas permite hoy en día la detección e identificación de diversos componentes presentes en solo partes por billón en mezclas de suma complejidad. Este ha sido el método elegido para el estudio de las sustancias orgánicas provenientes de diversas actividades antropogénicas, que se adhieren a las partículas de polvo presentes en el aire que respiramos. De estas sustancias orgánicas, las que han atraído el mayor interés de los científicos dedicados a resguardar el medio ambiente son los hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados (HAPN), debido a que entre ellos se encuentran los más potentes carcinógenos y mutágenos [1-3].

Hasta unos años atrás, se pensaba que la presencia de los HAPN en muestras ambientales estaba relacionada principalmente con el escape de máquinas de combustión incompleta (principalmente automóviles y camiones) y con menor importancia, con descargas provenientes de las industrias de colorantes, explosivos y farmacéuticos. Sin embargo, estudios recientes indican que se han identificado en muestras ambientales ciertos HAPN que no se encuentran presentes en muestras de escape de motores de gasolina ni diesel. Más aún, la presencia de ciertos HAPN en muestras ambientales tampoco puede ser explicada por el mecanismo clásico de nitración electrofílica, ampliamente difundido en los procesos industriales. Por ejemplo, se encontró que el HAPN más abundante en Claremont, St. Louis, Washington (USA) y en Aurskorg (Noruega), es el 2-nitrofluoranteno [4]. Curiosamente, el 2-nitrofluoranteno es el único de los cinco posibles isómeros que no se forma en condiciones de nitración electrofílica [5] ni se encuentra presente en muestras provenientes del escape de máquinas de combustión incompleta [6]. Similarmente, las relaciones 2-nitronaftaleno: 1-nitronaftaleno y 2-nitropireno: 1-nitropireno en el medio ambiente [4], son mucho más altas que las que predice la nitración electrofílica. Otros casos, como el del 1,3-dinitronaftaleno, el cual ha sido detectado en muestras ambientales en Japón [7], desafían las reglas de orientación de la química orgánica básica.

Actualmente, casi la totalidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y cerca del 70-90% de los óxidos de nitrógeno presentes en el medio ambiente proceden de fuentes antropogénicas [8]. Podríase entonces postular que ocurren nitraciones en la fase gaseosa y/o en la superficie de partículas sólidas, portadoras de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Asimismo, debido a la ausencia del solvente estabilizador de intermediarios catiónicos y a que el más abundante de los óxidos de nitrógeno es el NO_2 , la nitración en cuestión podría proceder por un mecanismo que envuelva radicales libres.

Nosotros hemos estudiado las reacciones de ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos con el dióxido de nitrógeno en solventes poco polares, prin-

principalmente en tetracloruro de carbono, simulando las condiciones en fase gaseosa que ocurrirían en la atmósfera. Presentamos a continuación algunos de nuestros resultados.

HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS NO ALTERNANTES: EL CASO DEL FLUORANTENO

El fluoranteno, uno de los hidrocarburos policíclicos aromáticos más abundante en los combustibles fósiles, fue estudiado debido a que es un hidrocarburo no alternante. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos no alternantes se caracterizan porque sus complejos sigma tienen el orbital central enlazante o antienlazante, difiriendo en ésto de los hidrocarburos alternantes, en los que el orbital en cuestión es no enlazante [9]. Esta propiedad de los hidrocarburos no alternantes se manifiesta en una distribución de productos dependiente del tipo de mecanismo (y del tipo de complejo sigma, v. gr. catiónico, radical o aniónico). La distribución de productos puede ser predicha teóricamente por técnicas sencillas, como la de Huckel, o la teoría de perturbación; sin embargo, la condición indispensable para que este modelo teórico sirva para explicar la distribución de productos de reacción es que el complejo sigma sea determinante de la velocidad y los productos.

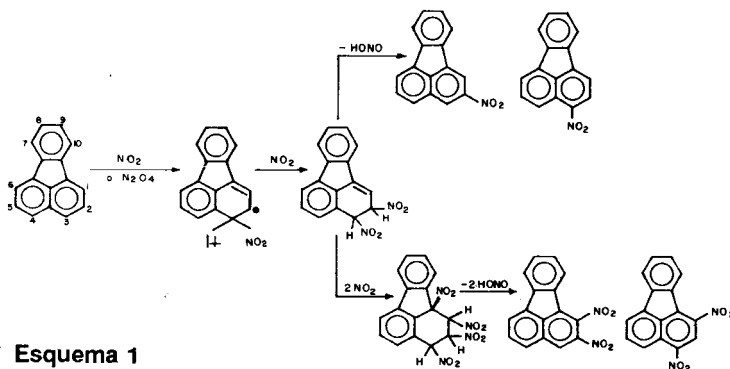
Se encontró un cambio muy notorio en la distribución de productos cuando se comparó la nitración del fluoranteno con dióxido de nitrógeno en tetracloruro de carbono con la nitración con ácido nítrico en anhídrido acético, como se puede apreciar en la Tabla 1.

Tabla 1. Distribución de productos en la nitración del fluoranteno con ácido nítrico en anhídrido acético y con dióxido de nitrógeno en tetracloruro de carbono a 25°C.

Distribución de Productos (%)							
Reactivos	INF	2NF	3NF	7NF	8NF	1,2DNF	1,3DNF
NO ₂ /CCl ₄	1	73	14	--	--	3	9
HNO ₃ /Ac ₂ O	9	--	49	11	31	--	--

NF = Nitrofluoranteno.
DNF = Dinitrofluoranteno.

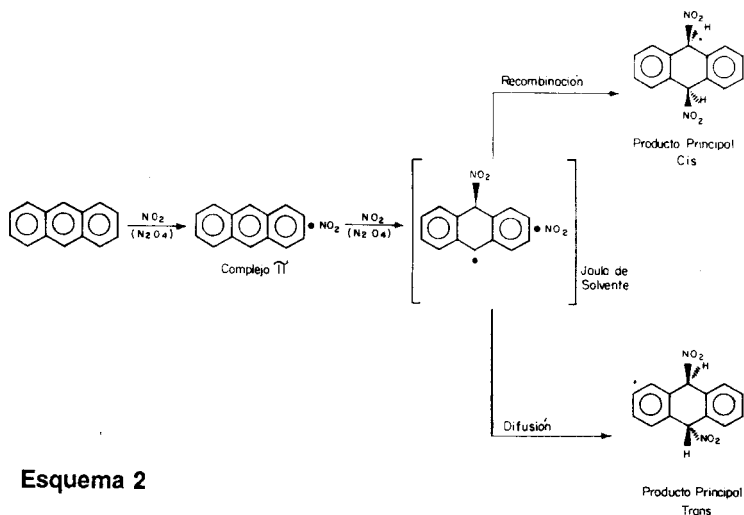
Los resultados más saltantes fueron la formación del 2-nitrofluoranteno en rendimientos bastante altos, así como la formación de dinitrofluorantenos de patrón de sustitución inusual aún a baja conversión, como lo son el 1,2-dinitrofluoranteno y el 1,3-dinitrofluoranteno. Obviamente la condición de que el complejo sigma fuera determinante de los productos no se cumplió probablemente debido a que los complejos sigma radilarios prefieren acoplarse con otro radical de dióxido de nitrógeno en vez de reaccionar por sustracción del átomo de hidrógeno, de forma análoga a los complejos sigma catiónicos que normalmente pierden su protón ácido antes que pueda ocurrir captura nucleofílica. Se propuso entonces el mecanismo de reacción [10,11] que se describe en el Esquema 1.



EL CASO DEL ANTRACENO

El antraceno se eligió con el fin de estudiar los intermediarios de múltiple adición, los cuales debido probablemente a la mayor energía de rearomatización en el caso del fluoranteno, fueron imposible de aislar. Se caracterizaron por técnicas de RMN de dos dimensiones y por análisis de sus estructuras cristalinas por Rayos X, los compuestos de doble adición, cis- y trans-9, 10-dinitro, 9,10-dihidroantraceno (cis- y trans-DDA), los cuales se producen con alto rendimiento (cerca de 90%) y en relación 1:1, en tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano. Se analizó la cinética de esta reacción haciendo uso de un aparato de Stop-Flow provisto de un detector UV, observándose la formación de un intermediario transitorio, al parecer un complejo pi. El orden en dióxido de nitrógeno para la formación de dicho complejo es ligeramente ma-

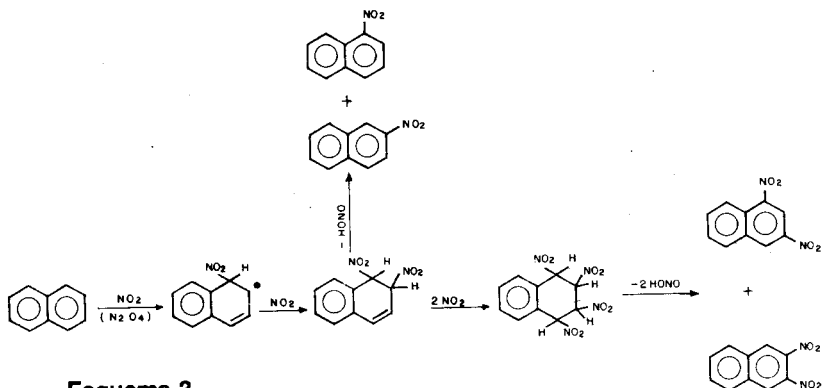
mayor que la unidad, sugiriendo cierta contribución del dímero del dióxido de nitrógeno. El orden en dióxido de nitrógeno para su desaparición es aproximadamente igual a la unidad. Se propuso el mecanismo de reacción [12] descrito en el Esquema 2.



Los compuestos de doble adición del antraceno obtenidos mediante esta reacción, si bien son aislables, son térmicamente inestables y también son inestables frente a la sílica gel y solventes nucleofílicos. Los productos de descomposición térmica son primeramente 9-nitroantraceno y antraquinona junto con una pequeña cantidad de antraceno. El 9-nitroantraceno y la antraquinona son importantes contaminantes del medio ambiente.

EL CASO DEL NAFTALENO

Asimismo, se estudió la nitroación del naftaleno con el dióxido de nitrógeno en solventes apróticos poco polares con el fin de generalizar el mecanismo de la nitroación por radicales libres involucrando intermediarios de múltiple adición [13]. Se encontró que el naftaleno mediante un mecanismo (Esquema 3) muy similar al del fluoranteno, produciéndose una relación de 1-nitronaftaleno: 2-nitronaftaleno sumamente baja (4 en CCl_4 a 25°C ; semejante a la que caracteriza a las muestras atmosféricas), así como también 1,3-dinitronaftaleno.



Esquema 3

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Por primera vez se estableció con certeza el mecanismo de reacción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con el dióxido de nitrógeno. Dicho mecanismo de reacción fue materia de controversia durante los últimos veinte años, habiéndose propuesto para la misma reacción una diversidad de mecanismos por diferentes investigadores. Los resultados obtenidos en nuestros laboratorios y los HAPN que se hayan presentes en muestras ambientales presentan muchas características semejantes, indicando que los HAPN presentes en muestras ambientales pueden ser producidos por un mecanismo de reacción similar.

Debido al peculiar patrón de sustitución observado en los productos que se obtienen por esta reacción, se desconoce su comportamiento frente a las diversas enzimas que están involucradas en el proceso por el cual estos compuestos expresan su mutagenicidad. Dicho proceso es actualmente materia de investigación en nuestros laboratorios.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue financiado por los National Institutes of Health (HL-16029) (USA) y bajo un contrato con la National Foundation for Cancer Research (USA).

REFERENCIAS

1. Rosenkranz, H. S. y Mermelstein, R. (1983) *Mutat. Res.* **114**, 217-267.

2. Shane, B. S., Squadrito, G. L., Church, D. F. y Pryor, W. A., trabajo presentado en el Meeting de la Environmental Mutagen Society, en Charleston, North Carolina, USA, en marzo de 1988.
3. Squadrito, G. L., Shane, B. S., Fronczek, F. R., Church, D. F. y Pryor, W. A., remitido para publicación en *Chemical Research in Toxicology*.
4. Ramdahl, T., Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Winer, A. M. y Pitts, J. M., Jr. (1986) *Nature* (London), **321**, 425-427.
5. Streitweiser, A., Jr. y Fahey, R. C. (1962) *J. Org. Chem.* **27**, 2352-2355.
6. Paputa-Peck, M. C., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, T. E., Ruehle, P. H., Bosch, L. C. y Duncan, W. P., (1983) *Anal. Chem.* **55**, 1946-1954.
7. Matsushita, H. y Iida, Y. (1986) *J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun.*, **9**, 708-711,
8. Singh, H. (1987) *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 320-327.
9. Streitweiser, A., Jr., comunicación personal.
10. Squadrito, G. L., Church, D. F. y Pryor, W. A. (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6535-6537.
11. Squadrito, G. L., Fronczek, F. R., Church, D. F. y Pryor, W. A., en preparación.
12. Squadrito, G. L., Watkins, S. F., Fronczek, F. R., Church, D. F. y Pryor, W. A., en preparación.
13. Squadrito, G. L., Fronczek, F. R., Church, D. F. y Pryor, W. A., aceptado para publicación en el *Journal of Organic Chemistry*.

