دراسة الية الاكسدة الاولية والثانوية للعطريات المسرطنة

مثنى عبد الجبار شنشل و **مقداد ارحيم كاظم**

كلية العلوم- جامعة بغداد **كلية العلوم-جامعة القادسية**

الخلاصة

تم دراسة آلية السرطنة للمركبين العطريين بنزو (أ) بايرين BP وثنائي بنز (أ،هـ) انثراسين DBA فضلاً عن حساب الشكل الهندسي التوازني والقيم الطاقية وحرارة التكوين وبعض القيم الفيزيائية المهمة نظراً لاهمية تلك المركبات ونواتجها الوسطية وايوناتها حيث تم حساب سبعة عشر مركب ثلاثة عشر منها مغلقة الغلاف (closed shell) و اربعة ايونات موجبة حيث حسب BP وسبعة مركبات في مرحلة الاكسدة الاولية ومركبين في الاكسدة الثانوية اما DBA فتم حسابه مع اربعة مركبات في مرحلة الاكسدة الاولية ومركبين في الاكسدة الثانوية.

تم استخدام اربعة اساليب حسابية حيث الاسلوب الاول (الطرق التقريبية) و المتمثل بنظرية تشويش المدارات الجزيئية PMO وتم حساب كل مركبات الاكسدة الاولية والثانوية ووجد بان اكثر هذه المركبات استقراراً في الاكسدة الاولية للـ BP هو عند منطقة كريبس K-region وبالتحديد موقع (٥،٤) الذي وجد تجريبياً بانه يكون مركب اضافة adduct مع الحامض النووي الرايبي منقوص الاوكسجين DNA ثم تليها منطقة الجرف fjord-region (موقع ١٢، ١١ في BP) ثم منطقة التايض M-region (موقع ٨،٧) وهي تمثل اول منطقة مستقرة لحلقة البنزو الطرفية والتي تحصل فيها عملية الاكسدة الثانوية فيما بعد ثم يليها منطقة الخليج Bay- region (موقع ١٠،٩)..

في مرحلة الاكسدة الثانوية تم حساب مركبين احدهما يحتوي منطقة خليج فعالة BPBAY والاخر لا يحتوي منطقة خليج فعالة BPNONBAY حيث تم التوصل إلى ان المركب الاول هو الاكثر استقراراً والذي وجد تجريبياً بانه من اخطر الوسطيات العطرية متعددة الحلقات على الاطلاق .

اما المركب DBA فلقد تم التوصل إلى نفس النتائج حيث وجد بان اكثرها استقراراً هو عند منطقة كريبس K-region (منطقة ٦،٥ في DBA) وتليهامنطقة التايض M-region (منطقة ٤،٣) .

اما المرحلة الاخيرة للـ DBA والمتمثلة بمرحلة الاكسدة النهائية حيث تم حساب مركبين احدهما يحتوي منطقة خليج فعالة DBABAY ووجد بان الاول هو الاكثر استقراراً .

اما الاسلوب الثاني فهو اسلوب الميكانيك الجزئي MMII الذي اقتصرت حساباتنا فيه على قيم الادخال للفايلات الخاصة ببرنامج MINDO/3- FORCES . والاسلوب الثالث هو الطرق شبه التجريبية حيث تم استخدام برنامج MINDO/3-FORCES فلقد تم استخدام هذا البرنامج في حساب كل مركبات الـ DBA ومركبات BP في مرحلة الاكسدة النهائية وتم الحصول على نفس نتا ئجPMO وذلك من خلال تقييم حرارة التكوين.

اما الاسلوب الرابع فهو الميكانيك الكمي QM والمتمثل باسلوب الحسابات الشاملة فاستخدام دوال قياسية هي (١٢-٣) GTO وبوحدات الهارتري لمقياس الاستقرارية.ولم تقتصر حساباتنا على تقييم الاستقرارية وانما تم حساب الشكل الهندسي المتمثل بالابعاد والاواصر وقيم عزم ثنائي القطب وغيرها من القيم ذات الاهمية في دراسة هذه المسرطنات.

مقدمة :

للمركبات الهيدروكاربونية العطرية متعددة الحلقات PAH's وايوناتها دوراً مهماً وبارزاً في كونها سموماً بيئية [1] كما ان العديد من النواتج الوسطية لتفاعلات تلك المركبات ونواتج التفاعلات الرئيسة لها تعد من مسببات السرطان[٤-٢] حيث ترتبط وسطيات هذه المركبات مع جزيئات الخلايا الميكروية لانتاج مرحلة التنشؤ الورمي Neoplasia و الدليل هو النتائج التجريبية التي اجريت على الحيوانات حيث تتكون انواع مختلفة من السرطان منها سرطان القصبة الهوائية [5] trachea. فضلاً عن قابليتها على السرطنة فهي مولدة للتطفير mutagenicity اي انها تعمل على اصدار تعليمات خاطئة من الحامض النووي الرايبي منقوص الاوكسجين DNA نتيجة لارتباطها بالاخير من خلال القواعد النايتروجينية و التي تحتوي على مراكز نيوكليوفيلية [10-7] .حيث وجد تجريبياً ان هذا التفاعل المسرطن يتم بفعل السايتوكرومات وبالتحديد سايتوكروم P-450 و الانزيمات المؤكسدة في داخل النظام الحياتي للحبليات mammalian system .

اما منشأ المركبات العطرية المتعددة الحلقات فلقد برهن كل من العالمين كنور M.Knorr وشينك D.Schenk [6a] بأن بعض السلات من البكتريا المرضية تقوم بانتاج المركبات العطرية مثل بنزو(أ) بايرين وغيرها حيث ان اعلى هذه النسب تتم في بكتريا **Mycobacterium Smegmatis** وكذلك اثبت سيلينك F.Selenka بان بعض الطحالب ومنها **chlorella vulgaris** تقوم ايضاً بالعمل نفسه[7] .

وتوجد المركبات العطرية المسرطنة بنسب مختلفة في الاغذية [8] (جدول ١) حيث توجد في الخضروات و الحبوب و الاسماك وزيت جوز الهند و لقد اثيرت في الاونة الاخيرة ضجة اعلامية بسبب الزيت الاسباني الذي يحتوي على مادة بنزو (أ) بايرين الشديدة الخطورة .

وبالنظر لاهمية النفط كمصدر للطاقة فأن العالم يستهلك كميات هائلة منه ونتيجة لذلك فان حوالي عشرة ملايين طن من الدقائق سوف تتحرر الى الجو والتي تشكل المركبات العطرية النسبة الاكبر منها و هي سبعة ملايين طن .[7].

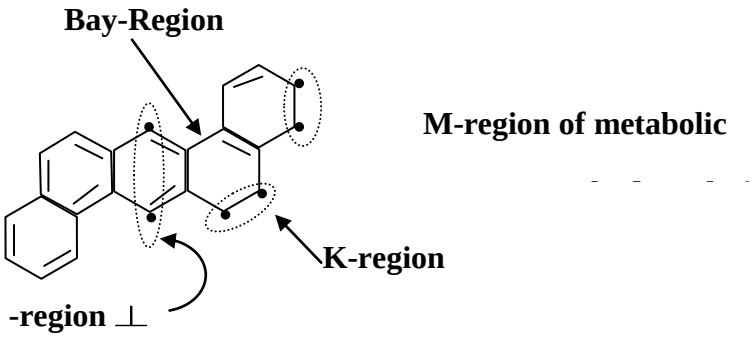
و للتقدير كمعدل فان البرميل الواحد الذي يحتوي على(140 Kg)من النفط الخام الذي يحتوي على ١% وزناً من المركبات العطرية متعددة الحلقات وبالتحديد 1ppm مادة بنزو (أ) بايرين الشديدة الخطورة حيث يتم سنوياً تحرر ما لا يقل عن ٨٤مليون طن متري من المركبات العطرية و ٨٤٠ طن متري من مادة بنزو (أ) بايرين وحدها في العالم[7] .

جدول (1) تركيز PAH's في المنتجات الغذائية (µg/Kg).

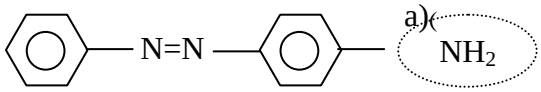
Benz(a)anthracene	Chrysene	Benzo(a)pyrene	Food
0.4-6.8	0.8-14.0	0.2-4.1	الحبوب (Cereal)
6.1-15.4	5.7-26.0	2.8-13.0	الخس (Lettuce)
16.1	28.0	7.4	السبانخ (Spinach)
0.3	0.5	0.2	الطماطم (Tomatoes)
0.2-1.1	0.5-25.0	0.2-0.6	لحم الشواء (Broiled meat)
3.2-31	--------	3.7-50.0	المقانق (Sausages)
0.6-2.9	0.4-4.3	0.2-0.9	السمك (Fish)
--------	--------	0.5-30.0	الفواكه (Fruits)
2.9-36.0	4.6-63.0	3.9-21.0	الشاي (Tea)
0.5-42.0	0.04-0.06	0.3-16.0	القهوة (Coffee)

يحاول الباحثون تعليل الفعالية المسرطنة للمركبات العطرية وذلك من خلال تعيين الاشكال الوسطية الاكثر استقراراً دون غيرها ضمن المركب العطري في تفاعله مع القواعد النووية .اول هذه المحاولات كانت على يد البرتا وبيرنارد بولمان [13] A+B.Pullman حيث قاما باستخدام اسلوب هكل للمدارات الجزيئية و وجدا ان المركب العطري يحتوي على مناطق مختلفة في الفعالية وقاما بوضع تسمية لها فمثلاً منطقة (**K -REGION**) نسبة العالم (Krebs) و هي تمثل الموقع الفعال في الفينانثرين site phenanthrenic meso اما منطقة**(L-REGION)** فتمثل الموقع الاكثر فعالية في الانثراسين mesoanthrenic وكذلك منطقة اخرى هي M نسبة الى عملية Metaboliate و هنالك منطقة اخرى تواجدها اقل من بقية المناطق تعرف بمنطقة P-Region (راجع الشكل (١-١)) ثم جاء دور كل من [14] Mainster and Memory الذان وصفا فعالية المركبات المسرطنة بمعاملات ناتجة عن تقييم فقدان طاقة الرنين عند عملية التاكسد .واخيرا جاء جيرني بنظرية منطقة الخليج [15](**Bay Region theory**) ان كل هذه الاساليب المكممة على الرغم من نتائجها الجديدة و قدرتها على تفسير و تعليل النتائج التجريبية الا أنها استخدمت أساليب قديمة تعطي قيماً طاقية نسبية فبولمان أستخدم نظرية هكل للمدارات الجزئية HMOو ماموري ومينستر استخدموا النظرية ألانفة الذكر نفسها أما جيرني D.M. Jering فاستخدم نظرية تشويش المدارات الجزئية PMO [16] بصيغة ديوار وبمواقع محددة **BENZ[a]ANTHRACENE**.حيث قامو بتشبية هذة المواقع بما موجود من الاصباغ من المجاميع الفعالة و المجاميع المعززة للون (شكلb١).

شكل(١)يبين توزيع المناطق المهمة المتسببة في احداث عملية السرطنة

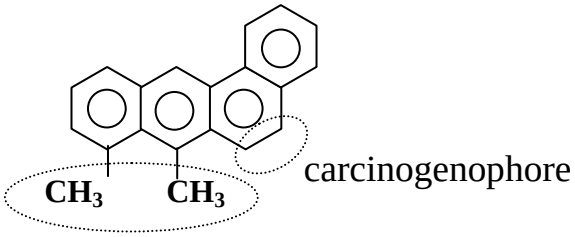


a)



chromophore auxochrome

(b)



auxocarcinogens

(c)

٣- طريقة الحساب

أجريت الحسابات بالاعتماد على نظرية تشويش المدارات الجزيئية (PMO) وخمسة برامج رئيسة هي برنامج Coat و برنامج Alchemy-II وبرنامج MINDO/3 و برنامج MINDO/3-FORCES وبرنامج Ab-initio (Gaussian 98) وفيما يأتي عرض موجز لما تنجزه تلك البرامج : -

1-3 برنامج (Coat)

Coordinate of Atom

تم تزويد برنامج Coat المكتوب بلغة فورتران من قبل ديوار و مجموعته (Dewar et al) بقيم أبعاد الأواصر و زوايا التاصر و الاستدارة للجريئة المستمدة من أدبيات الكيمياء وهي الأفضل أو باعتماد قيم قياسية أولية لتلك الأبعاد و الزوايا مستمدة من مصادر كيميائية . و قد تم أعتماد القيم التقريبية الأولية القياسية (1.397 A°) و (1.083 A°) كقيم لأطوال اواصر (CC) و (CH) على التوالي .

كذالك تم اعتبار القيم التقريبية الأولية للزاوية (CCC) مساوية إلى 120° وذلك في حالة تهجين Sp^2 أما أواصر C-C-C ذات تهجين Sp^3 فقد تم اعتماد الزاوية 109.5° وبعد تنفيذ البرنامج يتم الحصول على القيم الأولية للإحداثيات الديكارتية لذرات الجزيئات .

٣-٢ برنامج Alchemy-II[٤٣]

وهو برنامج مبني على طرق الميكانيك الجزيئي (molecular mechanics) وليس الميكانيك الكمي وتستخدم هذه الطرق دوال تحليلية بسيطة تمثل الإحداثيات الداخلية مثل مط الآصرة وانحناء الزاوية و طاقة الفتل و الطاقات اللاتأصرية والتي تتضمن تشتتا و جذبا و تبادلا و تنافرا و أخيرا القوى الالكتروستاتيكية .

لقد أستخدم برنامج MM2 (Alchemy-II) من شركة Tripos حيث يتم الحصول على الإحداثيات الديكارتية من خلال بناء نموذج model building وأجراء عملية تقليل الطاقة للحد الأمثل Gradient Optimization. بعد ذلك يتم إدخال الإحداثيات الديكارتية الناتجة الى برنامج MINDO/3-FORCES ونبدأ بحسابها من جديد و بهذا الأسلوب قد قمنا بعملية التهجين بين أسلوبي الميكانيك الجزيئي و الميكانيك الكمي .

٣-٣ برنامج MINDO /3

تم أدخال القيم الى هذا البرنامج بتثبيت اطوال الاواصر و الزاويا بين الذرات و كذلك الزوايا ثنائية السطح . لقد اسهم في وضع هذا البرنامج مجموعة من المبرمجيين منهم بيتر بيشوف P .Bishof و هذا البرنامج يستخدم طريقة ديفيدسون-فلتشر-باول DFP في عملية تقليل الطاقة و يتم الحصول على المشتقات من خلال طريقة رياضية هي الفروق المحددة (Finite difference)[٦٥] .

٣-٤ برنامج MINDO/3-FORCES

يقوم هذا البرنامج بقراءة القيم الناتجة من برنامج Coat أو Alchemy-II وعددها 3N من الاحدثيات الديكارتية حيث (Nعدد ذرات الجزيئة) وهو المكتوب بلغة (فورتران-٧٧) و المطور من قبل شنشل و مجموعته (Shanshal et.al) وفيه يتم حساب الشكل الهندسي التوازني و المحتوى الطافي الكلي للجزيئة وترددات الاهتزاز (Vibration Frequencies) و شدة الامتصاص التكاملية (Integrated Intensities) للأشعة تحت الحمراء عند تلك الترددات و حساب المسافات بين الذرات (atom-atom distance) و حساب القيم الذاتية الطاقية للمدارات الجزيئة (molecular orbital eigen values) وحساب قيم معاملات الجمع (eigen vector coefficient) للمدارات الذرية و حساب رتبة الأواصر (bonds order) و الشحنة النهائية لكل ذرة (net atomic charge) و القوى التي تربط الذرات في الجريئة و الكثافة الإلكترونية (electron density) لكل ذرة . و عزم ذي القطبين الشحني (Point charge) و التهجين (hybridization) و الكلي لكل أحداثي ديكارتي في الجريئة كذلك يتم حساب الطاقة الكلية للإلكترونات التكافئوية (total valance shell electronic energy)و الطاقة التأصرية الكلية (total bonding energy)و حرارة التكوين القياسية (heat of formation) عند الشكل الهندسي التوازني للجزيئة .

٣-٥ برنامج Gaussian 98

هنالك عدة برامج تعبر عن حل معادلة روتهان-هل RH منها [60,61,62,63,64] (**Polyatom IBMOL, وHONDO و Gaussian 76 وGaussian 80**) و سبب هذا الاختلاف هو طبيعة الدوال المستخدمة من حيث النوع و الكم فبرنامج الحسابات الشاملة يمكن التعبير عنه باستخدام دوال ذرية تحتوي على دوال كاوسية GTO وظهرت هذه الدوال لاول مرة في برامج Gaussian ابتداء بـ Gaussian 70 وانتهاء بـ Gaussian 98 الذي وضعه بوبل و مجموعته[٣٨] . و هذا البرنامج يعتمد على نوعية الدوال المستخدمة ففي حساباتنا استخدمنا 21- 3 . وهي تشير إلى أن كل دالة موجية اعتيادية تأخذ ثلاث دوال كاوسية GTO أما ٢١ فتشير إلى معادلات وضعها Van Duijneveldt وكلما أخذت الدوال الموجية عددا اكبر من الدوال فأن القيم الناتجة تكون أكثر دقة . يقوم هذا البرنامج بحساب مركبات كل العناصر في الجذول الدوري.

٣-٦ نظرية تشويش المدرات الجزيئية The Perturbation Molecular Orbital (PMO)

وفقاً الى مايكل ديوار [16]يتم تعيين طاقة اللاتمركز (delocalization energy) من خلال إيجاد معاملات الجمع للأوربيتالات الجزيئية الغير مرتبطة (NBMO) (Nonbonding Molecular Orbital Coefficent) وبالاعتماد على القانون :-

$$\Delta E = a_{or} b_{os} \beta_{rs}$$

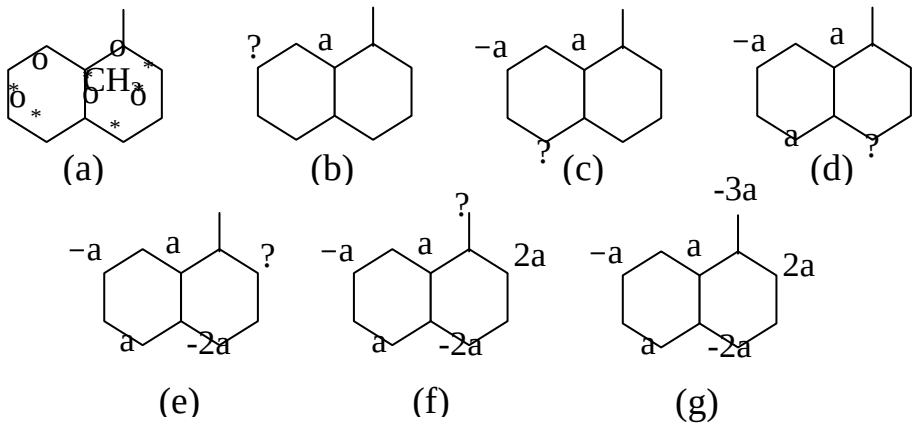
حيث a_{or} و b_{os} تمثل معاملات الجمع و β_{rs} يمثل التكامل الآصري بين ذرتين r و s ووفقاً إلى قواعد لوتكت هيكنز [17] التالية :

١) يتم تعيين نوعية المركب (متبادل أم غير متبادل) وذلك من خلال إعطاء الذرات ترتيب (* ثم o) على التوالي.

٢) الذرة التي تأخذ (الترتيب o) تكون مجموع مساهمات معاملات الجمع للذرات المرتبطة معها مساوية للصفر على الذرة التي تأخذ (الترتيب o).

٣) وحسب قوانين الكثافة الإلكترونية تكون قيم مجموع مربعات معاملات NBMO مساوية للواحد.

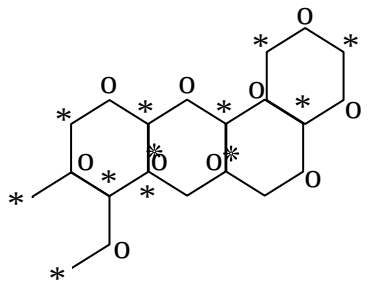
٤) من خلال النقطة الأخيرة يتم تعيين معامل الجمع (a_{or}) وتعويضه في القانون أعلاه وكما مبين في المثال التالي:



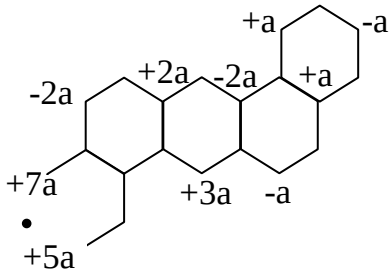
$$\Sigma a^2 = 1$$
$$20a^2 = 1$$
$$\therefore a = \frac{1}{\sqrt{20}}$$

شكل (٣-١) إيجاد معاملات NBMO في α -naphthyl methyl

وبما أن المركبات متعددة الحلقات PAH's تكون زوجية العدد (even) وهنا يجب تحويل المركب وتكوينه من اجزاء فردية (odd) كما في حساب DBA،BP والايبوكسيدات الناتجة عنهما ويتم تقيم طاقة المركب من خلال المتبقي من الاواصر المتعاقبة كما في الاشكال التالية:-



(a)

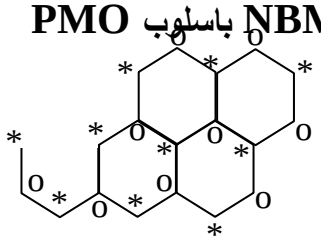


$$\sum a^2 = 1$$
$$124a^2 = 1$$
$$a = \frac{1}{\sqrt{124}}$$

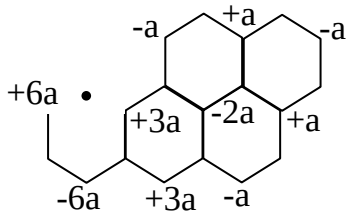
(b)

و بقية الحسابات نظرية تشويش PMO موضحة بالتفصيل في الملحق

شكل (٣-٢) حساب DBA باستخدام معاملات الجمع NBMO باسلوب PMO



(a)



$$\sum a^2 = 1$$
$$99a^2 = 1$$
$$a = \frac{1}{\sqrt{99}}$$

(b)

شكل (٣-٣) حساب BP باستخدام معاملات الجمع NBMO باسلوب PMO

الأجهزة الحاسبية المستخدمة Utilized Computers

١- حاسبة نوع **هانسن** **Hannson (IBM Compatible) (880486 DX-33)**

٢- حاسبة نوع **بنتيوم** **(Pentium- III)**

٣- حاسبة نوع **IBM** **[Mainframe (IBM-RS 6000)]**

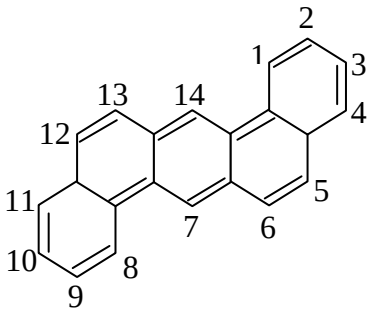
وكما ذكر سابقا، تلعب المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات PAHs و أيوناتها دوراً مهما و بارزاً في كونها سموماً بيئية كما أن العديد من النواتج الوسطية لتفاعلات تلك المركبات ونواتج التفاعلات الرئيسة لها تعد من مسببات الأورام السرطانية [11] .

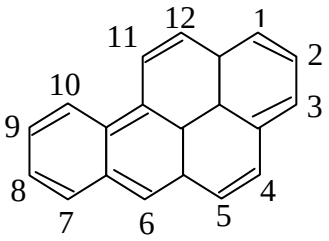
ونظرا للأهمية الكبرى لتلك المركبات و اكاسيدها الناتجة عن الأكسدة الحياتية فقد أهتم العلماء بدراسة هذه المركبات تجريبياً و نظرياً [12-17] ، لذلك تم في هذه الرسالة استخدام اربعة أساليب أحتسابية و هي الطرق التقريبية متمثل باسلوب التشويش PMO والطرق الشبه تجريبية (Semi-empirical method) ممثلة ببرنامجي MINDO/3, MINDO/3-FORCES و طرق الميكانيك الجزيئي MM (molecular mechanics) ممثلة ببرنامج Alchemy-II و طرق الميكانيك الكمي QM (Quantum Mechanics) ممثلة ببرنامج Gaussian 98 و الذي يمثل أسلوب الحسابات الشاملة Ab-initio method حيث يتم حساب الشكل الهندسي التوازني و قيم فيزياوية أخرى مهمة في تعليل الية السرطنة لغرض تعميمها على جميع المركبات العطرية المسرطنة .

١- حسابات نظرية تشويش المدارات الجزيئية Perturbation Molecular Orbital Theory (PMO)

تم الاستعانة بهذا الاسلوب الاحتسابي واجراءه على المركبين العطريين بنزو (P) بايرين وثنائي بنز (أ،هـ) انثراسين ولجميع نواتج الاكسدة على اعتبار ان ΔE_{deloc}. هي التي تمثل استقرارية المركب العطري وازدياد قيمتها يدلل على استقرارية المركب وبالتالي التواجد الفعلي ضمن الخلية وخارجها وبالتالي سهولة مهاجمتها من قبل الحامض النووي DNA (شكل ١-٢).

وحسب الفقرة (٣-٦) فلقد طبقت قواعد لوتكت-هيكنز [١٧] على المركبين ونواتجهما فبالنسبة للمركب بنزو (أ) بايرين تم حسابه وكانت قيمة الطاقة ($\text{Energy} \times \beta^{-1}$) مساوية ١,٨١٠ اما نواتج الاكسدة الاولية فاعلاها استقراراً كان عند منطقة كريبس K-region (الموقع ٤،٥ في BP)



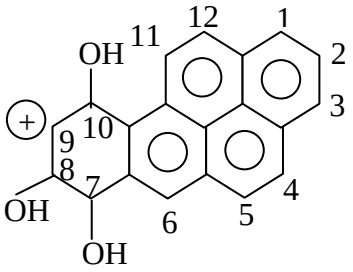


ويلي ذلك منطقة الجرف (fjord-region) (موقع ١١،١٢) في BP ثم منطقة التنظيم M-region (موقع ٧،٨) في BP والمنطقة الاخيرة تتميز عن المنطقة الاولى والثانية بكونها تحتوي على آصرة (٩،١٠) قابلة للاكسدة الثانوية وذلك بعد تحول الموقع (٧،٨) من مجموعة الايبوكسايد إلى مجموعة ثنائي الهيدروكسيل بفعل الانزيمات. ويلي ذلك الموقع (١،٢) ثم (٢،٣) ثم (٨،٩) وهو ما بين في الجدول ادناه:

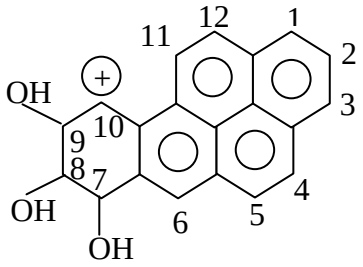
Compound	PMO calculation ΔEdeloc.(Energy$\times\beta^{-1}$)	Arrange
BP	1.810	
BP-4,5-epoxide	1.670	1
BP-11,12-epoxide	1.620	2
BP-7,8-epoxide	1.550	3
BP-9,10-epoxide	1.512	4
BP-1,2-epoxide	1.230	5
BP-2,3-epoxide	0.834	6
BP-8,9-epoxide	0.756	7

وهذا ما يتفق مع النتائج التجريبية للادبيات المتمثلة بالمؤتمرات [٢٠،٧] التي انعقدت حول PAH's والتي تؤكد على اهمية هذه المنطقة دون غيرها.

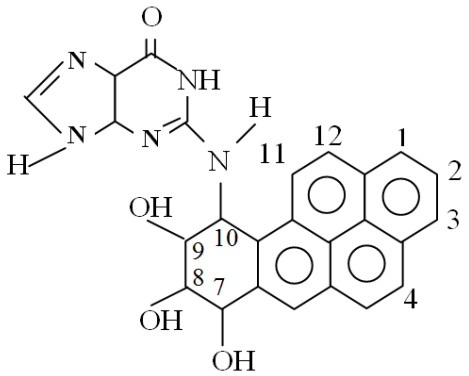
اما مرحلة الاكسدة الثانوية فلقد تم اخذ مركبين كاتيونيين وتم قياس (ΔEdeloc.$\times\beta^{-1}$) حيث كان لمنطقة الخليج (Bay Region) الدور الاكبر من ناحية الاستقرار ووجد بان الكاتيون I اكثر استقراراً من الكاتيون II وهذا ما يتفق مع النتائج التجريبية[٢٠] التي عزل فيها المركب III من الخلية.



II



I



III

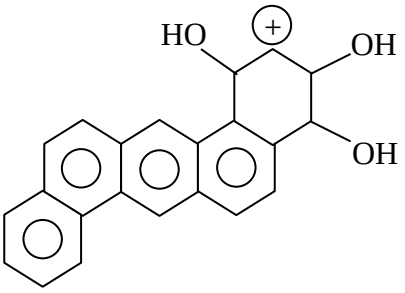
Benzo [a] pyrene Triol-guanine adduct

اما المركب العطري ثنائي بنز (أ،هـ) انثراسين حيث وجد بأن اكثر نواتج الاكسدة الاولية استقراراً كان عند الموقع (٥،٦) والذي يمثل منطقة كريبس K-region تليها منطقة التنظيم (٣،٤) وهذه المنطقة هي التي تحفز الاكسدة الثانوية عند الموقع (١،٢). يلي منطقة (١،٢) منطقة (٢،٣) وهذا ما مبين في الجدول ادناه:

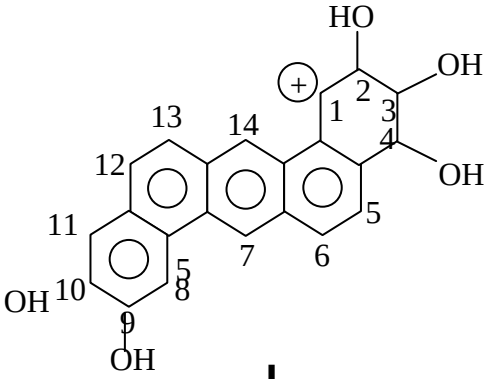
Compound	Energy ($\times\beta^{-1}$)	Arrange
DBA	2.1550	
DBA- 5,6 -epoxide	2.0141	1
DBA- 3,4 –epoxide	1.822	2
DBA- 1,2 –epoxide	1.673	3
DBA- 2,3–epoxide	0.900	4

اما مرحلة الاكسدة الثانوية فانها تؤكد على منطقة الخليج Bay-Region كمنطقة عالية الاستقرار وكما مبين في الجدول ادناه:-

Compound	Energy ($\times\beta^{-1}$)	Arrange
DBABAY	1.955	1
DBANONBAY	1.696	2



II



III I

٢-حسابات البرامج الكمية

1-4 المركب بنزو (أ) بايرين Benzo [a] pyrene ($C_{20}H_{12}$)

تم أجراء الحسابات الهندسية و الطاقية وذلك بالاستعانة ببرنامج MINDO/3 و برنامج MINDO/3-FORCES حيث تم تعيين الابعاد بين الذرات المتأصرة و تم كذلك تعيين رتبة الاصرة بين نفس الذرات التي تم تعيين الابعاد لها و حسبت الكثافة الالكترونية على كل ذرة حيث وجد بأن طول الاصرة C-H يتراوح بين (1092567-1.090184 A°) اما طول الاصرة C-C يتراوح بين (1.463306-1.359253) أما رتبة الاصرة فبالنسبة للاصرة C-H فهي بين (0.368649-0.367989) وللاصرة C-C فهي بين (0.377603-0.50950) اما الكثافة الالكترونية فبالنسبة لذرات الهيدروجين فهي بين (0.590404-0.601654) اما بقية القيم كعزم ثنائي القطب فقد بلغت قيمته (0.0387 D) أما حرارة التكوين 172.5479)

($Kcalmal^{-1}$) أما قيم الطاقة التأصرية الكلية (169.7878 ev-) و قيمة الطاقة الكلية للالكترونات التكافؤئية 2709.2478-) ev) وقيمة كل من طاقة أعلى مدار جزيئي محجوز HOMO (7.344 ev-) و طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بلالكترونات LUMO (0.29 ev-).

4-1-1 المركب بنزو (أ) بايرين –١،٢- ايبوكسايد ($C_{20}H_{12}$)

أجريت حسابات جميع المركبات الخاصة بحالة الاكسدة الاولية للبنز (أ) بايرين و ذلك بالاستعانة ببرنامج Gaussian 98 و من ضمنها هذا المركب حيث تم الاستعانة باسلوب Ab-initio Molecular Orbital method HF/3-21 حيث تم تعيين الحسابات الهدسية و الطاقية و من ضمنها تعيين الابعاد بين الذرات و رتبة الاصرة و الكثافة الالكترنية على كل ذرة و الزوايا و هي جميعا مبينة في جدول (2) و كذلك تم تعيين الطاقات الخاصة بالاستقرارية و من اهمها هي جموع الطاقات الالكترونية و الخاصة بالانثالبي وقد بلغت قيمتها (834.203567 Hartree-) و قيم فيزاوية اخرى من ضمنها عزم ثنائي القيم (1.5 D) و كذلك تم ذكر القيم التصحيحية الخاصة بالطاقة .

٤-١-٢ مركب بنزو (أ) بايرين –٢،٣- ايبوكسايد ($C_{20}H1_{2O}$)

Benzo [a] pyrene-2,3-expoxide

تم تعيين الابعاد بين الذرات و كانت عند منطقة تأصر الاكسجين مع ذرتي الكاربون كألاتي طول الاصرة C_{18}-o_{33} (1.475592 A°) و رتبتها (0.157851) و الزاوية c_{18}-o_{33}-c_{20} (60.6409 °) اما بقية القيم كعزم ثنائي القطب فكانت قيمته (2.7578 D) اما طول الاصرة C-Cالتي حصل فيها التأصر مع الاوكسجين فكانت (1.494872 A°) و كانت قيمة مجموع الطاقة الالكترونية و الانثالين مساوية الى (834.189120 Hartree-) و لذلك فان ترتيبه من حيث الاستقرار لبقية مركبات الايبوكسايد هو السادس.

٤-١-٣ مركب بنزو (أ) بايرين –٤،٥- ايبوكسايد ($C_{20}H_{12}O$)

Benzo [a] pyrene-4,5-expoxide

تم تعين الابعاد بين الذرات و كانت عند منطقة تأصر الاوكسجين مع ذرتي الكاربون كالاتي طول الاصرة C_{13}-O_{33} (1.477351A°)و رتبتها (0.151135 و الزاوية C_{13}-o_{33}-c_{14} (74.9182 °) اما بقية القيم كعزم ثنائي القطب فكانت قيمته (2.7 D) اما طول الاصرة C-C التي حصل فيها التأصر مع الاوكسجين فكانت (1.493210 A°) و كانت قيمة مجموع الطاقة الالكترونية و الانثالين مساوية الى (834.23067 Hartree-) و لذلك فان ترتيبه بينه وبين الايبوكسيدات هو الاول وللزيد من التفاصيل.

4-1-4 مركب بنزو (أ) بايرين –7،8- ايبوكسايد ($C_{20}H_{12}O$)

Benzo [a] pyrene-7,8-expoxide

تم تعين الكثافات الاليكترونية فعند منطقة التأصر كانت الكثافات الخاصة بذرات الاوكسجين و ذرتي الكاربون كالاتي : الاوكسجين (8.341477) الكاربون C_5 (5.446289) الكاربون C7 (5.495374) اما رتبة الاصرة C_7-O_{33} فكانت (0.156259) و طول الاصرة C-C بعد عملية التأكسد (1.783383 A°) اما مجموع الطاقات الالكترونية و الانثالبي فكانت (834.2173296-) لذا يكون ترتيبه ضمن الاستقرارية هو الثالث.

٤-١-٥ مركب بنزو (أ) بايرين –٨،٩- ايبوكسايد ($C_{20}H_{12}O$)

Benzo [a] pyrene-8,9-expoxide

حسبت المسافات بين الذرات و كانت لـ C-H تتراوح بين (1.27457-1.068976 A°) و للاصرة C_3-C_5 (1.512966 A°) و للاصرة C_5- O_{33} (1.478188 A°)امارتبة الاصرة الخاصة بالاصرة C-C عند منطقة التأصر فأصبحت (0.010308) اما بقية القيم كعزم ثنائي القطب فهي (2.8) اما الزاوية C_3-O_{33}-C_5 فكانت (61.5377) . اما مجموع الطاقات الالكترونية و الانثالبي فكانت (-834.174398 Hartree) لذا يكون ترتيبه ضمن سلم الاستقرارية هو السابع و الاخير .

٤-١-٦ مركب بنزو (أ) بايرين –٩،١٠- ايبوكسايد ($C_{20}H_{12}O$)

Benzo [a] pyrene-9,10-expoxide

حسبت الزوايا بين الذرات و كانت للزاوية C_2-O_{33}-C_3 هي (60.1853°) .1.27457-1) اما الكثافات الاليكترونية فكانت للاوكسجين (8.338776) ورتبة الاصرة الخاصة بلاصرة C-Cعند منطقة التأصر (0.011130) امابقية القيم كعزم ثنائي القطب فكانت قيمته (2.8127 D) و كانت قيمة الطاقة الخاصة بمجموع الطاقة الاليكترونية و الانثالين هي -) 834.213575 Harree0 لذا فان ترتيبه بين بقية الاوكسيدات هو الرابع من ناحية الاستقرارية .

7-1-4 مركب بنزو (أ) بايرين –١١،١٢- ايبوكسابيد ($C_{20}H_{12}O$)

Benzo [a] pyrene-11,12expoxide

تشتمل حسابات هذا المركب على ما قد تم حسابه لبقية المركبات و هي الكثافات الالكترونية فللاوكسجين (8.33810) اما الزاوية C_{25}-O_{33}-C_{27} فكانت قيمتها (60.1222°) و قيمة عزم ثنائي القطب (2.6 D)و كانت قيمة الطاقة الالكترونية و الانثالبي هي (-834.222161 Hartree)لذا فأن ترتيبه بين بقية الاوكسيدات هو الثاني من ناحية الاستقرارية.

8-1-4 الايون بنزو (أ) بايرين ثلاثي الهيدروكسيل ذو منطقة الخليج و هو

7ß, 8α, 9α- Trihydroxy –7,8,9- Trihydro Benzo [a] pyrene Carbonium ion

تم تعيين الحسابات الهندسية و الطاقية وذلك بالاستعانة ببرنامج MINDO/3-FORCES و كانت حرارة التكوين (239.8 $Kcalmol^{-1}$) وهي تدلل على كونه الاكثر استقرارا من قرينه الذي لايحتوي على منطقة الخليج . اما بقية الحسابات فكانت : عزم ثنائي القطب (18.939 D) وقيمة كل طاقة من طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات HOMO -) 12.2586 ev) و طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات LOMO (-8.8839 ev) .

9-1-4 الايون بنزو (أ) بايرين ثلاثي الهيدروكسيل الذي لا يحتوي منطقة خليج فعالة و هو

7ß, 8α, 10α- Trihydroxy –7,8,10- Trihydro Benzo [a] pyrene Carbonium ion

أجريت الحسابات الهندسية و الطاقية وذلك بالاستعانة ببرنامج MINDO/3-FORCES و كانت حرارة التكوين (253.12 Kcal mol^{-1}) وهي تدلل على كونه الاقل استقرارا فيما لو كان محتويا علىمنطقة خليج . اما بقية الحسابات فكانت : عزم ثنائي القطب فكان مساويا الى (17.882 D) وقيمة كل طاقة من طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات HOMO -12.2473 ev) و طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات LOMO (-9.2468 ev)

٤-٢ المركب ثنائي بنز [أ،هـ] انثراسين

Dibenz [a,h] anthracene[$C_{22}H_{14}$] DBA

تمت القياسات بالاستعانة ببرنامج MINDO/3-FORCES و لجميع مركبات الاكسدة الاولية ومركبات ثلاثي هيدروكسيل الخاصة بـDBA حيث تم تعيين الكثافات الالكترونية و قيمة الطاقة الكلية لالكترونات التكافؤ (-2992.0859ev) كما تم تعيين قيمة حرارة التكوين القياسية Kcal 192.838)(mol^{-1} وقيمة الطاقة التأصرية الكلية TBE (-188.6758 $Kcalmol^{-1}$) اما قيمة عزم ثنائي القطب (D 0.017) وقيمة كل من طاقة اعلى المدار جزيئي محجوز -) HOMO(7.64696ev وطاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات LUMO(-0.005903ev) .

٤-٢-١ المركب ثنائي بنز [أ،هـ] انثراسين –١،٢- ايبوكسايد

Dibenz [a,h] anthracene (-1,2-) epoxide

تم تعيين الابعاد بين الذرات و الكثافات الالكترونية فكانت عند منطقة تأصر الاوكسجين معه ذرات الكاربون C_2,C_1 كالاتي طول الاصرة c_1-o_{15} (1.3922A^o) اما الاصرة C_2-O_{15} (1.3916A^o) اما قيمة الكثافات الالكترونية فللاوكسجين O(6.383) وللكاربون $C_{1'}$ (3.747) و لكاربون C_2 (3.740) اما قيمة عزم ثنائي القطب (20132D) و قيمة كل من طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز HOMO(-7.6688ev) وطاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات -) HOMO(0.2504ev اما قيمة حرارة التكوين القياسية ΔH_f (156.473 $Kcalmol^{-1}$) وبذلك يكون ترتيبه الثالث من حيث الاستقرارية .

٤-٢-٢ المركب ثنائي بنزو [أ،هـ] انثراسين –٢،٣ – ايبوكسايد [$C_{22}H_{14}O$] Dibenz[a,h] anthracene -2,3- epoxide

لقد تراوحت الكثافة الالكترونية لذرات الكاربون (3.737-4.008) اما الكثافة الالكترونية لذرة الاوكسجين فكانت (6.379) وقيمة عزم ثنائي القطب(٢،٢٦٩)D وقيمة طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز(-٧،٧٣٠٨ HOMO (ev وطاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات(ev -٠،٢١٧٨) اما قيمة حرارة التكوين القياسية (167.413 $Kcalmol^{-1}$) وبذلك يكون ترتيبه الرابع .

٤-٢-٣ المركب ثنائي بنزو [أ،هـ] انثراسين –٣،٤ – ايبوكسايد [$C_{22}H_{14}O$] Dibenz[a,h] anthracene -3,4- epoxide

كانت الحسابات شبه التجريبية لهذا المركب كالاتي حيث تراوحت اطوال الأواصر C-C (١،٥٠١٣-١،٣٥٦٥ A^o) و C-H(1.1052-1.1218A^o) اما الاصرة C_3-O_{15}(1.3923A^o) و الاصرة C_4-O_{15}(1.3913A^o) اما قيمة حرارة التكوين القياسية (155.025 $Kcalmol^{-1}$) وبذلك يكون ترتيبه الثاني من حيث الاستقرارية اما قيمة طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات (-7.635224ev) وقيمة طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات في(0.277743ev -) .

٤-٢-٤ المركب ثنائي بنزو [أ،هـ] انثراسين –5,6 – ايبوكسايد [$C_{22}H_{14}O$] Dibenz[a,h] anthracene-5,6- epoxide

يعد هذا المركب الاكثر استقراراً من بين مركبات الاكسدة الاولية حيث بلغت قيمة حرارة التكويـــن القياسية (142.755 $Kcalmol^{-1}$) اما بقية القيم كعزم ثنائي القطب فكان (2.146D) و قيمة طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات (-7.8981ev) وقيمة طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات (-0.0075ev) امـا قيمة الطاقة التأصرية الكلية فكانت (-3303.3154ev) .

٤-٢-٥ المركب

2β,3α ,4α-Trihydroxy – 2,3,4- trihydro dibenz [a,h] anthracene carbonium ion

كانت القيمة المحسوبة لحرارة التكوين القياسية لهذا المركب (253.9 $Kcalmol^{-1}$) و بذلك يكون الاكثر استقراراً اما عزم ثنائي القطب فكانت (9.574D) و قيمة الطاقة التأصرية الكلية (4732.33137 $Kcalmol^{-1}$) اما قيمة طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات (-11.701364ev)وقيمة طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات (-8.887342ev) .

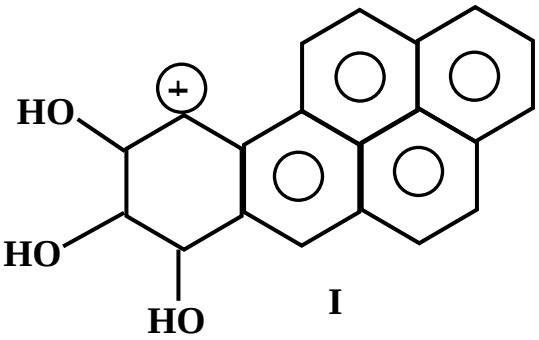
٤-٢-٦ المركب

1β,3α,4α-Trihydroxy–1,3,4-trihydrobenz [a,h] anthracene carbonium ion

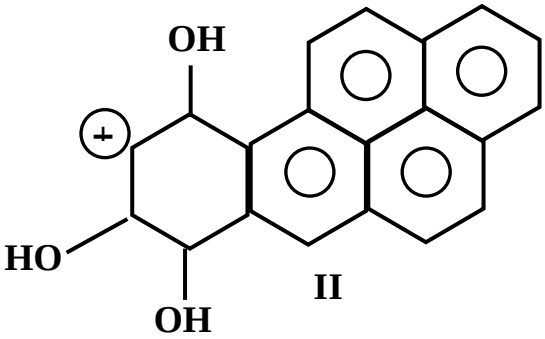
تدلل النتائج ان هذا المركب هو اقل استقراراً حيث كانت قيمة حرارة التكويـــن القياسية (271.3 $Kcalmol^{-1}$) اما قيمة عزم ثنائي القطب فكانت (8.727D) و قيمة الطاقة التأصرية الكلية فكانت (-4739.4405 $Kcalmol^{-1}$) و قيمة طاقة اعلى مدار جزيئي محجوز بالالكترونات (-11.6099ev)وقيمة طاقة اوطأ مدار جزيئي غير محجوز بالالكترونات (-8.7499ev) .

النتائج و المناقشة

١- بالنسبة للمركب العطري المسرطن بنزو(أ) بايرين فلقد حسب الاخير مع جميع مركبات الاكسدة الاولية حيث وجد بأن أكثر المركبات استقرارا في الاكسدة الاولية هو مركب بنزو (أ) بايرين -٤ ,٥- ايبوكسايد ويمثل منطقة K (K-region) اما في الترتيب الثاني فيأتي المركب بنزو(أ) بايرين -١١،١٢- ايبوكسايد ثم بنزو(أ) بايرين –٨،٧- ايبوكسايد ثم بنزو(أ) بايرين -١٠،٩- ايبوكسايد ثم بنزو(أ) بايرين -٢،١ - ايبوكسايد ثم بنزو(أ) بايرين -٣،٢- ايبوكسايد ثم بنزو(أ) بايرين -٩،٨- ايبوكسايد حيث تم حساب كل مركبات الاكسدة الاولية باستخدام برنامج **Gaussian 98** اما المركب الاصلي فلقد تم حسابه ببرنامجي **MINDO/3** و **MINDO/3FORCES** اما مركبات المرحلة النهائية فلقد تم تعيين اكثرها استقرارا الا وهو المركب الذي يحتوي منطقة الخليج (Bay-Region)حيث تم حساب مركبين كاتيونين كما في الشكل ادناه :



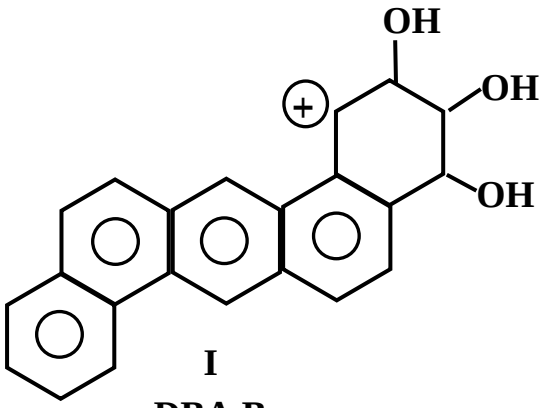
Bp Bay



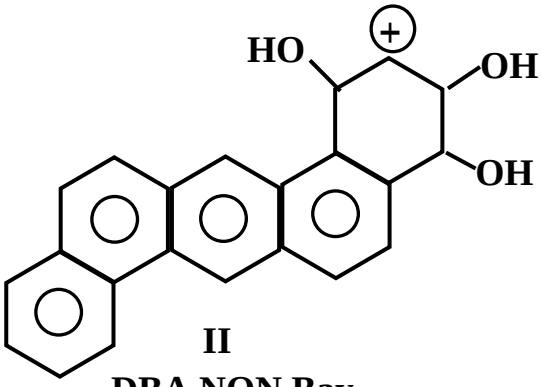
Bp Non Bay

ووجد بان الشكل (I)هو اكثر استقرارا من شكل (II) . فضلا عن الحسابات الطاقية الاستقرارية ، فلقد تم أجراء الحسابات الهندسية و القيم الفيزياوية الاخرى المهمة لدى الكيمياويين .

٢- لقد تمت اجراء حسابات مماثلة ولكن ببرنامج مختلف هو برنامج MINDO/3-FORCES حيث تم حساب المركب الاصلي مع اربعة مركبات خاصة بالاكسدة الاولية حيث وجد بان اكثرها استقراراً هو ثنائي بنز (أ،هـ) انثر اسين –٦،٥- ايبوكسايد و يمثل منطقة K (K-region) اما في الترتيب الثاني فيأتي ثنائي بنز (أ،هـ) انثر اسين –٤،٣- ايبوكسايد ثم ثنائي بنز (أ،هـ) انثر اسين –٢،١- ايبوكسايد ثم ثنائي بنز (أ،هـ) انثر اسين –٣،٢- ايبوكسايد اما مركبات المرحلة النهائية فلقد تم تعين اكثرها استقرارا حيث تم حساب مركبين كما في الشكل ادناه :



DBA Bay



DBA NON Bay

حيث وجد بان الشكل (I) هو اكثر استقرارا من الشكل (II) و لم تقتصر هذه الحسابات على الحسابات الطاقية و انما تم اجراء حسابات هندسية و فيزياوية مهمة .

٣-أستخدمت نظرية تشويش المدارات الجزئيةPMO في حساب جميع مركبات الاكسدة الاولية والثانوية وتم الحصول على نفس النتائج التي حصلنا عليها من البرامج من ناحية الترتيب الطاقي ولكلا المركبين .ففي حالة الاكسدة الاولية كانت منطقة كريبس K-regionهي الاكثر استقراراً لكلا المركبين اما منطقة الخليج Bay-region فكانت الاكثر اهمية ناحية الاستقرار لهذه الأيونات.

References

1- R.G. Harvey, '***Polycylic Aromatic Hydrocarbons'*** Wiley-VCH ,1997.

2- R.G. Harvey***, J.Org. Chem***., 63, 23, 127, (1998).

3- R.G. Harvey, ***J.Org. Chem***., 60, 6123-6128, (1995).

4- R.G. Harvey, ***Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation***. 3837-3861, (1998).

5- D.C. Topping, B.C.Pal**,** and Nettesheim***, Proc***. ***Assoc. Cancer. Res***., 19, 43, (1978).

6- a) D.Schenk and M.Knorr , ***Arch.Hyg.Bakt*** ,152,282 (1968).
b)F.Selenka, ***Arch.Hyg.Bakt,*** 152,279 (1968).

7- H.V. Gelboin, and P.O.Ts'o , "***Polycyclic hydrocarbons and Cancer***", 3-35, (1978).

8- C.E. Searle, ***"Chemical Carcinogens***", Washington, (1976).

9- A.H.Conny, ***Cancer. Res.*** 42, 4875-4917, (1982).

10- B.N. Ames , ***Proc.Nat. Acad. Sci. USA***: 73, 950-954, (1973).

11- E. Clar ***"Polycyclic Hydrocarbons"*** , Academic press, (1964).

12- J.P. Lowe. ***Inter. J.Quant***. ***Chem. XX11***, (1221-1247), (1982).

13- A. pullman, B.pullman, ***Adv. Cancer. Res.***, 3,117 (1955).

14- M.A. Mainster, and J.D.Memory. , ***Biochim. Biophys. Acta*** 148, 605, (1967).

15- D.M. Jerina, and R.E.Lehr, in "***Microsomes and Drug Oxidation***" 709-720, (1977).

16- M.J.S. Dewar, "***The PMO Theory of Organic Chemistry***",plenum press (1975).

17- a)M.J.S. Dewar, ***"The Molecular orbital theory of Organic chemistry",*** (1969), Mc Graw-Hill. b)H.Preuss. ***"Integraltafeln Zur uantenchemie"*** **,**4Vols.,Springer-verlag OHG , Berlin, 1956-1961.

18- R. Lavery, A.pullman, and B.pullman, ***Inter***. ***J. Quan. Chem. Sym***., 5,21-34, (1978).

19- B.N. Ames***, Proc. Nat.Acad. Sci,*** 70, 782-786, (1973).

20- P.W. Jones, P. Leber ***"Polynuclear Aromatic hydrocarbons***" 3 rd International Symposium on chemistry and biology Carcinogensis and Mutagensis. (1979).

21- A. Dennis "***Polynuclear Aromatic hydrocarbons***" chemistry & biological effects., (1980).

22- E. Schrödinger, ***Ann. Physik,*** 79, 361, 489, 734, (1926).

23- E. Schrödinger,***Phys.Rev.*** , 28,1049-1070, (1926).

24- P. Dirac, "***Proc. Camb. Phil. Soc***, 26,111 , 376, (1930).

25- P. Dirac, "***Principles of Quantum Mechanics***", 4thed, Oxford (1967).

26- D.R. Hartree, ***Proc***. ***Camb. Phil. Soc***. 24,89, 111 (1928).

27- V. Fock***, Z.physik,*** 61, 126, (1930).

28- J.C. Slater, ***Phys***. ***Rev***., 35, 210, (1930).

29- J.C. Slater, ***Phys. Rev***., 36, 57, (1930).

30- S.F. Boys, ***Proc. Roy.Soc.(London)***, A200, 542, (1950).

31- E. Hückel***, Z.physik***, 76, 628, (1932).

32- M. Goeppert-Mayer, and S.L.Sklar, ***J.Chem. phys***, 6, 645, (1938).

33- C.C. J.Roothaan, "***New developments in molecular Orbital theory***", ***Rev.Mod.phys***., 23,69, (1951).

34- G.G. Hall, ***Proc.Roy.Soc., (London),*** A205, 541, (1951).

35- H.B. Schegel***, J.Comput. Chem***., 3, 214, (1982).

36- J.A. Pople and D.L.Beveridge, "***Approximate Molecular Orbital theory***" Mc Graw-Hill, New York, (1970).

37- J.A. Pople, W.J.Hehre, L.Radom, and P.Schleyer, "***Abintio molecular Orbital theory***", John Wiley (1986).

38- J.A. pople et all , **Gaussian 98 Rev.A5,** (1998).

39- R.S. Mulliken, J̈ . ***Phys. Chem***., 56, 295, (1952).

40- J.A. pople,D.R.Santry,G.A.Segal,***J.Chem.phys***,43,S129,(1965)

41- J.A. pople, D.I. Beveridge, and P.A. Dobash, ***J. Chem. Phys***; 47, 2026, (1967).

42- T.A. Halgren and W.N. Lipscomb , ***J. Chem. Phys.*** , 58, 1569, (1973).

43- I.N. Levine, "***Quantum chemistry***" , three edition, (1983) Allyn and Bacon, Boston.

44- F.O. Ellison***, J. Am. Chem. Soc***., 85, 3540, (1963).

45- D.N. Nanda and K.Jug, ***Theor***. ***Chem. Acta***, 57, 95, (1980).

46- D.N. Nanda and K. Jug, ***Theor. Chem. Acta***, 57, 107, 131, (1980).

47 M.J.S. Dewar and W. Thiel***, J. Am. Chem. Soc***: 99, 4899, 4907, (1977).

48 M.J.S. Dewar and N.C. Barid, ***J. Chem. Phys***; 50, 1262, (1969)

49 M.J.S. Dewar and M. Shanshal ; "***Inversion barrier by the MINDO method" , J.Am. Chem. Soc***. 91, 3654, (1969).

50- M.J.S. Dewar and E. Haselbach, ***J. Am. Chem. Soc***. 92, 590, (1970).

51- a- M.J.S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, and N. Bodor ***J.Am. Chem. Soc***. ,92, 3854, (1970).

b- R. Fletcher and M.J. D.Powell, ***Compute. J***, 6, 163, (1963).

52- M.J.S. Dewar, R.C. Bingham, and D. H.Lo, ***J. Am. Chem. Soc***., 97, 1285, 1294, 1302, 1307, (1975).

53- S. Khalil, M. Shanshal, , ***Theor. Chem. Acta***, 46, 23, (1977).

54- D.H. Abed, **Ph.D thesis**, College of Science, Sadam University (1994).

55- J.H. Ali, **Ph.D thesis**, College of Science, Sadam University (1995).

56- D.H. Abed, M.B. Mammo, S.F.AI-Saidi, and M. Shanshal ***Iraqi J. Soci***., 31, 339, (1990).

57- P.Pulay, ***Mol. Phys***; 17, 197, (1969).

58- P.Pulay, ***Mol. Phys***; 18, 473, (1970).

59. B.A. Murtagh and R.W. H.Sargent, ***Compute. J***.13, 185, (1970).

60- **POLATOM2**, D.B. Newman, H. Basch, R.L. Korregay, L.C. Snyder J. Moskowitz, program no.199, ***Quantum chemistry program exchange (QCPE***), Indiana University, Bloomington, Ind.

61- **HONDO 76**, M. Dupuis, J. Rys, andH.F.King, program no. 336, (QCPE), Indiana Universty, Bloomington, Ind.

62- **Gaussian 70**, W.J.Hehve, W.A.Lathan, M.D.Newton, R.Ditchfield, and J.A.pople, program no. 236, (QCPE).

63- **Gaussian 85**, R.F.Hout, M.M.Francl, S.D.Kahn, K.D.Dobbs, E.S. Bluroch, W.J.pietro, D.J.Dfrees, S.K. pollack, B.A.Levi R.Steckler, W.Hehre, (***QCPE***), Indiana University, Bloomington.

64- **Gaussian 94W**, http://mcaca.com/g94w.htm-size 12k-17 Jun 96 (Internet, 1996).

65- M.J.S.Dewar, H. Metiu, P.J. Student, A. Brown, R.C. Bingham, D. H.Lo, C.A. Ramsden, H. Kollmar, P. Weiner, P.K. Bishof and W.J. E.parr**. *(QCPE)*** p. 308, (1976).

66- a) R.M. Kubba, **Ph.D. thesis**, (1997).

b) R.M. Kubba and M. Shanshal ,***Iraqi ,J.Sci.***41,1(2000).

c) R.M. Kubba and M. Shanshal ,***Naturforsch.***56a,493 (2001)

67- D. H.Hussein, **M.Sc. thesis**, (1984).

68- R.E.ALANI, **M.SC. thesis**, (2001).

69-B.R.Muhyeddeen, **Ph.D. thesis**, (1998).

Study for a primary and secondary oxidation mechanisms of carcinogenic aromatics

Muthana shanshal , Chem.Dept , Coll. Of sci. , Uni.of Baghdad

Muqdad Irhaeem Kadhim , Chem.Dept , Coll. Of sci. , Uni.of al-Qadisya

Abstract

The carcinogenic activity of two polyaromatic hydrocarbons, Benzo[a] pyrene (BP) and dibenz [a, h] anthracene (DBA) were studied by means of quantum mechanical methods.

For this purpose four different approaches were considered, there are; the Dewar's perturbation molecular orbital (PMO) method, the semiempirical MINDO/3 and MINDO/3-FORCES methods and the Abinitio approach.

The calculation was done for the two hydrocarbons (BP) and (DBA) as well as for some of their primary and secondary oxidation products.

The study dealt with seventeen different compounds (hydrocarbon as well as oxidation products).

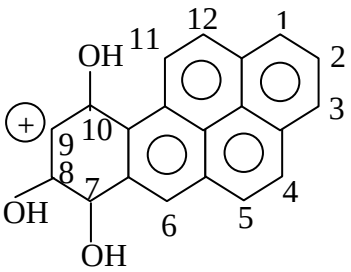
By the choice of the oxidation products, primary and secondary, the following product types were considered; (a) those in the krebs region; (b) those of the bay-region; (c) those of the fjord region and (d) those of the metabolite region. As for the primary, epoxide oxidation products the following PMO relatives energies and Abinitio electronic energies were obtained.

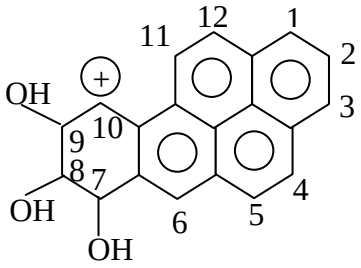
The order of stability of BP primary oxidation products, as calculated by the PMO and abinitio methods is as follows:-

BP – 4,5 – epoxide > BP – 11,12 – epoxide > BP – 7,8 – epoxide > BP – 9,10 – epoxide > BP – 1,2 – epoxide > BP – 2,3 – epoxide > BP – 8,9 – epoxide

Two products were calculated for oxidation stage, the first compound contains active bay-region (BPBAY) and the other did not contain a bay-region (BP NON BAY)

More stable was the bay-region form as found in previous experiments. The order of stability of BP secondary oxidation products is as follows:-





For DBA the most stable oxidation product was of DBA and followed by that of the metabolite region (3, 4) in DBA.

For the final oxidation products of DBA oxidation were calculated, the first contain a bay-region and the other did not contain a bay-region. We found the bay-region product was more stable than non bay-region our. MINDO/3 and MINDO/3-FORCES calculations were carried out too.