

УДК 632.95.028

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ГЕРБИЦИДА ЗЕЛЛЕК

Н. П. МЕЛЬНИКОВА, А. В. ДОВГИЛЕВИЧ, Н. А. КЛЮЕВ, Е. С. БРОДСКИЙ,
В. Г. ЖИЛЬНИКОВ, Б. В. БОЧАРОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Исучена фотодеградация зеллека с помощью метода масс-спектрометрии при использовании в качестве источника света ксеноновой лампы.

Исследование разложения пестицидов под действием света важно для выяснения закономерностей их дезактивации в окружающей среде, выявления продуктов распада, среди которых могут оказаться как токсичные вещества, так и соединения с полезными свойствами.

В качестве объекта изучения фотодеградации был выбран зеллек. Данные о фотодеградации этого гербицида отсутствуют. Исследование фотостабильности зеллека и установление структуры продуктов фотодеградации важны для получения информации, позволяющей рационально использовать гербицид. Определенный интерес представляют также сведения, касающиеся фотохимии пиридинсодержащих гетероциклов. Действующим веществом препарата является 2-этоксиэтиловый эфир 2-[4-(3-хлоро-5-трифторометилпиридил-2)оксифенокси]пропионовой кислоты [2].

Условия изучения действия света на образцы зеллека описаны ранее [3]. Следует отметить, что как раствор I в метаноле, так и эмульсия препаративной формы в воде подвергались облучению, эквивалентному 10-суточной солнечной радиации для средней полосы СССР. В этих условиях они оказались неустойчивыми и полностью разлагались. Время облучения было сокращено до 14,5 ч, суммарная световая энергия $1,17 \times 10^5$ кДж/м² — эквивалент 6-суточной суммарной солнечной радиации в июне — июле для средней полосы СССР [3]. Разложение зеллека под действием света составляло 80 %.

Учитывая особенности химического строения, а также накопленный опыт по корреляции масс-спектров с реакционной способностью [6], особенно при достаточно жестком физико-хими-

ческом воздействии (термолиз, действие света и т. д.), можно было предположить, что среди продуктов фотолиза окажутся соединения, соответствующие основным направлениям распада молекулы действующего вещества под электронным ударом. Поэтому нами был проанализирован масс-спектр исходного действующего вещества (I), который показывает характерные направления распада молекулы под действием электронного удара (схема). В масс-спектре имеется интенсивный пик молекулярного иона $[M]^{+}$ с m/z 443. Осколочный ион с m/z 316 образуется в результате характерного для производных кислот α -разрыва углерод-углеродной связи относительно карбоксильной группы. Образование интенсивных пиков ионов с m/z 288 и 272 происходит за счет β -и α -распада, типичного для арилалкиловых эфиров [1]. Появление в спектре иона с m/z 180 объясняется α -распадом диарилловых эфиров, высокая интенсивность пика данного иона связана с локализацией заряда на атоме азота пиридинового ядра.

Помимо перечисленных ионов, в масс-спектре наблюдается максимальный пик иона с m/z 302, образование которого из иона с m/z 316 за счет потери 14 а. е. м. невозможно. Известные перегруппировки для эфиров также не позволяют предположить возможность данного процесса [1]. Поэтому наиболее вероятной причиной появления иона с m/z 302 может быть наличие в действующем веществе изомерной структуры (II), о чем свидетельствуют данные, полученные при хроматомасс-спектрометрическом изучении исходного соединения. Так, на хроматограмме наблюдаются 2 достаточно разрешенных для масс-спектральной идентификации пика, которые соответствуют изомерным структурам I и II. Точно определить их соотношение не удается, однако оценочное значение количества изомера II составляет ~ 40 — 60 %. При этом в масс-спектре более летучего компонента II, записанном в начале хроматографического пика, имеются пики молекулярного иона и фрагментного иона с m/z 302, а пик иона с m/z 316 в спектре отсутствует. Напротив, в масс-спектре компонента I, записанном в конце хроматографического пика, обнаружен, помимо молекулярного иона, пик иона с m/z 316, а ион с m/z 302 отсутствует. Остальные процессы распада молекулярных ионов компонентов I и II соответствуют рассмотренным выше.

Продукты фотодеградации изучали с помощью масс- и хроматомасс-спектрометрии. При масс-спектрометрическом анализе с непосредственным вводом пробы облученного образца в источник ионов получена информация об общем составе продуктов фотолиза, включая данные для труднолетучих соединений с большой молекулярной массой, которые невозможно анализировать методом ГЖХ. В масс-спектрах, полученных при разных температурах, идентифицированы соединения с разной летучестью. Оценка симбатности изменения интенсивностей пиков ионов при изменении температуры также позволила выделить масс-спектры отдельных компонентов из общего масс-спектра смеси. Так как

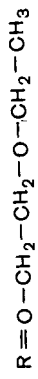
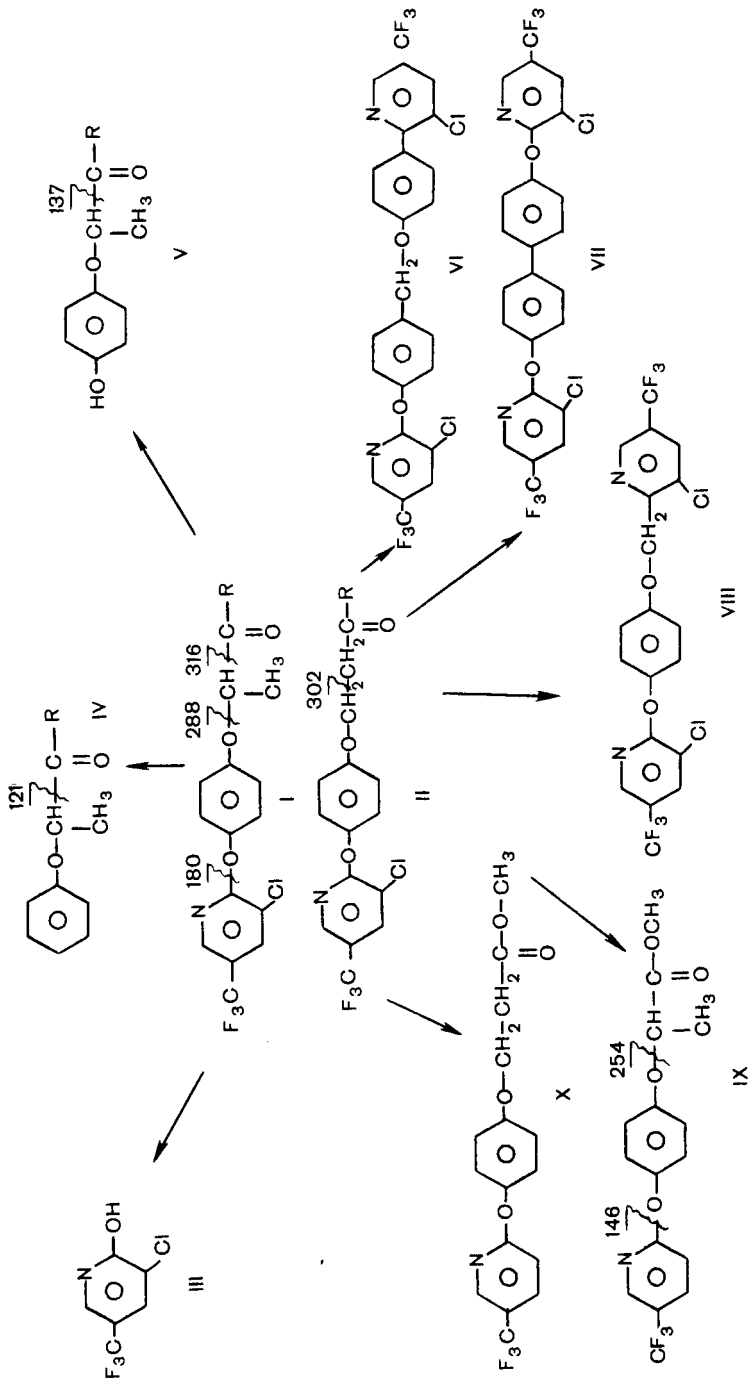


Схема.

в области низких масс взаимные наложения масс-спектров разных компонентов затрудняют идентификацию, более детально летучие низкомолекулярные продукты анализировали с помощью хроматомасс-спектрометрии.

В масс-спектре смеси продуктов фотолиза, полученном при непосредственном вводе пробы в ионный источник, наблюдаются дополнительные пики, соответствующие образованию новых продуктов. В области масс, которые меньше молекулярной массы исходных соединений I и II, а также фрагментных ионов, соответствующих первичным актам распада, имеются дублет ионов с массами 197, 199 и характерным соотношением интенсивностей (3:1), отвечающим естественному распределению изотопов атома хлора, и связанные с ними пики ионов с m/z 178 и 180, что свидетельствует о присутствии в смеси соединения III. Пик иона с m/z 238, не содержащий атома хлора, и связанный с ним пик осколочного иона с m/z 121 указывают на наличие в смеси продуктов фотолиза соединения IV. Пик иона с m/z 254 (не содержит хлора) и связанный с ним пик осколочного иона с m/z 137, образующийся при характерном разрыве α -связи у карбалкоксильной группы, дают основание предполагать присутствие в смеси соединения V.

Образование продуктов III—V происходит в результате известных фотохимических процессов разрыва связей C—O в простых эфирах [5] и последующего взаимодействия промежуточных радикальных частиц с молекулами протонодонорного растворителя. Наряду с продуктами, соответствующими процессам взаимодействия промежуточных радикальных частиц с растворителем, в смеси продуктов фотолиза обнаруживаются продукты, отвечающие взаимодействию двух радикальных интермедиатов. Такими продуктами являются соединения VI и VII. В масс-спектре смеси продуктов фотолиза наблюдаются дублетные пики молекулярных ионов с m/z 594 и 596 и m/z 540 и 542 с характерным для хлора соотношением интенсивностей.

Помимо разрыва связи C—O, для фотохимических реакций простых эфиров известен процесс β -разрыва углерод-углеродных связей [5]. В числе продуктов фотолиза обнаружено соединение VIII, возникновение которого можно объяснить этим процессом для изомерного компонента II. Образующийся в результате β -разрыва C—C связи 4-(5-трифторметил-3-хлорпиридил-2)оксифеноксиметильный радикал, возможно, соединяется с 5-трифторметил-3-хлорпиридин-2-ильным радикалом с образованием соединения VIII.

Таким образом, состав фрагментов, соотношение изотопных пиков молекулярных ионов и массы молекулярных ионов, соответствующие сумме определенных фрагментов исходной молекулы, свидетельствуют в пользу предложенных структур.

Хроматомасс-спектральный анализ смеси продуктов фотолиза оказался менее информативным, чем масс-спектрометрический

анализ смеси при непосредственном ее вводе в ионный источник. На хроматограмме не удалось зафиксировать соединения III—VIII и оценить их соотношение. Возможно, это связано с тем, что часть данных соединений является фенолами и они не проходят через колонку. Другая же часть имеет достаточно высокую молекулярную массу и малую летучесть, что также не позволяет осуществить их хроматографирование, несмотря на использование в эксперименте короткой капиллярной колонки.

На хроматограмме, помимо плохо разрешенных пиков компонентов I и II исходной смеси, наблюдаются пики веществ, идентифицированных как метиловые эфиры 2- и 3-[4-(5-трифторо-метилпиридил-2)-оксифеноксид]пропионовой кислоты (соответственно IX и X). Общее их количество не превышает 15 % остаточных количеств смеси I и II, причем соотношение IX:X равно приблизительно 1:1. Эти соединения не содержат атомы хлора при сохранении основного скелета исходных компонентов. Замена этоксиэтильного остатка на метильный в сложноэфирной группировке объясняется, по-видимому, процессами переэтерификации.

Среди продуктов фоторазложения действующего вещества зеллека обнаружены как соединения, содержащие хлорорганические фрагменты исходного действующего вещества, так и соединения, не содержащие атомов хлора. Причем доля последних, вероятно, крайне незначительна. И только для соединений IX и X можно считать, что атом хлора удаляется из молекулы в результате фотохимических процессов.

Ранее нами был исследован состав продуктов фотодеградаци гербицида фюзилада [4]. Поскольку строение молекул действующих веществ фюзилада и зеллека близко, различия состоят лишь в виде алифатического радикала и в наличии атома хлора в пиридиновом ядре у зеллека, интересно сравнить влияние этих различий на диссоциативную ионизацию и структуру продуктов фотодеградаци. Для сравнения масс-спектров указанных соединений использовали данные, полученные с помощью хроматомасс-спектрометрии, усредняя масс-спектры в пределах элюирования хроматографических пиков. Интенсивность пиков молекулярных ионов по отношению к полному ионному току у обоих соединений близка. Что же касается двух основных каналов распада (разрыв C—C связи в α -положении и карбонильной группе и разрыв C—O эфирной связи в β -положении к ароматическому ядру), то их вероятность различна. Для фюзилада отношение интенсивностей пиков ионов m/z 254 и 282 равно 1,25, а для зеллека отношение интенсивностей соответствующих им пиков m/z 288 и 316 равно 0,70, т. е. относительная вероятность распада по второму каналу в последнем случае выше, что обусловлено, по-видимому, мезомерным влиянием атома хлора, уменьшающим электронную плотность C—O эфирной связи и делающим ее разрыв наиболее вероятным. На наш взгляд, это влия-

ние проявляется и в случае фотодеградации, так как для зеллека в отличие от фюзилада наблюдается образование продуктов, включающих радикалы, которые возникают при разрыве С—О эфирной связи и затем участвуют в процессах рекомбинации.

Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на приборе Н-SQ-30 (Finnigan-MAT, США) при непосредственном вводе пробы в источник ионов и нагреве образца от 25 до 200 °С со скоростью 1 °С/с. Масс-спектры регистрировали в течение всего времени испарения пробы с интервалом 8 с при ионизации электронным ударом (энергия электронов 70 эВ).

Для хроматомасс-спектрометрического анализа использовали хроматомасс-спектрометр, включающий газовый хроматограф НР 5890 и масс-спектрометрический детектор ИТД-700 (Finnigan-MAT, США). Разделение продуктов проводили на кварцевой капиллярной колонке 2,5 м × 0,2 мм с SP-2100 (слой 0,25 мкм). Изменение температуры колонки от 50 (выдержка 2 мин) до 250 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Температура инжектора и интерфейса 250 °С, газ-носитель гелий, расход 1 мл/мин, деление потока в инжекторе 1:50.

Действующее вещество зеллека выделяли из препарата фирмы Dow, содержащего в 1 л 125 г этоксиэтилового эфира 2-[4-(3-хлоро-5-трифторметилпиридил-2)оксифенокси] пропионовой кислоты. Помещали 25 мл препарата в колонку d=3 см, заполненную на 15 см силикагелем 100/250, и элюировали гексаном (250 мл). Затем элюирование продолжали смесью гексан : этилацетат в соотношении 2:1 (100 мл). Фракции, содержащие действующее вещество, упаривали досуха. После перекристаллизации из водного метанола (7:3) получали 3,9 г д. в. зеллека (выход 88 %). Т. пл. 56—57 °С, т. пл. 56—58 °С [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков.— М.: Мир, 1975, с. 111—130.—
2. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. и др. Справочник по пестицидам.— М.: Химия, 1985.—
3. Мельникова Н. П., Довгилевич А. В., Грандберг И. И. Методика определения

фотоустойчивости пестицидов.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 185—190.—
4. Мельникова Н. П., Довгилевич А. В., Ключев Н. А. и др. Фоторазложение гербицида фюзилада.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 1, с. 183—186.—
5. Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова. Т. 2.— М.: Химия, 1982.—
6. Meyerson S.— Chem. Technol., 1979, vol. 9, p. 560.
Статья поступила 21 марта 1990 г.

SUMMARY

The photodegradation (Xe-lamp) products of herbicide Zellek was investigated by mass — and chromatography — mass-spectrometry. The main processes are included the C—O ether bond cleavage and products are present by recombined or solvent interaction radicals.