

УДК 632.95.028

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ГЕРБИЦИДА ДИХЛОФОП-МЕТИЛА

Е. С. БРОДСКИЙ, Н. А. КЛЮЕВ, А. В. ДОВГИЛЕВИЧ,
О. Б. СМИРНОВА, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Изучали влияние спектрального состава источника облучения ($\lambda > 290$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм), а также начального состояния исходного соединения (раствор, пленка на стекле) на качественный и количественный состав продуктов фотоллиза метилового эфира 2-[4-(2,4-дихлорфенокси)пропионовой кислоты] — действующее вещество гербицида дихлофоп-метила. Во всех случаях основными продуктами являлись производные дибензофуранов, образованные в результате различных процессов внутримолекулярной фоточиклизации.

Исследование процессов фоторазложения пестицидов важно для выяснения закономерностей их превращений в объектах окружающей среды под действием естественных факторов и идентификации возможных токсичных продуктов. Особый интерес представляет изучение фотохимических превращений хлорированных бифениловых эфиров. Соединения этого типа и их гетероциклические аналоги широко используются в качестве химических средств защиты растений и достаточно фотолabileльны [8, 14]. Основными направлениями их фоторазложения являются восстановительное или окислительное дехлорирова-

ние [10, 14], разрыв дифенилоксидной связи с образованием хлорфенолов [14], а также внутримолекулярная фоточиклизация, приводящая к образованию дибензофурановых соединений [10]. Хлорсодержащие производные последних относятся к группе приоритетных экотоксикантов [9, 13], и опасность, вызванная применением этих соединений, существенная даже при их содержании на уровне 10^{-12} г/г. Все это обуславливает необходимость учета возможности образования таких продуктов при оценке вреда, оказываемого пестицидами по отношению к окружающей среде.

Состав продуктов, образующихся

в результате фотохимических процессов, зависит не только от строения исходных соединений, но и от условий проведения фотоллиза. Так, при облучении 2-хлорбифенилового

эфира в воде светом с длиной волны $\lambda=250-300$ нм преобладает процесс внутримолекулярной фотоциклизации с элиминированием HCl и образованием дибензофурана [9].

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры продуктов фоторазложения иллоксана

m/z (интенсивность, % к максимуму)	m/z (интенсивность, % к максимуму)		
Соединение I (мол. масса 340)			
344 (11,5), 342 (63,2), 340 (86,1), 285 (3,8), 283 (24,8), 281 (37,5), 257 (12,8), 255 (64,9), 253 (100,0), 219 (9,8), 185 (9,4), 184 (22,3), 164 (10,9), 163 (11,4), 162 (26,9), 139 (11,6), 120 (51,3), 59 (45,1)	Соединение IX (мол. масса 196)		
	197 (9,2), 196 (68,0), 176 (4,0), 174 (4,9), 148 (3,6), 146 (5,8), 139 (14,3), 138 (16,0), 137 (56,5), 115 (16,6), 110 (100,0), 109 (32,5), 112 (12,1), 111 (34,2), 88 (25,9), 87 (13,6), 82 (38,3), 81 (69,7)		
Соединение V		Соединение X (238)	
177 (8,7), 175 (65,2), 173 (100,0), 149 (6,5), 147 (8,7), 145 (23,9), 139 (4,3), 110 (6,5), 109 (28,3), 111 (10,9), 75 (21,7), 74 (26,1)	242 (13,4), 240 (70,3), 238 (100,0), 175 (18,1), 169 (10,8), 168 (38,4), 149 (9,1), 140 (20,70), 139 (45,3)		
Соединение VI		Соединение XI (254)	
177 (7,8), 175 (67,8), 173 (100,0), 149 (2,6), 147 (16,5), 145 (31,3), 111 (18,3), 110 (14,8), 109 (27,8), 75 (29,6), 74 (40,9)	258 (11,5), 256 (63,2), 254 (96,5), 221 (10,8), 220 (4,4), 219 (22,9), 185 (27,4), 184 (100,0), 163 (9,0), 162 (7,2), 128 (14,5), 127 (13,7), 111 (10,1), 110 (13,6), 109 (50,8), 82 (9,4), 81 (37,5)		
Соединение VII		Соединение XII (254)	
177 (14,3), 175 (65,1), 173 (100), 147 (9,5), 145 (15,9), 109 (25,4), 110 (7,9), 75 (12,7), 74 (23,8)	258 (15,0), 256 (66,0), 254 (98,0), 221 (9,0), 219 (16,0), 185 (16,0), 184 (60,0), 163 (4,0), 162 (11,0), 110 (9,0), 109 (22,0), 75 (12,0), 74 (16,0)		
Соединение VIII		Соединение XVII (272)	
175 (66,3), 173 (100), 147 (12,5), 145 (17,4), 111 (8,8), 109 (21,0), 75 (17,3), 74 (19,7)	273 (15,2), 272 (93,9), 214 (5,1), 213 (23,2), 186 (38,4), 185 (100,0), 157 (17,2), 141 (10,1), 139 (9,1), 129 (67,7), 115 (29,3), 77 (92,9)		
Соединение XIII (268)		Соединение XVIII (304)	
272 (11,5), 270 (73,4), 268 (100,0), 257 (6,6), 255 (45,1), 253 (61,5), 199 (11,9), 198 (18,0), 164 (22,5), 163 (16,4), 162 (44,3), 123 (16,4)	306 (33,9), 304 (100,0), 247 (15,2), 246 (12,8), 245 (31,7), 219 (12,8), 218 (16,5), 217 (19,4), 191 (7,8), 189 (15,5), 175 (8,5), 173 (16,1), 155 (5,6), 138 (13,2), 137 (9,2), 128 (3,6), 127 (13,9), 126 (30,3)		
Соединение XIV (282)		Соединение XIX (270)	
284 (54,0), 282 (53,1), 269 (38,1), 268 (38,1), 267 (86,7), 256 (33,6), 254 (49,6), 233 (51,3), 220 (42,5), 219 (51,3), 218 (100,0), 184 (75,2), 181 (51,3), 173 (29,2), 164 (19,5), 162 (46,0), 155 (46,0), 109 (32,4)	270 (83,8), 253 (10,8), 211 (43,2), 197 (8,1), 183 (100,0), 165 (16,2), 156 (13,5), 139 (40,5), 101 (27,0), 77 (27,0), 59 (21,6)		
Соединение XV (306)		Соединение XX (218)	
308 (35,1), 306 (100,0), 249 (8,3), 248 (6,5), 247 (25,7), 222 (9,9), 221 (30,3), 220 (33,3), 219 (59,3), 191 (4,0), 165 (4,0), 163 (12,9), 139 (13,8), 129 (12,4), 128 (32,1), 127 (19,3), 91 (9,0)	220 (37,3), 218 (100,0), 190 (12,1), 162 (25,7), 155 (33,1), 136 (10,0), 128 (12,9), 127 (42,5), 126 (34,9)		
Соединение XVI (306)		Соединение XXI (280)	
308 (35,1), 306 (100,0), 249 (8,3), 248 (6,5), 247 (25,7), 222 (9,9), 221 (30,3), 220 (33,3), 219 (59,3), 191 (4,0), 165 (4,0), 163 (12,9), 139 (13,8), 129 (12,4), 128 (32,1), 127 (19,3), 91 (9,0)	284 (15,4), 282 (73,0), 280 (100,0), 253 (17,4), 252 (9,1), 251 (21,6), 217 (13,7), 184 (27,8), 162 (18,3), 147 (12,0), 119 (22,4), 93 (13,3), 92 (29,0), 91 (75,5)		

При фотолизе этого соединения в гексане преимущественно образуются продукты восстановительного дехлорирования (бифениловый эфир) и в незначительном количестве дибензофуран. При облучении 2- или 4-феноксизамещенных полихлорпиридинов УФ-светом в эталоне и тетрагидрофуране происходит внутримолекулярная фотоциклизация с образованием соответственно 1- или 3-азадибензофуранов [5]. В то же время при изучении фотолиза в воде, метаноле и циклогексане 8 гербицидов — производных хлорированных бифениловых эфиров, имеющих 1 атом хлора в ортоположении, а в других положениях различные, главным образом акцепторные, заместители (CF_3 , NO_2 , Cl , COOCH_3 , COOC_2H_5 и др.), не было обнаружено продуктов внутримолекулярной фотоциклизации [14]. Основными направлениями фотопревращений являлись восстановительное дехлорирование, разрыв простых эфирных связей с образованием соответствующих фенолов, а также реакции с участием заместителей.

Таким образом, остается неясным, каковы условия, приводящие к преимущественному образованию циклических продуктов, несмотря на то, что возможность внутримолекулярной фотоциклизации хлорированных бифениловых эфиров и их аналогов представляется очевидной.

Нами изучался состав продуктов фотолиза метилового эфира 2-[4-(2, 4-дихлорфенокси) фенокси] пропионовой кислоты (I) — действующего вещества гербицида дихлофоп-метила — в различных условиях и при разных степенях конверсии (от 20 до 80 %). Соединение I облучали светом ртутной лампы среднего давления ($\lambda_{\text{max}} - 254 \text{ нм}$) и ксеноновой лампы сверхвысокого давления ($\lambda > 250 \text{ нм}$). Спектральный состав излучения последней удовлетворительно совпадал со спектром

солнечного света средних широт северного полушария Земли [2]. Кроме того, исследовались продукты фоторазложения, образующиеся при облучении I светом ксеноновой лампы в тонких пленках на поверхности стекла.

Для интерпретации масс-спектров продуктов фоторазложения соединения I необходимо установить основные направления его распада под действием электронного удара. Масс-спектр соединения I (табл. 1) содержит довольно интенсивный пик молекулярного иона (около 20 % полного ионного тока). Основные направления распада заключаются в разрыве ослабленной α -связи по отношению к карбоксиметильной группе с образованием иона ($\text{M} - \text{COOCH}_3$)⁺ с m/z 281, а также разрыве β -связи по отношению к ароматическому ядру (наличие разветвления также способствует разрыву этой связи) с образованием иона m/z 253. Характерное распределение изотопных пиков этих ионов соответствует наличию в них двух атомов хлора (схема 1).

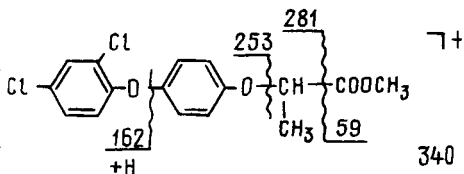


Схема 1.

Ион m/z 219 содержит 1 атом хлора, но он не может образоваться при дальнейшем распаде одного из этих осколочных ионов и непосредственно из молекулярного иона. По-видимому, ион m/z 219 образуется из нестабильного и потому не наблюдаемого в масс-спектре иона ($\text{M} - \text{Cl}$)⁺. Дальнейший его распад с отщеплением второго атома хлора

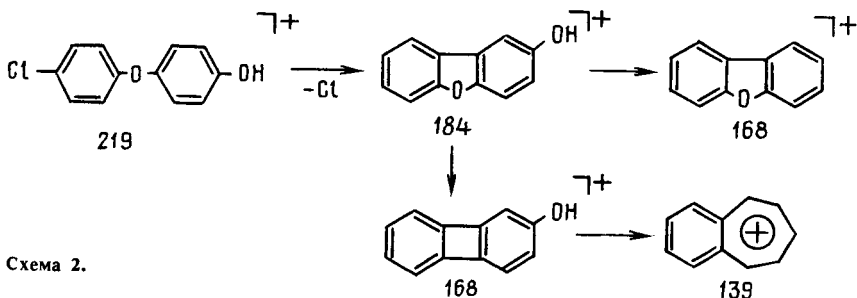


Схема 2.

и циклизацией приводит к образованию иона m/z 184 (схема 2).

Путь образования иона m/z 162 — разрыв эфирной связи с миграцией атома водорода. Ион m/z 120, по-

видимому, образуется из средней части молекулы в результате нескольких стадий распада: вначале образуется ион m/z 281, а затем, возможно, и ион m/z 120 (схема 3).

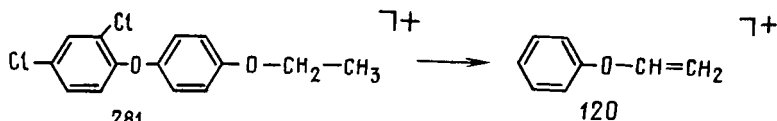


Схема 3.

Таким образом, распад соединения I под действием электронного удара происходит в основном путем разрыва связей скелета. Вероятны также процессы отрыва атомов хлора и миграции атомов водорода. Хотя структуру ионов специально не устанавливали, но по аналогии с общими закономерностями процессов диссоциативной ионизации ядерных ароматических систем [15] можно считать, что образование некоторых ионов обусловлено процессами внутримолекулярной циклизации.

На рисунке даны масс-хроматограммы по полному ионному току продуктов фоторазложения соединения I при облучении ксеноновой лампой для степеней разложения 0, 16,7 и 58,3 %. Структуры компонентов смеси продуктов определяли по масс-спектрам хроматографических пиков (табл. 1).

Первую группу продуктов составляют моноядерные ароматические

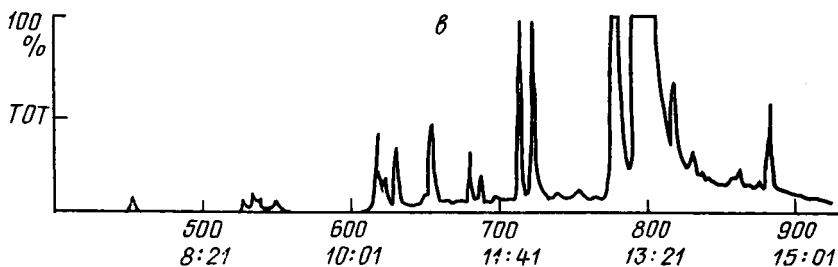
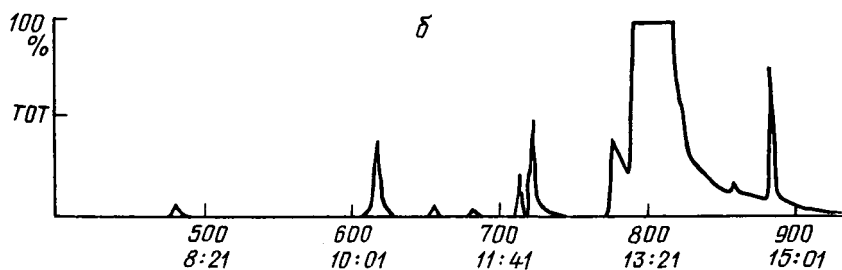
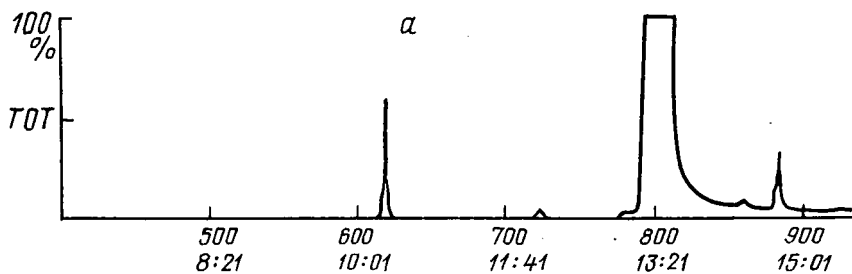
соединения, которые образуются при разрыве эфирной связи между двумя ароматическими ядрами:

2,4-дихлорбензол (II) с пиками молекулярных ионов m/z 146, 148, 150 (соотношение 1:0,7:0,2, характерное для 2 атомов хлора);

п-хлорфенол (III), молекулярные ионы m/z 128, 130;

2,4-дихлорфенол (IV), молекулярные ионы m/z 162, 164, 166;

ряд соединений (V—VIII), в масс-спектрах которых максимальную интенсивность имеют пики ионов m/z 173 ($M-15$)⁺, соотношение которых соответствует наличию 2 атомов хлора (пики молекулярных ионов в этих соединениях отсутствуют). Другие осколочные ионы m/z 145, 147 также содержат 2 атома хлора, ионы m/z 109, 111 — 1 атом хлора. Они характерны для замещенных дихлорбензолов, следовательно, структуру данных соединений можно представить в следующем виде (схема 4).



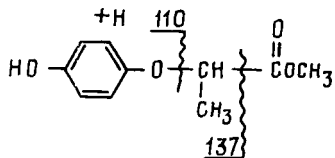
Масс-хроматограммы по полному ионному току продуктов фоторазложения раствора исходного соединения ($\lambda > 290$ нм) для степеней конверсии.

а — 0 %; б — 16,7 %; в — 58,3 %.



Схема 4.

Наличие в масс-спектрах этих соединений ионов m/z 173, 175 и 145, 147, свидетельствующих о наличии дихлорфенильного ядра, и отсутствие ионов m/z 161, 163, характерных для дихлороксифенильной группы, указывают на то, что в рассматриваемых соединениях дихлорфенильное ядро уже не связано с атомом кислорода, как в исходной молекуле. Появление продуктов фоторазложения V—VIII, образованных из частей исходной молекулы, которые не являлись соседними и были разделены диоксифениленовой группой, подтверждает вероятность рекомбинации некоторых из образовавшихся при фотолизе радикалов. Соединение IX с молекулярной массой 196, не содержащее хлор, представляет собой единственный обнаруженный продукт фотолиза, который образовался из ароматиче-



196

Схема 5.

ского кольца, в котором атом хлора отсутствует (схема 5).

Часть молекулы, соответствующая бифенилому эфиру, довольно устойчива, и ряд образовавшихся при фотолизе продуктов содержит эту группировку:

2,4-дихлорбифениловый эфир (X), молекулярная масса 238;

2,4-дихлоргидроксибифениловые эфиры (XI и XII) с молекулярной массой 254, масс-спектры которых отличаются относительной интен-

Таблица 2

Состав продуктов фоторазложения соединения I (ppm)

Соединение	Молекулярная масса	Темновой опыт	$\lambda > 290$ нм				$\lambda_{\max} = 254$ нм (раствор, 37)
			раствор			стекло, 15,6	
			2	5	13		
III	128	—	—	0,07	0,11	—	0,07
II	146	—	0,2	—	—	—	—
IV	162	—	—	0,1	0,3	—	0,37
V	—	—	—	0,01	0,03	—	0,02
VI	—	—	—	0,03	0,06	—	0,06
VII	—	—	—	0,02	0,06	—	0,04
VIII	—	—	—	0,03	0,11	—	0,14
IX	196	—	—	0,07	0,17	—	0,65
XX	218	—	—	0,005	0,03	—	0,09
XI	254	—	—	0,23	0,47	—	0,88
XII	254	—	—	0,21	0,40	—	0,18
XIII	268	—	—	0,06	0,04	—	—
XIV	282	—	—	0,03	0,04	—	0,01
X	238	—	0,01	0,02	0,07	—	0,35
XVII	272	—	0,01	0,18	0,20	—	—
XIX	270	—	—	0,05	0,20	—	—
XXI	280	—	—	—	0,03	—	0,49
XV	306	0,02	0,46	1,79	3,12	0,70	2,29
XVI	306	0,14	1,16	3,15	4,46	3,30	4,85
XVIII	304	—	3,00	5,00	17,10	14,00	8,13
I	340	1000	833	417	233	432	405

Примечание. Цифры в шапке таблицы означают время облучения, ч.

сивностью пиков ионов m/z 219 — $(M-Cl)^+$, m/z 184 — $(M-2Cl)^+$, а также m/z 109 — $(M-OC_2H_5)^+$;

2,4-дихлор-4'-метоксибифениловый эфир (XIII) с молекулярной массой 268;

2,4-дихлор-4'-этоксифениловый эфир (XIV) с молекулярной массой 282;

метиловый эфир 2-(хлорфенокси-фенокси)пропионовой кислоты (монохлорированный аналог I); о- и п-хлорзамещенные изомеры XV и XVI с молекулярной массой 306;

полностью дехлорированный аналог I — соединение XVII с молекулярной массой 272.

Структуру ряда продуктов можно объяснить протеканием внутримолекулярной фотоциклизации (схемы 6—9).

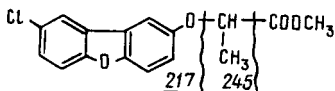


Схема 6 (соединение XVIII, т. е. 304).

На основании результатов качественного анализа состава смеси продуктов фотолиза раствора метилового эфира 2-[4-(2,4-дихлорфенокси)фенокси]пропионовой кислоты при облучении светом с λ_{max} 290 нм можно выделить следующие основные направления его фотореакций: восстановительное дехлорирование и циклизация, образование соединений в результате фрагментации исходной молекулы и процессы замещения с участием растворителя (схема 10).

О количественном составе продуктов фотолиза I при облучении в различных условиях можно судить по данным табл. 2.

Среди продуктов восстановительного дехлорирования можно отметить как вещества, образующиеся путем последовательной потери атомов хлора непосредственно исход-

ной молекулой (XV, XVI, XVII), так и соединения, для которых дехлорирование протекает, по-видимому, параллельно (или последовательно) с другими фотохимическими процессами (III, XIX). Исходя из характера масс-спектров и соотношения интенсивностей хроматографических пиков можно предположить, что соединения XV и XVI представляют собой изомеры, содержащие атом хлора в соответственно о- и п-положении, поскольку о-положение в бифенилах и бифениловых эфирах более фотолабильное [11].

Другим фотохимическим процессом, тесно связанным с дехлорированием, является внутримолекулярная фотоциклизация с элиминированием молекулы HCl, приводящая к образованию дибензофурановых соединений (XVIII, XIX, XX). В то же время эти соединения могут также образоваться вследствие последовательного протекания процессов окислительного фотоциклодегидрирования, формально связанного с элиминированием молекулы водорода и восстановительного дехлорирования (см. схему фоторазложения). Подобные процессы обычно связаны с триплетным возбужденным состоянием и образованием соответствующего дигидропроизводного, которое затем дегидрируется каким-либо окислителем в конечные продукты [17]. Таким образом, например, дибензофуран XVIII может образоваться либо в результате реакции фотоциклизации с отщеплением молекулы HCl соединением I, либо в процессе фотохимического циклодегидрирования XVI. Аналогично могут образоваться соединения XIX и XX. Оценить вклад каждого из этих направлений фотоциклизации при образовании соответствующих дибензофурановых соединений затруднительно. В то же время можно лишь пред-

полагать, что процессы, связанные с элиминированием HCl, являются наиболее предпочтительными, так как энергия диссоциации связи C—Cl ниже, чем C—H, — соответственно 85 и 94 ккал/моль [12]. И лишь наличие в реакционной смеси дибензофурана XXI (правда, в очень малых количествах) однозначно указывает на возможность протекания в этих условиях процессов окислительного фотоциклодегидрирования.

Значительная часть продуктов образуется также в результате различных процессов фрагментации молекулы. К таким соединениям относятся 2,4-дихлорфенол (IV), п-хлорфенол (III) и метиловый эфир 2-(4-фенокси)молочной кислоты (IX), образованные при разрыве дифенилоксидной связи, а также 2,4-дихлор-4'-этоксифениловый эфир (XIV), 2,4-дихлоргидроксифениловые эфиры (XI, XII), 2,4-дихлорбифениловый эфир (X), образование которых обусловлено процессами разрыва связей в алифатической части молекулы.

Процесс отщепления остатка метилового эфира пропионовой кислоты от исходной молекулы I приводит к образованию 2 продуктов. Один из них, по-видимому, представляет собой 2,4-дихлор-4'-феноксифенол (XI), а второй — его изомер либо с другим расположением атомов хлора в одном ароматическом ядре, либо с иным, чем 1,4-, расположением кислородных атомов в другом ароматическом ядре.

И, наконец, еще одним продуктом фотоллиза I при облучении светом ксеноновой лампы является 2,4-дихлор-4'-метоксифениловый эфир (XIII), образующийся по всей вероятности, из соединения XI в результате фотонуклеофильного замещения с участием молекулы растворителя [1, 7].

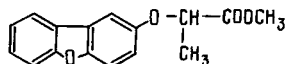


Схема 7 (соединение XIX, т. е. 270).

В пользу такого механизма свидетельствует отсутствие соединения XIII в составе реакционной смеси после облучения I УФ-светом. По-видимому, при увеличении энергии источника света в основном преобладают реакции радикального характера и становятся менее вероятными процессы фотонуклеофильного замещения ввиду их существенно меньших скоростей [3].

Образование ряда продуктов при фотоллизе I (IV, IX—XVII) можно объяснить с точки зрения процессов анион-радикального характера, включающих стадию переноса электрона от молекулы-донора (нуклеофил или растворитель) возбужденной молекуле субстрата с последующей диссоциацией полученного анион-радикала [6, 16].

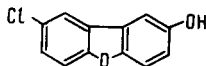


Схема 8 (соединение XX, т. е. 218).

В то же время нельзя, на наш взгляд, полностью исключить вероятность протекания в условиях облучения и чисто радикальных процессов, о чем свидетельствует наличие в реакционной смеси соединений V—VIII.

Как видно из данных табл. 1, по мере увеличения степени конверсии I при облучении светом ксеноновой лампы в растворе наиболее заметно возрастает содержание в реакционной смеси соединений дибензофурановой структуры (XVIII, XIX, XX), при этом количество XX повышается более чем в 10 раз.

Иначе протекают фотохимические процессы при облучении соеди-

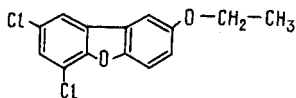


Схема 9 (соединение XXI, т. е. 280).

нения I светом ксеноновой лампы в тонких пленках на поверхности стекла. Единственными продуктами фотореакций в этом случае являются соединения XV, XVI и XVIII, что соответствует лишь протеканию процессов восстановления де-хлорирования и фотоциклизации. Отсутствие в реакционной смеси продуктов других фотореакций можно объяснить, по-видимому, жесткой фиксацией молекулы I в тонкой пленке и тем, что в этих условиях исключена возможность каких-либо взаимодействий между образующимися фрагментами молекулы и растворителем.

При увеличении мощности источника света возрастает интенсивность почти всех фотохимических процессов. Сравнение количественного состава продуктов при близких значениях степеней конверсии исходного соединения показывает, что в реакционной смеси после

УФ-облучения содержание соединений, соответствующих всем основным направлениям фотохимических превращений I, как правило, более высокое.

Содержание продуктов, образованных в результате разрыва дифенилоксидных связей (структуры IV и IX), при облучении УФ-светом в 4—6 раз выше, чем при облучении светом ксеноновой лампы. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с предполагаемым механизмом образования этих соединений.

Разрыв связи между атомом углерода ароматического ядра и остатком метилового эфира молочной кислоты при УФ-облучении также происходит легче, чем при облучении светом ксеноновой лампы. Содержание в реакционной смеси соответствующего продукта — 2,4-дихлорбензилевого эфира (X) — почти в 2 раза больше при той же степени конверсии I.

Соотношение изомеров, образующихся в результате отщепления от исходной молекулы остатка метилового эфира пропионовой кислоты (соединения XI, XII) заметно меняется при изменении энергии облу-

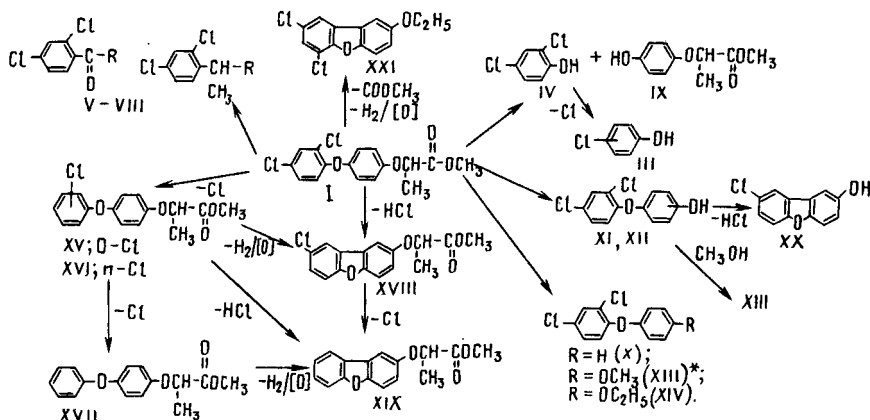


Схема 10. Фоторазложение соединения I (предполагаемая схема; звездочка означает, что соединение при УФ-облучении отсутствует).

чения. Если при облучении светом ксеноновой лампы эти соединения образуются в соотношении 1:1, то при переходе к УФ-источнику количество изомера XI возрастает в 4 раза и практически не изменяется содержание в смеси изомера XII. Это, вероятно, свидетельствует о том, что механизм образования изомера XII не зависит от энергии облучения и, по-видимому, не связан с образованием свободных радикалов. Таким образом, можно предположить, что изомеры XI и XII образуются в результате различных фотохимических процессов.

При переходе к источнику более жесткого облучения интенсивность процессов восстановительного дехлорирования также возрастает. Это подтверждается тем, что содержание в реакционной смеси продуктов XV и XVI увеличивается в 1,5 раза.

И, наконец, особого внимания при анализе зависимости состава продуктов фотолиза дихлофоп-метила от спектрального состава источника облучения заслуживает тот факт, что содержание в реакционной смеси дибензофурана XXI, образованного при сохранении обоих атомов хлора, возрастает более чем в 10 раз. И если при облучении светом ксеноновой лампы в реакционной смеси в основном можно обнаружить продукты, образованные в результате процессов фотоциклизации с элиминированием HCl, то при увеличении энергии облучения интенсифицируется процесс фотоциклизации, не связанный с потерей заместителей. Данный процесс, вероятно, является менее энергетически выгодным, так как требует разрыва более прочной, чем C—Cl, связи C—H, и поэтому он становится заметным лишь при использовании светового источника с более жестким излучением. Кроме того, процесс образования дибензофурана XXI, идущий с со-

хранением обоих атомов хлора, крайне нежелателен с экологической точки зрения, поскольку увеличение количества атомов хлора в молекулах полихлордibenзо-диоксинов и дибензофуранов, как правило, ведет к повышению их токсичности [4].

Таким образом, фотолиз соединения I можно рассматривать как один из неблагоприятных процессов превращения подобных соединений в окружающей среде. Возможность образования при этом хлорфенолов, а также заметного количества соединений дибензофуранового ряда, хлорированные производные которых относятся к группе наиболее токсичных приоритетных экотоксикантов, позволяет говорить о необходимости тщательного изучения и токсикологической оценки соединений аналогичного строения, применяемых в качестве химических средств защиты растений, а также продуктов их фотохимических и других превращений.

Экспериментальная часть

Для облучения использовали образец дихлофоп-метила фирмы Riedel-de Haen AG чистотой 99 %, № 35 511.

Растворы I с концентрацией 10 мг/мл в 90 % водном метаноле в кварцевых кюветках диаметром 3,5 и длиной 10 мм, закрытых пробками с капиллярами, облучали светом ртутной (ПРК-2) и ксеноновой (ДКСШ-180) ламп. Для облучения I в тонких пленках на поверхности стекла использовали чашки Петри диаметром 6,5 см, облучение проводили светом ксеноновой лампы. Количество I составляло 0,45 мг на одну чашку. Контрольные образцы выдерживали в темноте в течение всего времени облучения. Фотолиз проводили при температуре 26 ± 1 °C.

При облучении раствора I светом ртутной лампы экспозиция составляла 37 ч, степень конверсии — 60 %, при облучении светом ксеноновой лампы — 20, 60 и 80 %, время облучения — соответственно 2, 5 и 13 ч, что эквивалентно 0,39; 0,98 и 2,55 среднесуточной экспозиции на широте г. Москвы [2]. При облучении в тонких пленках на поверхности стекла конверсия равнялась 60 %, время облучения — 15,8 ч (эквивалентно 3,0 среднесуточной солнечной экспозиции на широте г. Москвы).

Для анализа отбирали 1 мл раствора после облучения, отгоняли растворитель, остаток растворяли в метаноле. После облучения на поверхности стекла реакцию смесь смывали 2×5 мл метанола, растворитель отгоняли.

Продукты фоторазложения анализировали на хромато-масс-спектрометрической системе, состоящей из газового хроматографа НР 5890А, масс-спектрометрического детектора «ионная ловушка» Finnigan MAT ITD 700 и системы управления прибором и обработки данных на базе персонального компьютера IBM PC-AT с библиотекой масс-спектров.

Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке длиной 5 м и внутренним диаметром 0,25 мм со сшитой привитой неподвижной фазой РВ-5 (толщина пленки 0,25 мкм). Такую укороченную капиллярную колонку использовали для сокращения времени анализа. При этом разрешение ухудшалось по сравнению с колонкой нормальной длины (25—50 м), но оно было достаточным для разделения компонентов смеси продуктов фоторазложения. Температуру термостата повышали от 60 (выдержка 1 мин) до 270 °С со скоростью 10 °С/мин. Вводили 1—2 мкл пробы в режиме spitless, температура инжектора со-

ставляла 250 °С, интерфейса — 240 °С, расход газа-носителя (гелия) — 1 мл/мин. Масс-спектры регистрировали каждую секунду. Идентификацию соединений осуществляли путем анализа масс-спектров на основании спектро-структурных корреляций, при этом устанавливали пути распада, молекулярные массы, структурные и функциональные группы.

Количественное определение осуществляли по площадям хроматографических пиков на масс-хроматограмме по полному ионному току с использованием внутреннего стандарта — дибром бифенилового эфира. Коэффициенты чувствительности принимались одинаковыми для всех исследованных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Высочин В. И.* Диоксины и родственные соединения: аналитический обзор. — Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. — 2. Климат Москвы / Под ред. А. А. Дмитриева. — Л.: Гидрометеоздат, 1988. — 3. Росси Р. А., Р. Х. де Росси / Пер. с англ. под ред. И. П. Белецкой. Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$. — М.: Мир, 1986. — 4. *Bacer P. G., Hoodless R. A., Tyler J. P. C.* — *Pestic-Sci.*, 1981, vol. 12, N 3, p. 297—304. — 5. *Bratt Y., Suschitzky H. J.* — *J. Chem. Soc.*, 1972. *Chem. Commun.* 13—16, p. 949. — 6. *Bunce N. J., Pilon P., Ruzo L. O., Sturch D. J.* — *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 41, N 18, p. 3023, 3025. — 7. *Bunnet J. F.* — *Ass. Chem. Res.*, 1978, vol. 11, N 11, p. 413—420. — 8. *Choudhry J. J., Sundstrom J., Ruso L. O., Hutzinger O.* — *J. Agric. Food Chem.*, 1977a, vol. 6, 25, p. 1371—1376. — 9. *Dilun D., Drossman H., Mill T.* — *Environ. Sci. a. Technol.*, 1986, vol. 20, N 1, p. 72—77. — 10. *Norstrom A., Andersson K., Rappe C.* — *Chemosphere*, 1976, vol. 5, N 1, p. 21—24. — 11. *Norstrom A., Andersson K., Rappe C.* — *Chemosphere*, 1977, vol. 6, N 5, p. 241—248. — 12. *Plimmer J. R.* — *Pesidue Rev.*, 1971, vol. 33, p. 47—55. — 13. *Rappe C., Andersson K., Berggirst P. A. e. a.* — *Chemosphere*,

- 1987, vol. 16, N 6—7, p. 1603—1618. — 14. *Ruzo L. O., Lee J. K., Zabic M. J.* — *J. Agric. Food Chem.*, 1980, vol. 28, N 6, p. 1289—1292. — 15. *Ruzo L. O., Zobec M. J., Schuetz R. D.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, p. 3809. — 16. *Ruzo L. O., Bunce N. J., Safe S.* — *Can. J. Chem.*, 1975, vol. 53, p. 688—693. — 17. *Zeller K. P., Petersen H.* — *Synthesis*, 1975, N 7—9, p. 532.

Статья поступила 29 июня 1992 г.

SUMMARY

The effect of spectral composition of irradiation source ($\lambda > 290$ nm and $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm), as well as that of early state of initial compound (solution, film on the glass) on qualitative and quantitative composition of products of photolysis of methyl ether of 2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy] propionic acid — active substance of herbicide dichlofopmenhyl — has been studied. In all cases the main products were derivatives of dibenzofurans formed as a result of different processes of intramolecular photo-ring-formation.

В журнале «Известия ТСХА» (вып. 3, 1992 г.) были помещены доклады, сделанные на состоявшейся 24—27 сентября 1991 г. IV Всесоюзной конференции по аналитической химии сельскохозяйственных объектов. В данном выпуске продолжается публикация материалов этой конференции.