

УДК 632.95.028

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ГЕРБИЦИДА ГОАЛА

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

(Кафедра органической химии)

Проведено сравнительное изучение качественного и количественного состава смеси продуктов фотолиза водно-метанольных растворов 4-нитро-4'-трифторметил-2'-хлор-3-этоксифенилового эфира — действующего вещества (ДВ) гербицида гоала — при облучении светом ксеноновой ($\lambda > 290$ нм) и ртутной ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм) ламп в условиях различной конверсии ДВ и светом ксеноновой лампы в тонких пленках на поверхности стекла и почвы. Основными направлениями фотореакций являются восстановительное дехлорирование, фотосольволиз этоксигруппы и пропессы фотоциклизации. Менее выражены реакции, связанные с изменением или потерей нитрогруппы, разрывом дифенилоксидной связи и фотонуклеофильным замещением с участием растворителя.

Среди разнообразных путей превращения пестицидов в окружающей среде значительный интерес представляют процессы их разложения под действием света, и прежде всего процессы разложения таких классов соединений, для которых существует вероятность образования значительно более токсичных продуктов в результате фотохимических превращений [8]. В частности, неоднократно указывалось на возможность образования дибензофурановых соединений при фотолизе полихлорбифениловых эфиров [13, 15, 16]. Изучение фо-

тореакций этого класса соединений представляется чрезвычайно важным, поскольку различные их производные широко используются в качестве средств защиты растений [18]. Известно два основных варианта фотохимической циклизации замещенных бифениловых эфиров: процессы, сопровождающиеся элиминированием молекулы хлористого водорода (при наличии в исходной молекуле атома хлора в ортоположении к дифенилоксидному фрагменту [14]), а также окислительное фотоциклодегидрирование, формально связанное с

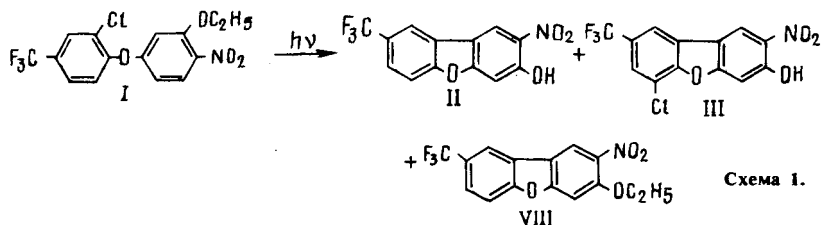
элиминированием молекулы водорода [7].

Процессы фотоциклизации с элиминированием молекулы HCl, приводящие к образованию дибензофурановых соединений, наряду с процессами восстановительного дехлорирования известны, например, для 2,4,4'-трихлорбифенилового [15] и 2-хлорбифенилового эфира [12], они также наблюдаются при облучении УФ-светом 2- или 4-феноксизамещенных полихлорпиридинов [11]. Выход дибензофуранов и их гетероциклических аналогов в этих реакциях составляет от 10 до 90 %.

Реакции разрыва дифенилоксидных связей с образованием замещенных хлорфенолов в результате фотолиза подобных соединений также неоднократно наблюдались при облучении в воде или метаноле бифениловых эфиров, содержа-

щих в качестве заместителей атомы галогенов, трифторметильную и нитрогруппы [18].

Ранее нами были изучены фотохимические превращения 4-нитро-4'-трифторметил-2'-хлор-3-этоксифенилового эфира (I) — действующего вещества (ДВ) гербицида гоала — при облучении светом ксеноновой лампы (λ -290 нм) в водно-метанольном растворе [10]. Основными направлениями фотореакций, как и для большинства представителей этих классов соединений, являлись восстановительное дехлорирование, разрыв дифенилоксидной связи и процессы фотоциклизации. Среди продуктов циклизации были зафиксированы дибензофураны II, III и VIII, образованные в результате элиминирования молекул HCl или H₂ (схема 1).



Ранее были получены данные, касающиеся лишь качественного состава некоторых образующихся продуктов фотолиза I в водно-метанольном растворе, и высказаны предположения о возможных путях их образования. В настоящем сообщении приводятся более полные сведения о качественном и количественном составе смесей, образующихся при облучении водно-метанольных растворов I светом ксеноновой и ртутной ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм) ламп, а также при облучении светом ксеноновой лампы тонких пленок I на поверхности стекла и почвы.

Основные направления распада молекулы I под действием электронного удара были изучены и описаны в предыдущей работе [10]. Эти данные использовались при интерпретации масс-спектров продуктов фотолиза I (табл. 1). Кроме того, были идентифицированы продукты фотолиза (II—VIII, XIV). Однако нами обнаружен ряд новых соединений (IX—XIII, XV) в составе реакционных смесей, полученных после облучения.

В масс-спектре соединения XV молекулярный ион имеет массу 211, что может свидетельствовать о наличии в молекуле атома азота.

Масс-спектры продуктов фоторазложения ДВ гербицида гоала

Соединение	Молекулярная масса	Относительное время удерживания	m/z (интенсивность, % к макс.)
XIII	197	0,681	197 (30,1), 169 (22,8), 167 (13,8), 139 (67,1), 136 (45,0), 111 (100,0), 79 (30,8)
XV	211	0,713	211 (29,0), 183 (10,0), 167 (13,8), 155 (45,9), 139 (23,8), 125 (100,0), 97 (63,8), 81 (20,0), 79 (15,5)
IX	316	0,745	318 (8,5), 316 (34,1), 281 (25,6), 253 (100,0), 233 (17,1), 197 (11,0), 184 (23,2), 179 (13,4), 92 (17,1)
X	316	0,775	318 (26,8), 316 (26,9), 288 (100,0), 281 (13,7), 253 (15,0), 233 (14,4), 196 (21,6), 91 (22,2)
XII	313	0,787	315 (17,6), 313 (61,1), 294 (6,9), 278 (35,1), 251 (100,0), 223 (42,0), 195 (11,5), 106 (11,5), 98 (11,5)
XI	332	0,842	334 (8,6), 332 (23,6), 304 (16,9), 251 (100,0), 223 (19,1).

Основные осколочные ионы с m/z 183 ($M-C_2H_4$)⁺, 167 ($M-OC_2H_4$)⁺, 155 ($M-C_2H_4-C_2H_4$)⁺ и m/z 139 ($M-C_2H_4-OC_2H_4$)⁺ указывают на наличие двух этокси-групп, ион с m/z 125, по-видимому, образуется при отщеплении двух C_2H_4 -групп и группы NO от моле-

кулярного иона и предположительно имеет следующую структуру (схема 2, а). Ион с m/z 97 может соответствовать отщеплению CO-группы от иона с m/z 125. Таким образом, соединение XV может быть идентифицировано как 1-нитро-2,4-диэтоксibenзол.

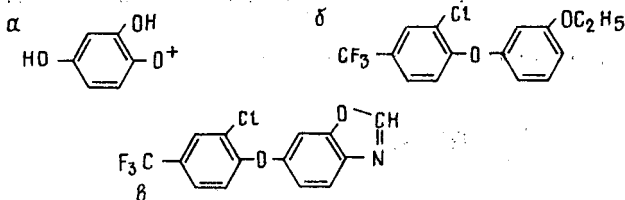


Схема 2.

Для соединения XIII характерен полностью аналогичный масс-спектр, в котором осколочные ионы образованы при отщеплении от молекулярного иона с m/z 197 частиц C_2H_4 ($M-28$)⁺ — m/z 169; OC_2H_4 ($M-44$)⁺ — m/z 153; C_2H_4 и NO ($M-28-30$)⁺ — m/z 139; CO, C_2H_4 и NO ($M-86$)⁺ — m/z 111. Однако ион с m/z 136 соответствует отщеплению NO_2 -и CH_3 -групп, следовательно, для данного соединения можно предположить структуру 4-метокси-1-нитро-2-этоксibenзола.

Соединение IX имеет молекулярный ион с m/z 316, содержащий атом хлора, о чем можно судить по наличию изотопного пика с m/z 318 и соотношением интенсивностей 3:1. Фрагментные ионы с m/z 281 ($M-Cl$)⁺, m/z 253 ($M-Cl-C_2H_4$)⁺ позволяют предположить для этого соединения следующую структуру (схема 2, б).

У соединения X, которое, по-видимому, является изомером IX с другим расположением заместителей, молекулярная масса такая же, как у соединения IX.

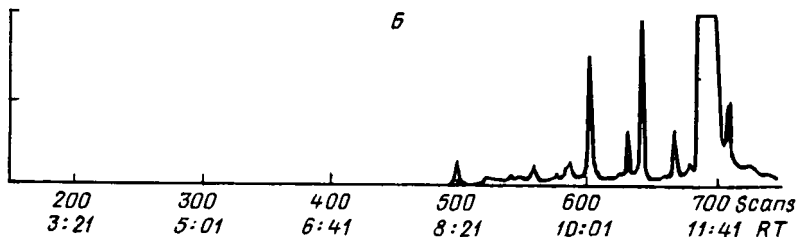
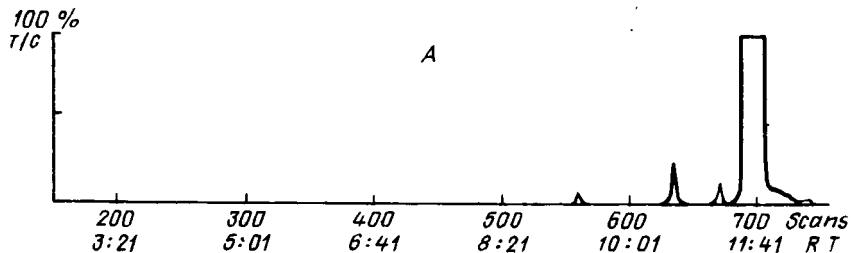
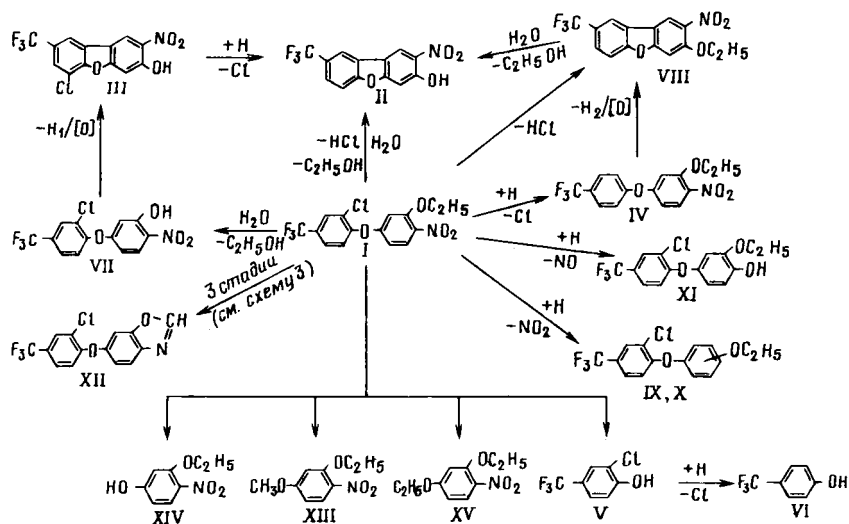


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току продуктов фоторазложения раствора исходного соединения ($\lambda > 290$ нм) для различных степеней конверсии (а — 0 %; б — 29,9 %).

Рис. 2. Схема фоторазложения ДВ гербицида гола.



Продукт XI с m/z 332 содержит атом хлора, на что указывает присутствие в масс-спектре соответствующего изотопного молекулярного иона с m/z 334 и осколочно-го иона $(M-Cl-OC_2H_4)^+$ с m/z 251. Другой осколочный ион с m/z 304, вероятно, соответствует отщеплению C_2H_4 . Таким образом, структуру молекулы этого соединения, содержащего атом хлора и этоксигруппу, можно представить в виде 4-гидрокси-4'-трифторметил-2'-хлор-3-этоксифенилового эфира.

На рис. 1 представлены масс-хроматограммы по полному ионному току продуктов фоторазложения соединения I при облучении в водно-метанольном растворе светом ксеноновой лампы для степеней конверсии 0 и 29,9 %.

На основании результатов анализа состава смеси продуктов при облучении водно-метанольных растворов 4-нитро-4'-трифторметил-2'-хлор-3-этоксифенилового эфи-

ра светом ксеноновой лампы можно предположить схему его фоторазложения, которая приведена на рис. 2. О количественном составе продуктов можно судить по данным табл. 2. Основные направления фотореакций I — это восстановительное дехлорирование, фотосольволиз этоксигруппы и процессы фотоциклизации. Менее выражены реакции, связанные с изменением или потерей нитрогруппы, разрывом дифенилоксидной связи и фотонуклеофильным замещением.

Наиболее интенсивным процессом при фотоллизе I является восстановительное дехлорирование, что подтверждается высоким содержанием в смеси соединения IV. Кроме того, при увеличении степени конверсии исходного соединения с 5,4 по 29,9 % количество соответствующих продуктов дехлорирования (соединений IV и VI) возрастает в 4 раза (табл. 2). Однако нельзя исключить того факта, что некоторая часть соедине-

Таблица 2
Состав продуктов фоторазложения ДВ гербицида гоала (10^{-3})

Соединение	Молекулярная масса	Время облучения, ч						
		раствор			стекло, 17	раствор		
		13	30	48		5	13	18
		$\lambda > 290$ нм				$\lambda_{max} = 254$ нм		
VI	162	—	0,2	0,8	—	—	0,2	1,0
V	196	0,7	2,2	4,2	—	0,5	2,8	4,1
XIII	197	0,2	0,9	1,3	—	—	1,1	1,4
XIV	183	0,6	1,0	1,0	—	0,6	0,7	—
XV	211	1,2	2,5	2,7	—	2,2	2,9	3,0
II	297	0,1	0,6	0,8	—	0,1	0,6	0,8
XII	313	0,4	1,2	1,4	—	0,4	1,2	1,7
IX	316	0,7	1,1	1,4	—	0,8	1,1	1,3
X	316	0,4	1,2	1,4	—	0,5	1,3	1,4
IV	327	19,3	52,7	79,3	11,1	18,6	66,3	87,7
VIII	325	0,9	5,7	10,4	7,4	0,9	7,5	18,6
III	331	2,0	8,8	11,6	4,7	1,6	8,1	11,4
XI	332	0,6	1,9	2,5	—	0,4	1,3	1,8
VII	333	4,0	20,0	35,6	22,4	3,0	26,5	40,7
I	361	946	804	711	499	936	797	679

Примечание. В контрольном образце примеси не обнаружены.

ния VI образуется в результате процесса дехлорирования исходной молекулы с последующим разрывом дифенилоксидной связи.

Следующий по интенсивности процесс — это фотосольволиз этоксигруппы, приводящий к образованию 3-гидрокси-4-нитро-4'-трифторметил-2'-хлорбифенилового эфира VII. Данный процесс может происходить либо с элиминированием молекулы этилена исходным соединением [6], либо в результате фотонуклеофильного замещения этоксигруппы на гидроксил [9].

К фотохимическим процессам относится и циклизация с образованием дибензофурановых соединений II, III и VIII, хлорированные аналоги которых входят в группу приоритетных экотоксикантов [3]. В нашем случае образование дибензофурана VIII может быть следствием либо процесса фотоциклизации с отщеплением молекулы HCl соединением I, либо окислительного фотоциклодегидрирования IV, либо восстановительного дехлорирования III. Оценить вклад каждого из направлений фотоциклизации не представляется возможным, однако можно предположить, что процессы, связанные с элиминированием HCl, наиболее предпочтительны. Это, вероятно, объясняется меньшим значением энергии диссоциации связи C—Cl по сравнению с C—H (соответственно 85 и 94 ккал/моль) [17]. В то же время наличие в реакционной смеси дибензофурана III однозначно указывает на возможность процессов окислительного фотоциклодегидрирования в данных условиях облучения.

При фотолитизе метилового эфира 2-[4-(2,4-дихлорфеноксифенокси)пропионовой кислоты] — ДВ гербицида иллоксана — соответствующий продукт был зафиксирован лишь в очень незначительных ко-

личествах, что указывает на крайне малую роль этого процесса среди направлений фотохимических превращений данного соединения [1]. Однако при облучении I доля процесса окислительного фотоциклодегидрирования резко возрастает, о чем свидетельствует значительно более высокое содержание в реакционной смеси соответствующего продукта III (более чем в 30 раз). Указанный эффект, возможно, обусловлен наличием в молекуле I сильных акцепторных заместителей. И, наконец, образование дибензофурана II также может быть следствием нескольких фотохимических реакций (рис. 1).

Помимо рассмотренных основных направлений превращений молекулы I под действием света, в реакционной смеси был также зафиксирован ряд продуктов, обусловленных протеканием других фотохимических реакций. В частности, это процессы замещения водородом и гидроксилом нитрогруппы с образованием двух изомеров IX, X и фенола XI. Кроме того, среди фотопродуктов обнаружено соединение, имеющее строение XII. В его масс-спектре отмечен пик молекулярного иона с m/z 313, содержащий один атом хлора, о чем свидетельствуют изотопный пик с m/z 315 и осколочный ион с m/z 278 (M—Cl)⁺. Ион с m/z 294 (M—19)⁺, соответствующий отщеплению атома фтора, указывает на наличие трифторметильной группы. Фрагментный ион с m/z 251 — (M—35—27)⁺ — образуется, помимо того, при отщеплении от молекулярного иона атома Cl и частицы HCN, что характерно для азотсодержащих гетероциклов [8]. Поскольку в молекуле имеется атом азота, о чем можно судить по нечетной массе молекулярного иона, для соединения XII можно предположить структуру, которая дана

на схеме 2 (а). Вероятный путь его образования, представленный на схеме 3, включает стадии фотонуклеофильного замещения этокси-на метоксигруппу (1), восстановление нитрогруппы до нитрозогруппы (2) и циклизацию нитрозопроизводного в бензоксазол (3).

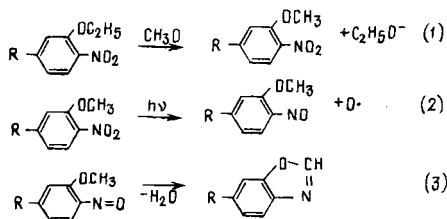


Схема 3.

В пользу приведенного выше механизма свидетельствует наличие в реакционной смеси продукта XIII, образованного в результате фотонуклеофильного замещения метоксигруппой 4-трифторметил-2-хлорфеноксигруппы. Кроме того, хотя нитрозопроизводных в составе реакционной смеси не обнаружено, можно все же предположить вероятность их образования в качестве интермедиатов, поскольку такой процесс известен для фотолиза ароматических нитросоединений [2, 4].

Образование соединений V и XIV, видимо, также является следствием фотонуклеофильного замещения феноксийных фрагментов I с участием молекул воды. Однако образование этих продуктов также можно объяснить с позиций анион-радикального механизма [9].

При облучении I светом ксеноновой лампы в тонких пленках на поверхности стекла, как и в случае облучения ДВ гербицида иллюксана, в реакционной смеси были обнаружены продукты, соответствующие протеканию процессов фотоциклизации и восстановительного дехло-

рирования. Однако основным процессом в этих условиях, как следует из данных табл. 2, является образование продукта VII.

При облучении ДВ на поверхности почвы степень конверсии составила 88,2%. Однако никаких продуктов фоторазложения идентифицировать не удалось, что, по-видимому, объясняется их высокой сорбируемостью на поверхности почвы.

При переходе к источнику с $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм по сравнению с использованием ксеноновой лампы качественный состав продуктов фотолиза раствора I не изменился. Однако, как следует из данных табл. 2, увеличение энергии источника света приводит к интенсификации процессов восстановительного дехлорирования и особенно фотоциклизации, о чем свидетельствует возрастание содержания в реакционной смеси соответствующих продуктов IV и VIII.

Таким образом, во всех рассмотренных вариантах фотолиза ДВ гербицида гоала в основном реализуется наименее экологически благоприятное направление, связанное с протеканием различных процессов фотоциклизации до соответствующих дибензофурановых соединений.

Экспериментальная часть

Облучение образцов проводили в растворе с концентрацией 10 мг/мл (90% водный метанол) в кварцевых кюветках 3,5×10 мм светом ртутной (ПРК-2) и ксеноновой (ДКСШ-180) ламп. Для облучения в тонкой пленке на дно чашки Петри диаметром 6,5 см наносили раствор гербицида (1 мг) в метаноле и высушивали в течение 2 ч на воздухе.

Экспозиция при облучении ртут-

ной лампой составляла 5, 13 и 18 ч, ксеноновой лампой — 13, 30 и 48 ч, что эквивалентно соответственно 4, 9 и 14 дней средне-суточной солнечной экспозиции на широте г. Москвы [5]. Пленки на стекле и почве облучали светом ксеноновой лампы в течение 17 ч (эквивалентно 5-дневной средне-суточной солнечной экспозиции). Температура фотолиза составляла $26 \pm 1^\circ \text{C}$.

Для анализа отбирали 1 мл раствора, растворитель отгоняли, остаток растворяли в метаноле и анализировали методом ГХ-МС. Продукты фоторазложения на поверхности стекла смывали метанолом (2×5 мл), растворитель отгоняли, остаток снова растворяли в метаноле и анализировали.

Подготовку пластинок с почвой осуществляли следующим образом. Растирали 10 г сухой почвы в фарфоровой ступке, просеивали через сито (диаметром 250 меш), добавляли 8 мл воды. Часть полученной суспензии наносили ровным слоем на поверхность стеклянной пластинки ($5 \times 5 \text{ см}^2$) и высушивали на воздухе в течение 4 ч. Толщина слоя почвы составляла 0,2—0,3 мм. Затем поверхность 5 пластинок с почвой, установленных в один ряд, равномерно обрабатывали из пульверизатора метанольным раствором ДВ (5 мл) с расстояния 400 мм при концентрации, обеспечивающей нанесение соответствующей (поверхностной) нормы гербицида, после чего пластинки высушивали на воздухе в течение 2 ч. Почву после облучения переносили в колбу объемом 25 мл, затем экстрагировали 10 мл смеси хлористого метилена и гексана (1:1) в течение 20 мин, колбу помещали в ультразвуковую баню. Осадок отделяли центрифугированием (3 тыс. оборотов в течение 10 мин). Растворитель удаляли в вакууме,

остаток растворяли в 0,5 мл метанола.

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометрической системе, состоящей из газового хроматографа НР 5890А, масс-спектрометрического детектора «ионная ловушка», Finnigan ITD-700, системы управления прибором и обработки данных на базе персонального компьютера IBM PC/AT. Коэффициенты чувствительности принимались одинаковыми для всех следованных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С., Клюев Н. А., Довгилевич А. В. и др. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов фоторазложения гербицида дихлофопметила.— Изв. ТСХА, 1992, вып. 6. с. 148—159.— 2. Бур Дж. Г. Химия нитро- и нитрозогрупп / Пер. с англ.— М.: Мир, т. 1, 1972.— 3. Выхочин В. И. Диоксины и родственные соединения.— М.: ГПНТБ СО АН СССР, 1989.— 4. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия / Пер. с англ.— М.: Мир, 1968.— 5. Климат Москвы / Под ред. А. А. Дмитриева.— Л.: Гидрометеиздат, 1969.— 6. Мельников Н. Н. Пестициды.— М.: Химия, 1987.— 7. Терентьев П. Б., Станкявичюс А. П. Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований.— Вильнюс: Моклас, 1987.— 8. Росси Р. А., Р. Х. де Росси. Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$ / Пер. с англ.— М.: Мир, 1986.— 9. Bratt J., Suschitzky H. J.— J. Chem. Soc., 1972, Chem. Commun., N 13—16, p. 949.— 10. Brodsky E. S., Kluev N. A., Jilnikov V. G. e. a. Toxicological a. Environ. Chem., 1992, vol. 34, p. 105—112.— 11. Chondhry D. C., Sundstrom J., Ruso L. O., Hutzinger O.— J. Agric. Food Chem., 1977, vol. 25, N 6, p. 1371—1376.— 12. Dilun D., Drossman H., Mill T.— Environ. Sci. a. Technol., 1986, vol. 20, N 1, p. 72—77.— 13. Norstrom A., Andersson K., Rappe C.— Chemosphere, 1976, vol. 5, N 1, p. 21—24.— 14. Norstrom A., Andersson K., Rappe C.— Chemosphere,

1977, vol. 6, N 5, p. 241—248.— 15. *Plimmer J. R.*— *Residue Rev.*, 1971, vol. 33, p. 47—51.— 16. *Ruzo L. O.*, *Lee J. K.*, *Zabic M. J.*— *J. Agric. Food Chem.*, 1980, vol. 28, N 6, p. 1289—1292.—

17. *Sonntag C.*, *Schuhmann H. P.*— *Adv. Photochem.*, New-York, 1977, vol. 10, p. 59.— 18. *Zeller K. P.*, *Petersen H.*— *Synthesis*, 1975, N 7—9, p. 532.

Статья поступила 2 июля 1992 г.

SUMMARY

Comparative investigation was conducted of qualitative and quantitative composition of the mixture of products of photolysis of water-methanol solutions of 4-nitro-4'-trifluoromethyl-2'-chlorine-3-etoxybiphenyl ether the active substance (AS) of goal herbicide under irradiation by the light of xenon ($\lambda > 290$ nm) and mercury ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm) lamps under conditions of different conversion of the active substance and irradiation of AS by the light of xenon lamp in thin films on glass and soil surface. It is shown that reductive dechlorization, photosolvolysis of the etoxygroup and processes of photocyclization are the main directions in photoreactions. Reactions connected with change or loss of nitrogroup, break of diphenyloxide linkage and photonucleophylic substitution with participation of the solvent are less pronounced.