

УДК 632.95.028

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ГЕРБИЦИДА ФЮЗИЛАДА

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

(Кафедра органической химии)

Исследовали состав продуктов фотодегградации гербицида фюзилада с помощью метода масс-спектрометрии при использовании в качестве источника излучения ксеноновой лампы.

Изучение превращения пестицидов в окружающей среде предполагает использование методик, имитирующих различные природные факторы. Таким фактором является солнечная радиация, оказывающая заметное влияние на процессы деградации пестицидов [2]. Информация, получаемая при анализе продуктов фотодегградации, среди которых могут оказаться как токсичные вещества, так и новые активные соединения с полезными свойствами, безусловно, будет весьма полезной для установления строения возможных метаболитов пестицидов в различных средах —

почвах, водной среде, растениях и продуктах сельскохозяйственного производства [5].

Продолжая исследования действия света на пестициды [4], мы изучали состав продуктов, образующихся при фотоллизе водно-метанольного раствора действующего вещества гербицида фюзилада: *n*-бутилового эфира 2-[4-(5-трифторметилпиридил-2-окси)-фенокси]пропионовой кислоты (I).

Облучение соединения I проводили в соответствии с описанной ранее методикой [4]: раствор соединения I с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в 80 % водном метаноле облучали све-

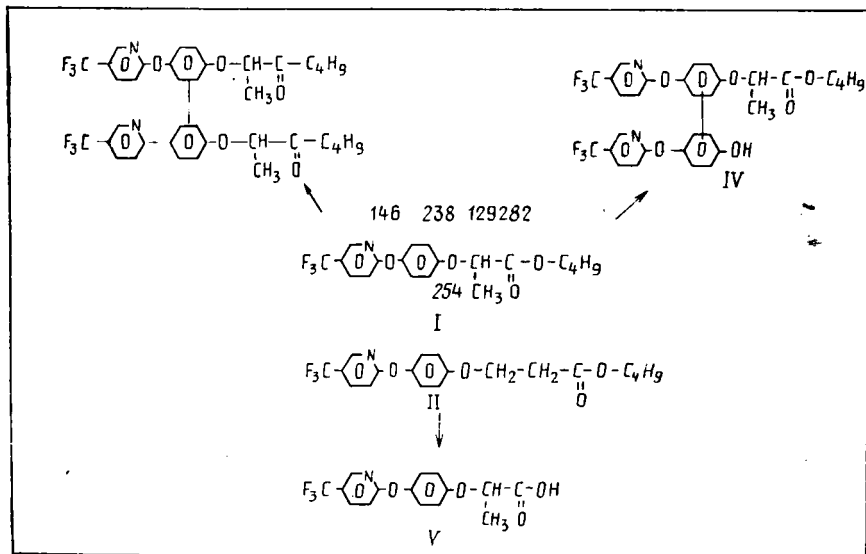


Схема 1 (в структуре слева вместо бутила — бутокси).

том ксеноновой лампы в течение времени, эквивалентного по действию солнечной радиации 10-суточному периоду в июне—июле для средней полосы. По данным жидкостной хроматографии, степень фоторазложения фюзилада в этих условиях составила 50 %.

Строение образующихся в результате действия света продуктов изучали методом масс-спектрометрии. В масс-спектре исходного соединения (схема 1) наблюдается достаточно интенсивный пик молекулярного иона $[M]^+$ m/z 383. Интенсивные пики фрагментарных ионов с m/z 282, 238 и 146 получены в результате характерных для сложных эфиров и диарилосидов процессов α -распада относительно карбонильной группы, иона с m/z 254—вследствие β -распада, также свойственного сложным эфирам [1].

Помимо указанных выше пиков, в масс-спектре имеется пик иона с m/z 268, который не может образоваться вследствие посредственного разрыва σ -связей C—O и C—C и миграции водородных атомов. Его присутствие в масс-спектре можно объяснить лишь наличием в изучаемом образце примеси с изомерной структурой II (схема 1). Учитывая одинаковый путь образования ионов с m/z 282 и 268, можно по соотношению их интенсивностей приблизительно определить соотношение компонентов I и II в препарате действующего вещества фюзилада, которое составляет 10:1. В пользу корректности такой оценки свидетельствует также тот факт, что соотношение интенсивностей этих пиков практически не зависит от температуры, при которой регистрируется спектр. Аналогичные данные были получены для аналитического стандарта — бутилового эфира 2-[4-(5-трифторметил-2-пиридилокси)-фенокси]пропионовой кислоты, выпускаемого фирмой ICI (Великобритания).

Состав смеси продуктов фотолитиза фюзилада изучали при непосредственном вводе пробы облученного вещества в ионный источник с постепенным повышением температуры. Кроме пиков ионов, соответствующих исходной смеси веществ I и II, в спектрах имеются пики ионов с мас-

сами, значительно превышающими молекулярную массу I и II.

Пик иона $[M]^+$ m/z 764 и связанный с ним пик осколочного иона с m/z 745 $[M-F]^+$ дают основание предполагать наличие в смеси димера (III). По пикам ионов $[M]^+$ m/z 636 и 617 $[M-F]^+$ можно судить о содержании в продуктах фотолитиза соединения (IV).

Доказательством того, что димерные продукты образуются с участием ароматических ядер, а не алифатической и гетероароматической частей молекулы, является наличие в спектре осколочных ионов с m/z 635 $[M-129]^+$ и 505 $[M-129-128]^+$ для соединения III и m/z 507 $[M-129]^+$ для соединения IV, отвечающих элиминированию фрагментов бутилового эфира пропионового эфира кислоты.

Среди продуктов фотолитиза обнаружена также кислота (V) с $[M]^+$ m/z 327. В масс-спектрах регистрируются также пики молекулярных ионов соединений (VI) и (VII) с m/z 399 и 780, формально соответствующих введению в бензольное ядро молекул I, II и III атома кислорода (гидроксигруппа). Предположительно гидроксигруппа связана с бензольным ядром. Однако предложить точную структуру этих соединений не представляется возможным из-за наложения масс-спектров VI и VII и спектров других компонентов смеси.

Наиболее вероятным объяснением образования соединений I—IV, а также VI и VII можно считать протекающие под действием света процессы, связанных с одноэлектронным переносом и участием молекулярного кислорода, известных для ароматических соединений [7]. Возможный путь образования продуктов представлен на схеме 2. На первой стадии под действием света и кислорода воздуха, по-видимому, образуется катион-радикал (VIII), а в результате его димеризации — промежуточный дикатион (IX).

При ароматизации IX с потерей алкильного остатка образуются соединения III или IV, при взаимодействии дикатиона IX с водой и последующем окислении — гидроксильрованный димер VII.

Полученные нами данные о строении продуктов фотопревращения фю-

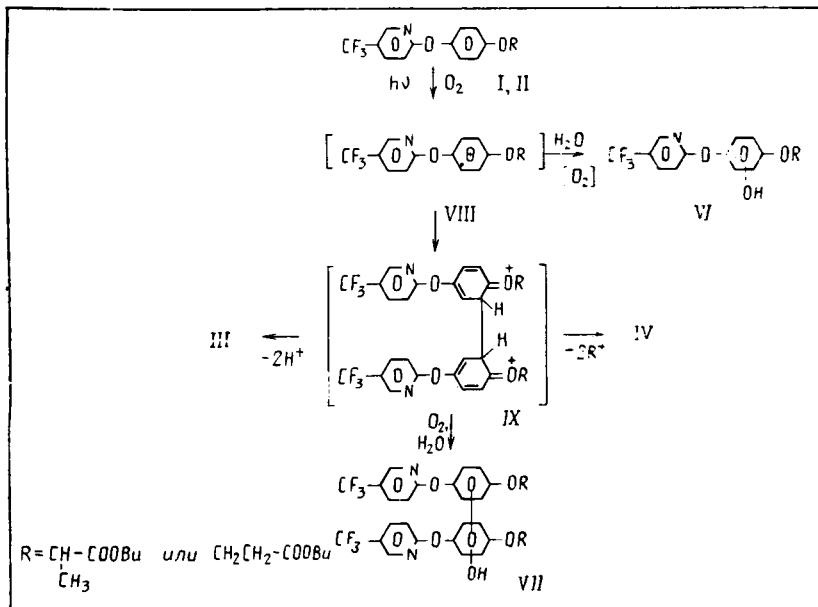


Схема 2.

зилада значительно отличаются от опубликованных ранее [6]. Авторы в качестве единственного продукта фотореакции выделили бутиловый эфир 2-[4-гидрокси-3-(5-трифторметил-2-пиридил)-фенокси]пропионовой кислоты. Отличия, на наш взгляд, связаны с тем, что соединение I облучалось в виде тонкой пленки на стекле, т. е. в условиях, практически исключающих как межмолекулярные взаимодействия, так и реакции с растворителем.

Результаты анализа строения продуктов фотодеградации могут служить основой для оценки путей превращения фузилада в природных объектах.

Экспериментальная часть

Масс-спектрометрический анализ исходного вещества и продуктов фотолиза фузилада проводили на приборе Н-SQ-30 (фирмы Finnigan — MAT, США). Пробу вводили непосредственно в источник ионов и на-

гревали при температуре, увеличивающейся от 25 до 200°C со скоростью 1°C в 1 с. Масс-спектры регистрировали в течение всего времени испарения пробы с интервалом 8 с при ионизации электронным ударом (энергия электронов 70 эВ).

Смесь изомеров I и II выделяли из препарата Fusilade Super (фирма ICI), в котором содержалось 250 г д. в. в 1 л. Препарат в количестве 50 мл помещали в колонку (d=3 см), заполненную на 15 см силикагелем 40/100, и элюировали гексаном (300 мл). Затем элюирование продолжали смесью гексан:этилацетат (2:1), объем 200 мл. Фракции, содержащие действующее вещество, упаривали досуха. Остаток перегоняли в вакууме. Получали 12,5 г смеси I и II, $t_{\text{кип}}$ 186—188°C/1,5 мм рт. ст. Выход 100%. Согласно [3], $t_{\text{кип}}$ составляет 170°C/0,5 мм рт. ст.

Масс-спектр, m/z (I, % к макс.):
 383(57,2); 282 (100,0); 268(18,5);
 254(54,0); 238(17,0); 227(19,5);
 158(2,0); 146(17,2); 126(3,1);
 119(3,1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975, с. 111—130. — 2. Мельников Н. Н. Основные современные требования к пестицидам и направления их производства. — ЖВХО, 1984, № 1, с. 3—21. — 3. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. и др. Справочник по пестицидам. — М.:

Химия, 1985. — 4. Мельникова Н. П., Довгилевич А. В., Грандберг И. И. Методика определения фотоустойчивости пестицидов. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 185—190. — 5. Разложение гербицидов / Под ред. П. Керни и Д. Кауфмана. — М.: Мир, 1971. — 6. Priglerio A., Gessa C. — Pesticide Sci., 1987, vol. 21, N 3, p. 175—179. — 7. Julliard M., Chanon M. — Chem. Rev., 1983, vol. 83, p. 425—506.

Статья поступила 2 марта 1989 г.

SUMMARY

Photodegradation of Fusilad is studied by means of mass-spectrometry using Xenon lamp as source of emission.