

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ЕЕ ОПИСАНИЕ С ПОЗИЦИИ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

М. Ф. ЗАЯЦ¹⁾, С. М. ЛЕЩЕВ²⁾, С. Ф. ФУРС³⁾, В. В. ЖИЛКО²⁾

¹⁾РУП «Институт защиты растений», ул. Мира, 2, 223011, агрогородок Прилуки, Минский р-н, Минская обл., Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Белорусская медицинская академия последипломного образования, ул. П. Бровки, 3/3, 220013, г. Минск, Беларусь

При температуре 20 ± 1 °С в экстракционных системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль, гексан – ацетонитрил, гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля, наиболее часто применяющихся в аналитической химии пестицидов, впервые изучено распределение фосфорорганических пестицидов различных классов (фосфаты, тиофосфаты, дитиофосфаты, фосфонотиоаты, фосфонодитиоаты, фосфорамидаты, фосфорамидотиоаты). Рассчитаны константы распределения и величины инкрементов функциональных групп констант распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, обсуждены факторы, воздействующие на эти величины. Рассмотрена возможность прогнозирования изменения констант распределения пестицидов при введении или замене одной функциональной группы на другую на основе принципа аддитивности энергии Гиббса распределения, или метода групповых инкрементов. Определены факторы, обуславливающие отклонение рассчитанных констант распределения веществ от экспериментальных. Исследовано влияние состава полярной фазы на изменение инкрементов функциональных групп и констант распределения пестицидов.

Ключевые слова: экстракция фосфорорганических пестицидов; принцип аддитивности энергии Гиббса распределения; инкремент функциональной группы.

Образец цитирования:

Заяц М. Ф., Лещев С. М., Фурс С. Ф., Жилко В. В. Особенности экстракции фосфорорганических пестицидов и ее описание с позиции принципа аддитивности энергии Гиббса распределения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 68–77.

For citation:

Zayats M. F., Leschew S. M., Furs S. F., Zhylko V. U. Peculiarities of extraction of organophosphorus pesticides and its description from the perspective of the principle of additivity of Gibbs energy of distribution. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 68–77 (in Russ.).

Авторы:

Михаил Федорович Заяц – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории динамики пестицидов.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Сергей Федорович Фурс – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры гигиены и медицинской экологии факультета общественного здоровья и здравоохранения.

Вячеслав Владимирович Жилко – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Mikhail Zayats, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of pesticide dynamics.

mikhail_zayats@tut.by

Sergey Leschew, doctor of science (chemistry); professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschew.sergey54@gmail.com

Siarhei Furs, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of hygiene and medical ecology, faculty of public health and healthcare management.

cormayby@mail.ru

Vyacheslav Zhylko, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

zhylko@tut.by

PECULIARITIES OF EXTRACTION OF ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES AND ITS DESCRIPTION FROM THE PERSPECTIVE OF THE PRINCIPLE OF ADDITIVITY OF GIBBS ENERGY OF DISTRIBUTION

M. F. ZAYATS^a, S. M. LESCHEV^b, S. F. FURS^c, V. U. ZHYLKO^b

^aThe Institute of Plant Protection, Mira Street, 2, 223011, Priluki, Minsk district, Minsk region, Belarus

^bBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

^cBelarusian Medical Academy of Post-Graduate Education,
P. Broŭki Street, 3/3, 220013, Minsk, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

The distribution of a number of organophosphorus pesticides of different classes (phosphates, thiophosphates, dithiophosphates, phosphonothioates, phosphonodithioates, phosphoramidates, phosphoramidothioates) was studied at 20 ± 1 °C in extraction systems hexane – water, hexane – ethylene glycol, hexane – acetonitrile, hexane – a mixture of acetonitrile and water and hexane – a mixture of acetonitrile and ethylene glycol. The distribution constants (P) of the pesticides and the values of the functional groups increments (I_f) between hexane and the polar phase were calculated. The factors that affect these values are discussed. The possibility of prediction of change of the pesticide distribution constants at introduction or replacement of one functional group to another is considered on the basis of the principle of additivity of Gibbs energy of distribution, or the method of group increments. The factors affecting the deviation of the calculated distribution constants of substances from the experimental constants are determined. The influence of the polar phase composition on the change of functional group increments and pesticide distribution constants are considered.

Key words: extraction of organophosphorus pesticides; the principle of additivity of Gibbs energy of distribution; increment of the functional group.

Введение

Для прогнозирования констант распределения (P) органических неэлектролитов часто используется принцип аддитивности энергии Гиббса распределения, или метод инкрементов групп констант распределения [1–9]. Данный метод хорошо работает для расчета констант распределения гомологов, отличающихся на одну или несколько метиленовых групп, за исключением первых членов ряда при переходе от метильного радикала к этильному. Во многих случаях метод позволяет также достаточно точно предсказать константы распределения соединений с несколькими функциональными группами, отделенными друг от друга тремя и более метиленовыми группами.

Сближение функциональных групп или наличие π -электронного сопряжения между ними приводит к появлению отклонений в расчетах, что связано с делокализацией электронной плотности на полярных группах. Попытки перейти от использования инкрементов групп (фрагментов) [1–9] к более сложному компьютерному моделированию [10] при прогнозировании величин P пока не привели к серьезным сдвигам в улучшении точности расчетов. Ошибка в прогнозировании констант распределения полифункциональных соединений может достигать нескольких порядков. При этом метод инкрементов групп является более простым и удобным в использовании и интуитивно понятным, а также позволяет предугадать появление отклонений от аддитивности и приблизительно оценить их величину. Поэтому использование метода аддитивности инкрементов групп по-прежнему достаточно распространено.

Аддитивный метод хорошо работает также при оценке изменения констант распределения близких по структуре соединений при замене одной функциональной группы на другую. К таким достаточно сложным и близким по структуре соединениям относятся фосфорорганические пестициды, которым в литературе по экстракции до настоящего времени не уделялось достаточного внимания [6; 7].

В связи с тем что содержание пестицидов в ряде объектов необходимо жестко контролировать [11], даже оценочное прогнозирование их констант распределения является очень важной и актуальной задачей. Знание констант распределения пестицидов, в свою очередь, позволит выбрать оптимальные условия экстракционной пробоподготовки, включающей извлечение, концентрирование и отделение от матричных компонентов, при анализе различных объектов на содержание остаточных количеств пестицидов [6–9].

Следует также отметить, что описанные в литературе методы прогнозирования величин P относятся преимущественно к мало используемой в аналитической химии пестицидов экстракционной системе октанол – вода [1–3; 10]. Таким образом, актуальность изучения и прогнозирования констант распределения пестицидов в более распространенных экстракционных системах гексан – водно-органические смеси не вызывает сомнения.

Цель настоящей работы – оценить возможности прогнозирования констант распределения полифункциональных фосфорорганических пестицидов на основе групповых инкрементов в различных экстракционных системах.

Материалы и методы эксперимента

Для исследований использовали следующие вещества и реактивы: аналитические стандарты действующих веществ пестицидов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур, а также пестицидов, запрещенных к применению в Беларуси [12], с содержанием действующих веществ 98,0–99,9 %; ацетонитрил для градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ); воду деионизованную типа 1; гексан квалификации «х. ч.», этиленгликоль – «ч. д. а.», ацетон – «ч. д. а.».

При температуре 20 ± 1 °С в экстракционных системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль (ЭГ), гексан – ацетонитрил (АН), гексан – смеси ацетонитрила и воды и гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля было впервые изучено распределение фосфорорганических пестицидов различных классов: фосфатов, тиофосфатов, дитиофосфатов, фосфонотиоатов, фосфонодитиоатов, фосфорамидатов, фосфорамидотиоатов. Структурные формулы исследованных пестицидов приведены на рис. 1 и 2.

Концентрации пестицидов в равновесных фазах определялись на газовом хроматографе Varian CP-3800 (США) с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS (США), на газовом хроматографе Varian CP-3800 с импульсным пламенным фотометрическим детектором и на высокоэффективном жидкостном хроматографе Varian ProStar (США) с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS. Определение концентраций в растворах проводилось при непосредственном вводе в хроматограф или после предварительного перевода (выдувания в токе азота или реэкстракции и растворения) в подходящий растворитель (гексан или ацетон – для газовых хроматографов, ацетонитрил – для жидкостного хроматографа).

Константы распределения пестицидов между гексаном и водой в диапазоне от 0,25 до 200,0 рассчитывались по убыли концентрации пестицида из гексановой фазы при соотношении объемов фаз гексан – вода, равном 1 : 100. При величинах P более 200 константы распределения рассчитывались методом реэкстракции равновесной полярной фазы гексаном с последующим анализом гексанового экстракта [4]. Константы распределения пестицидов в остальных экстракционных системах определяли как соотношение равновесных концентраций в гексановой и полярной фазах соответственно. Стандартные отклонения рассчитанных констант распределения P не превышали 10 %, как и в случае экстракции других органических веществ [4].

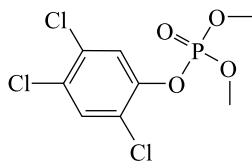
Инкременты функциональных групп рассчитывались по методикам, приведенным в [4; 5]. Стандартные отклонения рассчитанных инкрементов функциональных групп, согласно [4; 5], не превышали 0,1.

Результаты эксперимента и их обсуждение

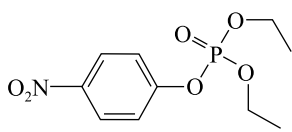
В системе гексан – вода, как видно из табл. 1, для подавляющего большинства пестицидов величины логарифмов констант распределения значительно больше нуля. Высокие величины $\lg P$ пестицидов обусловлены как наличием в их молекулах гидрофобных фрагментов, таких как алкильные и фенильные заместители, атомы хлора и серы, так и эффектом сопряжения в молекулах пестицидов, резко ослабляющих эффективность их гидратации [4; 5; 7]. При этом наблюдается очень большая разница в величинах $\lg P$, достигающая более 4 ед. Это обусловлено различной природой полярных групп пестицидов, а также разным соотношением в их молекулах чисел полярных групп и углеводородных заместителей. Известно также, что вода максимально дифференцирует инкременты групп логарифмов констант распределения органических веществ [4] и одновременно имеет наибольший сольвофобный эффект, характеризуемый величиной инкремента (I) метиленовой группы $I_{\text{CH}_2} = 0,63$ [4]. Последний фактор приводит к максимальным величинам инкрементов углеводородных заместителей и малополярных групп, что ведет к большим величинам $\lg P$ неполярных и малополярных веществ [4]. Эффекты сопряжения также максимально увеличивают $\lg P$ для системы гексан – вода.

Замена воды на этиленгликоль и ацетонитрил приводит к резкому падению и нивелированию величин логарифмов констант распределения пестицидов. Следует заметить, что величины логарифмов констант распределения всех рассмотренных в данной работе пестицидов в системе гексан – ацетонитрил меньше нуля. Указанный эффект типичен для гидрофобных веществ и обусловлен существенным падением величины сольвофобного эффекта полярной фазы, характеризуемого величиной I_{CH_2} , при переходе от воды к полярным органическим растворителям [4; 5]. Аналогично резко падают инкременты других неполярных и малополярных групп. Инкременты полярных групп при этом растут (уменьшаются по модулю). Таким образом, значения инкрементов полярных и неполярных групп резко нивелируются [4–8]. Соответственно, крайне резко нивелируются и величины $\lg P$ изученных пестицидов.

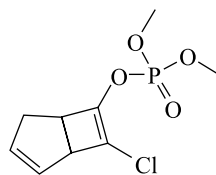
Фосфаты



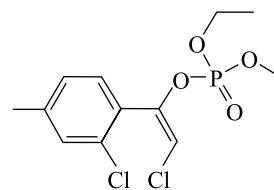
фенхлорфос-оксон (1)



параоксон (2)

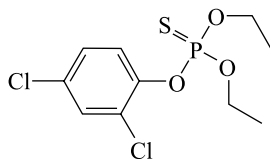


гептенофос (3)

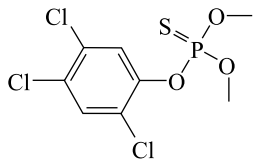


хлорфенвинфос (4)

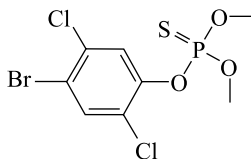
Тиофосфаты



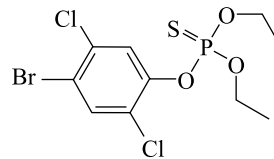
дихлофентион (5)



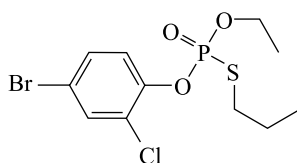
фенхлорфос (6)



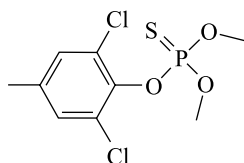
бромфос-метил (7)



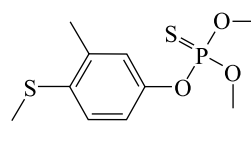
бромфос-этил (8)



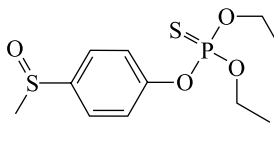
профенофос (9)



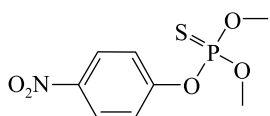
толклофос-метил (10)



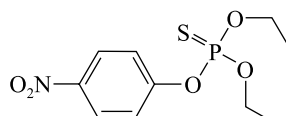
фентион (11)



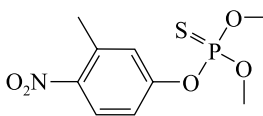
фенсульфотион (12)



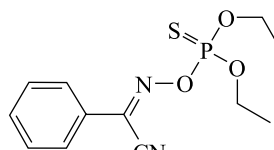
паратион-метил (13)



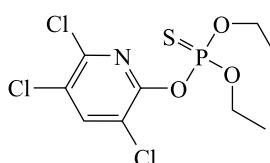
паратион-этил (14)



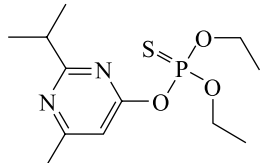
фенитротиион (15)



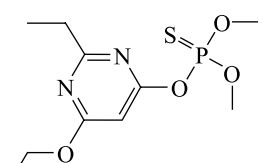
фоксим (16)



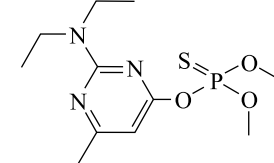
хлорпирифос (17)



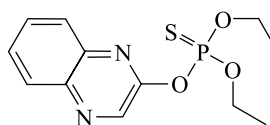
диазинон (18)



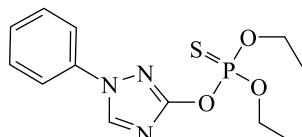
этримфос (19)



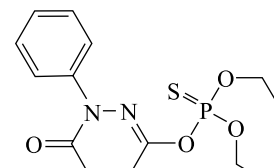
пиримифос-метил (20)



квиналфос (21)

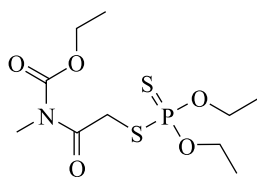


триазофос (22)

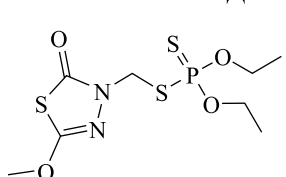


пиридафентион (23)

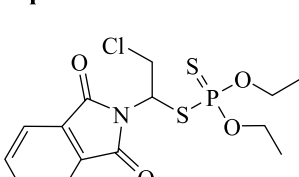
Дитиофосфаты



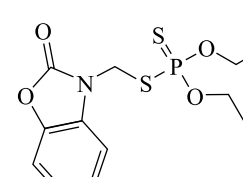
мекарбам (24)



метидатион (25)



диалифос (26)



фозалон (27)

Рис. 1. Структурные формулы исследованных фосфорорганических пестицидов класса фосфатов, тиофосфатов и дитиофосфатов

Fig. 1. Structural formulas of studied phosphate, thiophosphate and dithiophosphate pesticides

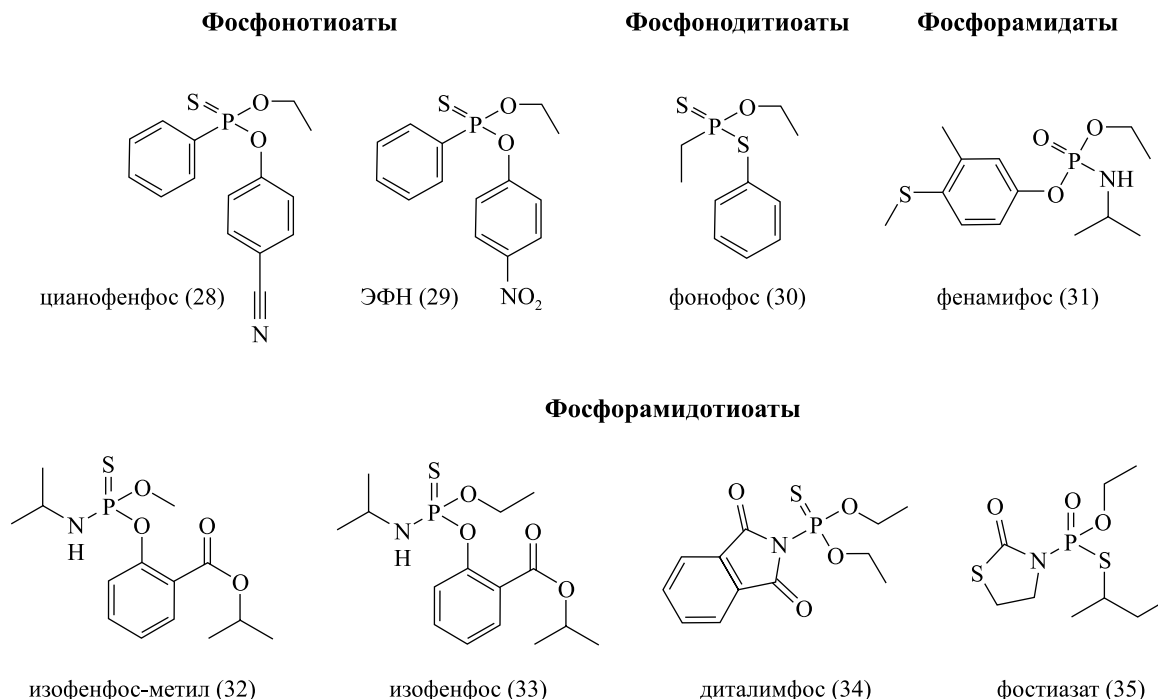


Рис. 2. Структурные формулы исследованных фосфорорганических пестицидов: фосфонотиоатов, фосфонодитиоатов, фосфорамидатов, фосфорамидотиоатов

Fig. 2. Structural formulas of studied phosphonothioate, phosphonodithioate, phosphoramidate, phosphoramidothioate pesticides

Рассмотрим влияние добавок небольших количеств воды к ацетонитрилу на константы распределения пестицидов. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что для одних пестицидов, таких как дихлофентион (№ 5), фенхлорфос (№ 6), бромфос-этил (№ 8), хлорпирифос (№ 17) и др., добавка воды приводит к увеличению констант распределения. При этом величины $\lg P$ пестицидов в системах гексан – водно-ацетонитрильные смеси находятся в диапазоне между величинами $\lg P$ для систем гексан – вода и гексан – ацетонитрил. Для других соединений, таких как фенхлорфос-оксон (№ 1), фенсульфотион (№ 12), диалифос (№ 26), фенамифос (№ 31), фостиазат (№ 35) и др., наблюдаются минимумы констант распределения при концентрации ацетонитрила 80–95 об. %. Это явление известно из литературы на примере низкомолекулярных органических веществ с сильнополярными функциональными группами [4]. Его можно объяснить значительно более сильным увеличением сольватации полярных групп по сравнению с выталкиванием неполярных групп распределяемого вещества при небольшом разбавлении водой ацетонитрила. Аналогично влияют на константы распределения небольшие добавки этиленгликоля (см. табл. 1).

Таблица 1

Логарифмы констант распределения фосфорорганических пестицидов в системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль (ЭГ), гексан – ацетонитрил (АН), гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля

Table 1

The logarithms of the distribution constants of organophosphorus pesticides in hexane – water, hexane – ethylene glycol (EG), hexane – acetonitrile (AN), hexane – mixtures of acetonitrile and water, hexane – mixtures of acetonitrile and ethylene glycol systems

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
Фосфаты									
1	Фенхлорфос-оксон	2,15	-0,03	-1,07	-1,42	-1,17	-1,09	-1,33	-1,36
2	Параоксон	0,75	-0,51	-2,00	-2,14	-2,04	-1,80	-1,84	-1,97

Продолжение табл. 1
Continuation table 1

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
3	Гептенофос	1,24	-0,56	-1,19	-1,33	-1,21	-1,16	-1,30	-1,28
4	Хлорфенвинфос	3,15	0,02	-1,00	-1,24	-1,46	-0,99	-1,13	-1,09
Тиофосфаты									
5	Дихлофентион	4,40	1,55	-0,37	-0,23	-0,07	0,51	-0,02	-0,09
6	Фенхлорфос	4,33	1,27	-0,55	-0,20	-0,15	0,37	-0,12	-0,19
7	Бромфос-метил	4,22	1,26	-0,47	-0,37	-0,16	0,22	-0,21	-0,30
8	Бромфос-этил	>3,7	1,93	-0,05	0,07	0,02	0,65	0,07	0,16
9	Профенофос	>3,6	0,81	-0,53	-0,65	-0,87	-0,30	-0,68	-0,62
10	Толклофос-метил	4,13	0,94	-0,65	-0,67	-0,71	-0,14	-0,65	-0,50
11	Фентион	3,68	0,68	-0,99	-0,98	-0,80	-0,56	-0,88	-0,94
12	Фенсульфотион	0,45	-0,91	-2,16	<-2,3	-2,18	-2,20	-2,24	<-2,3
13	Паратион-метил	2,55	-0,03	-1,55	-1,59	-1,35	-1,28	-1,55	-1,55
14	Паратион-этил	3,49	0,59	-1,12	-1,25	-0,91	-0,70	-0,90	-1,02
15	Фенитротрион	3,06	0,16	-1,42	-1,54	-1,23	-1,13	-1,42	-1,44
16	Фоксим	3,99	1,07	-0,68	-0,76	-0,73	0,05	-0,98	-0,40
17	Хлорпирифос	4,42	1,53	-0,43	-0,30	-0,11	0,30	-0,12	-0,20
18	Диазинон	3,51	1,29	-0,45	-0,38	-0,29	0,07	-0,26	-0,27
19	Этримфос	3,47	1,19	-0,59	-0,49	-0,37	0,00	-0,47	-0,44
20	Пиримифос-метил	3,96	1,15	-0,57	-0,64	-0,42	-0,14	-0,52	-0,55
21	Квиналфос	3,43	0,74	-0,86	-0,87	-0,75	-0,52	-0,87	-0,87
22	Триазофос	2,58	-0,45	-1,72	-1,77	-1,55	-1,64	-1,79	-1,76
23	Пиридафентион	2,03	-0,57	-1,90	-1,93	-1,87	-2,03	-1,80	-1,91
Дитиофосфаты									
24	Мекарбам	2,64	1,20	-1,32	-1,38	-1,06	-0,75	-1,34	-1,26
25	Метидатион	1,73	-0,11	-1,47	-1,62	-1,41	-1,37	-1,70	-1,62
26	Диалифос	>3,7	0,71	-1,17	-1,38	-1,82	-0,99	-1,37	-1,30
27	Фозалон	3,73	0,29	-1,32	-1,39	-1,14	-0,99	-1,17	-1,30
Фосфонотиоаты									
28	Цианофенфос	4,00	0,34	-1,19	-1,40	-1,47	-1,00	-1,33	-1,30
29	<i>O</i> -этил- <i>O</i> -4- нитрофенил-фенил- фосфонотиоат (ЭФН)	4,29	0,61	-1,07	-1,12	-0,83	-0,61	-0,81	-0,97
Фосфонодитиоаты									
30	Фонофос	3,63	0,90	-0,55	-0,45	-0,31	0,29	-0,38	-0,38
Фосфорамидаты									
31	Фенамифос	1,04	-1,48	-1,64	-2,03	-2,05	-2,13	-2,13	-2,27

Окончание табл. 1

Ending table 1

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
Фосфорамидотиоаты									
32	Изофенфос-метил	3,63	0,67	-0,87	-1,09	-1,21	-0,68	-1,04	-0,91
33	Изофенфос	3,58	0,87	-0,85	-0,94	-0,71	-0,45	-0,70	-0,81
34	Диталимфос	2,84	0,41	-1,19	-1,25	-1,07	-0,94	-1,18	-1,18
35	Фостиазат	0,50	-1,13	-1,37	-1,53	-1,87	-1,43	-1,83	-1,38

На основании констант распределения пестицидов (см. табл. 1) с близкой молекулярной структурой можно оценить инкременты I_{ϕ} (где ϕ – функциональная группа) некоторых функциональных групп логарифмов констант распределения. Так, расчет инкремента бромидной группы, связанной с ароматическим (ар) заместителем $\text{Br}^{\text{ар}}$, проводился с использованием логарифмов констант распределения бромфос-этила (№ 8) и дихлофентиона (№ 5). Для расчета инкремента хлоридной группы, связанной с ароматическим заместителем $\text{Cl}^{\text{ар}}$, использовали логарифмы констант распределения бромфос-метила (№ 7) и фенхлорфоса (№ 6). Рассчитанные таким образом инкременты групп и использованные для расчета уравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Инкременты логарифмов констант распределения некоторых функциональных групп I_{ϕ} в системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль, гексан – ацетонитрил, гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля и метод их расчета

Table 2

The increments of the logarithms of the distribution constants of some functional groups I_f in hexane – water, hexane – ethylene glycol (EG), hexane – acetonitrile (AN), hexane – mixtures of acetonitrile and water, hexane – mixtures of acetonitrile and ethylene glycol systems and the method of their calculation

Функциональная группа	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН	Метод расчета
$\text{Br}^{\text{ар}}$	1,0	0,5	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	$\lg P(\text{бромфос-этил (8)}) - \lg P(\text{дихлофентион (5)}) + 0,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{Cl}^{\text{ар}}$	1,1	0,5	0,3	0,6	0,2	0,4	0,3	0,4	$\lg P(\text{фенхлорфос (6)}) - \lg P(\text{бромфос-метил (7)}) + I(\text{Br})^{\text{ар}}$
$\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{C}=\text{O})$	-2,3	-0,9	-1,9	-2,2	-2,2	-2,9	-	-	$\lg P(\text{мекарбам (24)}) - I(\text{S}=\text{PO}_2\text{S})^{\text{ал}} - 10 \cdot I(\text{CH}_2)$
Н-Фталиимидил	-	-0,1	-0,6	-1,0	-1,6	-1,6	-	-	$\lg P(\text{диалифос (26)}) - I(\text{S}=\text{PO}_2\text{S})^{\text{ал}} - 6,5 \cdot I(\text{CH}_2) - I(\text{Cl})^{\text{ал}}$
$\text{O}=\text{PO}_3^{\text{ар}}$	-4,6	-3,0	-2,0	-3,6	-3,5	-3,7	-3,4	-3,1	$\lg P(\text{фенхлорфос-оксон (1)}) - \lg P(\text{фенхлорфос (6)}) + I(\text{S}=\text{PO}_3)^{\text{ар}}$
$\text{S}=\text{PO}_3^{\text{ар}}$	-2,4	-1,7	-1,5	-2,4	-2,5	-2,2	-2,2	-1,9	$\lg P(\text{дихлофентион (5)}) - 2 \cdot I(\text{Cl})^{\text{ар}} - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 4 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{O}=\text{PO}_2\text{S}^{\text{ар}}$	-	-2,7	-1,8	-2,8	-3,5	-3,1	-2,9	-2,5	$\lg P(\text{профенофос (9)}) - I(\text{Br})^{\text{ар}} - I(\text{Cl})^{\text{ар}} - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{NC}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{P}(\text{O}_2)=\text{S}^{\text{ар}}$	-1,1	-1,0	-1,3	-1,6	-1,7	-1,3	-1,7	-1,2	$\lg P(\text{фоксим (16)}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$

Окончание табл. 2
Ending table 2

Функциональная группа	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН	Метод расчета
S=POS ^{ap}	-1,5	-1,1	-1,2	-1,3	-1,3	-1,0	-1,1	-1,2	$\lg P(\text{фонофос (30)}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$
O=PO ₂ NH ^{ap}	-6,9	-4,7	-2,5	-3,9	-4,3	-4,5	-3,9	-3,7	$\lg P(\text{фенамифос (31)}) - \lg P(\text{фентион (11)}) - 3 \cdot I(\text{CH}_2) + I(\text{S}=\text{PO}_3)^{\text{ap}}$

Примечания: 1. ^{al} – функциональная группа, связанная соответственно с алифатическим заместителем. 2. Инкременты групп —CH₂—, C₆H₅^{al}—, S=PO₂S^{al}, использованные в расчетах, были взяты из [4–6].

Следует учитывать, что точность расчетных инкрементов хоть и невелика, однако позволяет оценить направление и порядок изменения констант распределения близких по строению пестицидов при введении какой-либо функциональной группы в структуру молекулы или при замене одной группы на другую. Так, из данных, приведенных в табл. 2, следует, что вклад Br- и Cl-радикалов, связанных с ароматическим кольцом, в константу распределения веществ примерно одинаков и приблизительно равен вкладу CH₃-группы. Это можно объяснить лучшей делокализацией электронной плотности в молекуле при введении хотя и меньшего по размерам, но с более высокой электроотрицательностью атома хлора в ароматическое кольцо, связанное с сильным электроноакцепторным заместителем. Значения инкрементов Br- и Cl-радикалов, полученные для системы гексан – вода, близки к значениям для системы октан – вода [5], что может говорить о приемлемости оценки значений инкрементов функциональных групп применяемым способом.

Значение инкремента тиофосфатной S=PO₃^{ap}-группы больше инкремента фосфатной O=PO₃^{ap}-группы во всех рассмотренных экстракционных системах (см. табл. 2), что объясняется меньшей электроотрицательностью атома серы по сравнению с атомом кислорода и, как следствие, меньшей полярностью связи S=P, чем связи O=P. Следует учитывать и больший радиус атома серы по сравнению с радиусом атома кислорода. Более высокое значение инкремента S=PO₃^{ap}-группы по сравнению с инкрементом изомерной ей O=PO₂S^{ap}-группы объясняется аналогично – за счет большего влияния на полярность функциональной группы двойной связи, чем одинарной.

Следует отметить, что наименьший из рассчитанных инкрементов наблюдается для фосфорамидатной функциональной группы (см. табл. 2). Столь низкое значение инкремента, кроме высокой электроотрицательности входящих в нее атомов кислорода и азота, объясняется также наличием подвижного атома водорода.

Замена сульфидной группы (фентион (№ 11)) на сульфоксидную (фенсульфотион (№ 12)), как видно из табл. 1, ожидаемо приводит к резкому падению констант распределения во всех рассмотренных экстракционных системах в силу исключительно высокой гидрофильности сульфоксидной группы [4]. Аналогично более высокой гидрофильностью цианогруппы по сравнению с нитрогруппой объясняется уменьшение констант распределения при переходе от ЭФН (№ 29) к цианофенфосу (№ 28).

Стоит, однако, заметить, что попытки расчета инкрементов полярных групп из констант распределения полифункциональных соединений часто приводят к довольно большим положительным отклонениям этих инкрементов от рассчитанных с использованием «простых» молекулярных структур. Наиболее типичным примером является рассчитанный по константе распределения паратион-этила (№ 14) инкремент нитрогруппы, который в системе гексан – вода составляет +1,1. В то же время I_{NO_2} , рассчитанный по $\lg P$ нитробензола, равен –0,5 [5]. Указанное явление обусловлено сильнейшим влиянием электроноакцепторной NO₂-группы на связанные с ней заместители. Поэтому эффект увеличения $\lg P$ обусловлен не только изменением свойств нитрогруппы.

Еще более интересным примером может служить увеличение констант распределения веществ при введении атомов кислорода и азота в молекулы пиримидинилтиофосфатов (этримфос (№ 19) и пиримифос-метил (№ 20)).

Необходимо отметить, что скопление полярных групп, непосредственно связанных друг с другом в молекуле (фоксим (№ 16), метидатион (№ 25), диталимфос (№ 34), пиридафентион (№ 23), триазофос (№ 22) и др.), также обычно приводит к завышению по сравнению с расчетным констант распределения за счет большей делокализации электронной плотности.

Следует также указать на некоторые особенности распределения гомологов. Так, в системе гексан – вода увеличение длины алифатического радикала в рассмотренных фосфорорганических соединениях часто приводит к меньшему возрастанию $\lg P$ по сравнению с расчетным. Это можно объяснить отклонением от правила аддитивности при сравнении гомологов начала ряда. Указанные явления обусловлены более высокой величиной положительного индукционного эффекта этильного радикала по сравнению с метильным. Так, при переходе от метиловых эфиров к соответствующим этиловым эфирам тиофосфатов (паратион-метил (№ 13) и паратион-этил (№ 14)) увеличение $\lg P$ составляет всего 0,94 ед. вместо расчетных 1,26 ед. Отсюда следует, что в данном случае принцип аддитивности в универсальном значении этого термина непригоден. Сам принцип аддитивности для описания экстракции широкого ряда веществ, очевидно, нуждается в специальных оговорках.

Заключение

Таким образом, показано, что инкрементный метод является очень удобным и позволяет с приемлемой точностью оценивать изменение констант распределения близких по строению пестицидов при введении какой-либо функциональной группы в структуру молекулы или при замене одной группы на другую. При проведении расчетов констант распределения сложных молекул методом инкрементов групп наблюдаются отклонения от аддитивности. Причем отклонения тем больше, чем больше взаимное влияние функциональных групп в молекуле, например при близком расположении высокополярных групп или при наличии эффекта сопряжения.

Важное влияние на распределение веществ в экстракционных системах оказывает также симметрия расположения полярных функциональных групп, что определяет степень делокализации электронной плотности в молекуле и ее полярность в целом. Влияние изменения состава полярной фазы на изменение констант распределения фосфорорганических пестицидов в системах гексан – полярная фаза определяется соответствующей зависимостью инкрементов полярных и неполярных групп, входящих в состав молекулы, от состава полярной фазы. При этом добавка небольших количеств воды и этиленгликоля к ацетонитрилу приводит к сходному эффекту и заключается в увеличении сольватации полярных групп и незначительном увеличении сольвофобного эффекта растворителя.

Полученные результаты по распределению пестицидов могут служить научной основой для разработки методик пробоподготовки изученных пестицидов в различных матрицах.

Библиографические ссылки

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses // *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, issue 6. P. 525–616.
2. Leo A. J. Calculating $\log P_{\text{oct}}$ from structures // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, issue 4. P. 1281–1306.
3. Rekker R. F., de Kort H. M. The hydrophobic fragmental constant: an extension to a 1000 data point set // *Eur. J. Med. Chem.* 1979. Vol. 14. P. 479–488.
4. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances // *Ion Exch. Solvent extr.* 2001. Vol. 15. P. 295–330.
5. Лецев С. М., Зайцель А. В., Заяц М. Ф. Метод групповых инкрементов как способ обобщения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов // *Химия новых материалов и биологически активных веществ* / под общ. ред. Д. В. Свиридова. Минск, 2016. С. 135–151.
6. Заяц М. Ф., Лецев С. М. Применение принципа аддитивности энергии Гиббса распределения для прогнозирования экстракции некоторых пестицидов // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2016. № 2. С. 26–36.
7. Zayats M. F., Leschev S. M., Petrashkevich N. V., et al. Distribution of pesticides in *n*-hexane/water and *n*-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 774. P. 33–43.
8. Zayats M. F., Leschev S. M., Zayats M. A. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography // *Anal. Chem. Res.* 2015. Vol. 3. P. 37–45.
9. Лецев С. М., Буневич Н. В., Шуляковская О. В. Экстракция полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов полярными органическими растворителями // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 1. С. 47–52.
10. Cheng T., Zhao Y., Li X., et al. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, issue 6. P. 2140–2148.
11. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах : постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь от 27 сент. 2012 г. № 149. Минск, 2012.
12. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь / сост. Л. В. Плешко [и др.]. Минск, 2014.

References

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, issue 6. P. 525–616. DOI: 10.1021/cr60274a001.
2. Leo A. J. Calculating $\log P_{\text{oct}}$ from structures. *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, issue 4. P. 1281–1306. DOI: 10.1021/cr00020a001.

3. Rekker R. F., de Kort H. M. The hydrophobic fragmental constant: an extension to a 1000 data point set. *Eur. J. Med. Chem.* 1979. Vol. 14. P. 479–488.
4. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exch. Solvent extr.* 2001. Vol. 15. P. 295–330.
5. Leschev S. M., Zaidel A. U., Zayats M. F. [Method of group increments as a way of generalization of the data on the extraction of organic substances and assessment of intramolecular effects influence on their extraction from aqueous solutions]. *Khim. novykh materialov biologicheskii aktivnykh veshchestv*. Minsk, 2016. P. 135–151 (in Russ.).
6. Zayats M. F., Leschev S. M. [Application of distribution Gibbs energy additivity principle for prediction of extraction of some pesticides]. *Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. nauk.* 2016. No. 2. P. 26–36 (in Russ.).
7. Zayats M. F., Leschev S. M., Petrashkevich N. V., et al. Distribution of pesticides in *n*-hexane/water and *n*-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices. *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 774. P. 33–43. DOI: 10.1016/j.aca.2013.03.003.
8. Zayats M. F., Leschev S. M., Zayats M. A. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Anal. Chem. Res.* 2015. Vol. 3. P. 37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
9. Leschev S. M., Bunevich N. V., Shulyakovskaya O. V. [Extraction of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides by polar organic solvents]. *Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. nauk.* 2012. No. 1. P. 47–52 (in Russ.).
10. Cheng T., Zhao Y., Li X., et al. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge. *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, issue 6. P. 2140–2148. DOI: 10.1021/ci700257y.
11. [Hygienic standards content of the active ingredients of pesticides (plant protection products) in the environment, food raw materials, food : the Minist. of Health of the Repub. of Belarus]. Decree dated 27 Sept., 2012. No. 149. Minsk, 2012 (in Russ.).
12. Pleshko L. V., Khvalei O. A., Gololob T. I., et al. (compil.). [The State Register of plant protection products (pesticides) and fertilizers permitted for use on the territory of the Republic of Belarus]. Minsk, 2014 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 28.12.2016.
Received by editorial board 28.12.2016.