

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 543.054

М. Ф. ЗАЯЦ¹, С. М. ЛЕЩЕВ²ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПЕСТИЦИДОВ¹Институт защиты растений, а/г Прилуки, Минский р-н, Беларусь,
e-mail: mikhail_zayats@tut.by,²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: leschev.sergey54@gmail.com

При температуре 20±1 °С в экстракционных системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль, гексан–ацетонитрил, гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля, наиболее часто применяющихся в аналитической химии пестицидов, изучено распределение не исследованных ранее пестицидов (анилинопиримидинов, динитроанилинов, карбаматов, сульфамидов, тиокарбаматов, фенилмочевин, фосфорорганических соединений, хлорацетанилидов и др.). Рассчитаны константы распределения и величины инкрементов функциональных групп констант распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, обсуждены факторы, влияющие на эти величины. Рассмотрена возможность прогнозирования констант распределения пестицидов на основе принципа аддитивности энергии Гиббса распределения или метода групповых инкрементов, а также оценена точность прогнозирования при его использовании.

Ключевые слова: прогнозирование констант распределения, принцип аддитивности энергии Гиббса распределения, инкремент функциональной группы.

M. F. ZAYATS¹, S. M. LESCHEV²APPLICATION OF DISTRIBUTION GIBBS ENERGY ADDITIVITY PRINCIPLE FOR PREDICTION
OF EXTRACTION OF SOME PESTICIDES¹Institute of Plant Protection, a/c Priluki, Minsk distr., Belarus,
e-mail: mikhail_zayats@tut.by,²Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: leschev.sergey54@gmail.com

The distribution of a number of pesticides (anilinopyrimidines, dinitroanilines, carbamates, sulfonamides, thiocarbamates, phenylureas, organophosphorus compounds, chloroacetanilides and others) in different extraction systems has been studied at 20±1 °C. The distribution constants (P) and the values of the functional groups increments of the pesticide distribution constants between hexane and the polar phase have been calculated. The factors that affect these values have been discussed. The prediction possibility of the pesticide distribution constants on the basis of the principle of distribution Gibbs energy additivity, or the method of group increments, has been considered. The prediction accuracy of this method has been estimated.

Keywords: distribution constant prediction, the principle of distribution Gibbs energy additivity, functional group increment.

Введение. Для прогнозирования констант распределения (*P*) органических неэлектролитов часто используется принцип аддитивности энергии Гиббса распределения или метод инкрементов групп констант распределения [1–3]. Данный метод во многих случаях позволяет достаточно точно предсказать изменение константы распределения при введении того или иного заместителя в структуру молекулы. Очевидно, что даже оценочное прогнозирование константы распределения является важным для решения задач по выделению, разделению и концентрированию органических веществ с целью разработки методик их определения в различных объектах [4–7].

При этом метод инкрементов групп достаточно хорошо работает при отсутствии выраженных эффектов внутримолекулярных взаимодействий [1–3].

Описанные в литературе попытки прогнозирования величин P с использованием инкрементов относятся преимущественно к достаточно простым по строению молекул веществам, содержащим одну или две, реже три функциональные группы [1–3]. В то же время таким сложным по структуре соединениям, как пестициды, в литературе по экстракции до настоящего времени не уделялось достаточного внимания [4–7]. Учитывая то, что содержание пестицидов в ряде объектов необходимо жестко контролировать [8], исследование возможности прогнозирования их констант распределения является 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 [4–7].

Цель настоящей работы – выяснить возможности прогнозирования констант распределения пестицидов различных классов на основе групповых инкрементов в разных экстракционных системах.

Экспериментальная часть. 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 [9], с содержанием действующих веществ 90,7–99,9%; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ; вода деионизованная, тип 1; гексан, «х.ч.»; этиленгликоль и 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 систематически изучено распределение пестицидов различных классов: анилинопиримидины, динитроанилины, карбаматы, сульфамиды, тиокарбаматы, фенилмочевины, фосфорорганические соединения, хлорацетанилиды и др. Структурные формулы исследованных пестицидов приведены на рис. 1–3.

Концентрации пестицидов в равновесных фазах определяли на газовом хроматографе VarianCP3800 с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS, на газовом хроматографе VarianCP3800 с импульсным пламенным фотометрическим детектором и на высокоэффективном жидкостном хроматографе Varian ProStar с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS. Определение концентраций в растворах проводили при непосредственном вводе пробы в хроматограф или после предварительного ее перевода (выдувания в токе азота или реэкстракции и растворения) в подходящий растворитель (гексан или ацетон – для газовых хроматографов, ацетонитрил – для жидкостного).

Константы распределения пестицидов между гексаном и водой в диапазоне от 0,25 до 200 рассчитывали по убыли концентрации пестицида из гексановой фазы при соотношении объемов фаз гексан–вода, равном 1:100. При величинах P более 200 константы распределения рассчитывали методом реэкстракции равновесной полярной фазы гексаном с последующим анализом гексанового экстракта [1].

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 %.

Инкременты функциональных групп, а также отклонения рассчитанных по инкрементам констант распределения веществ от экспериментальных величин $\Delta \lg P$ рассчитывали по методикам, приведенным в работах [1–3].

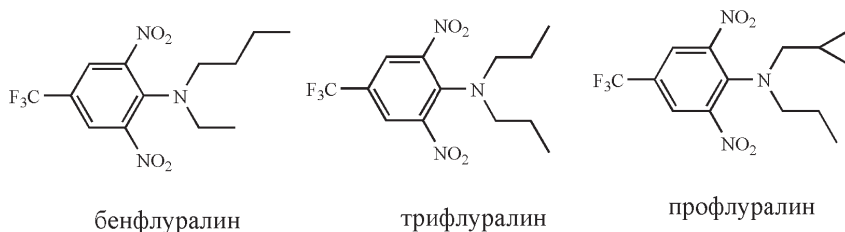
Стандартные отклонения рассчитанных инкрементов функциональных групп не превышали 0,2. В соответствии с изложенными в [10] подходами, значимо отличающимися от нуля, величинами $\Delta \lg P$ считались большие чем $\pm 0,2$ – $0,3$.

Результаты исследований и их обсуждение. Рассмотрим полученные результаты. Из табл. 1 видно, что в системе гексан–вода для подавляющего большинства пестицидов величины логарифмов констант распределения значительно больше нуля. При этом наблюдаются очень большие различия в величинах $\lg P$, достигающие более 5,5 единиц. Замена воды на этиленгликоль

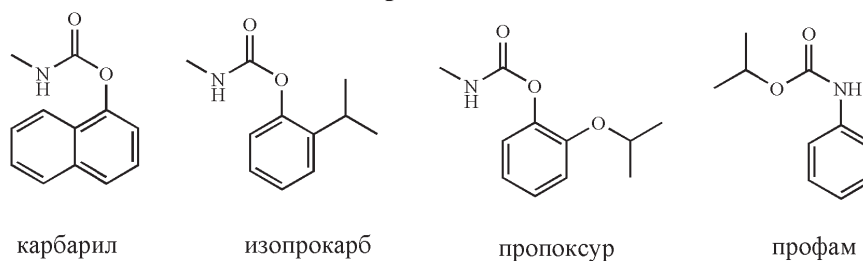
Анилинопиримидины



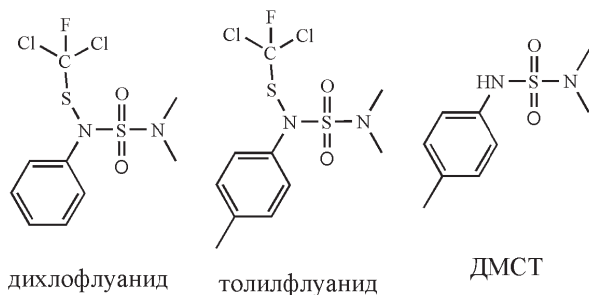
Динитроанилины



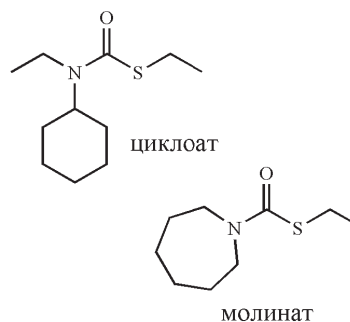
Карбаматы



Сульфамиды



Тиокарбаматы



Фенилмочевины

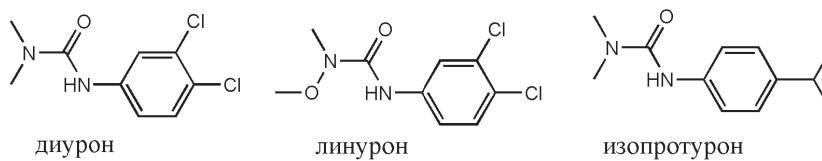
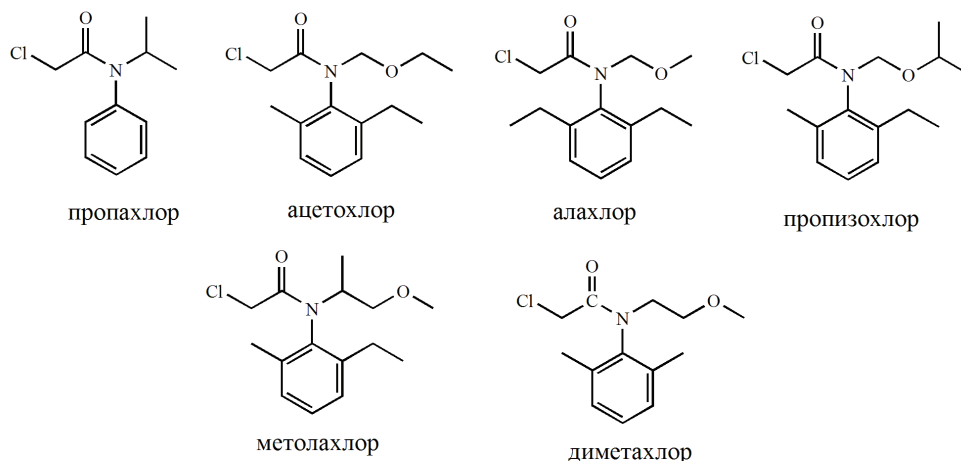


Рис. 1. Структурные формулы исследованных пестицидов класса анилинопиримидинов, динитроанилинов, карбаматов, сульфамидов, тиокарбаматов, фенилмочевин

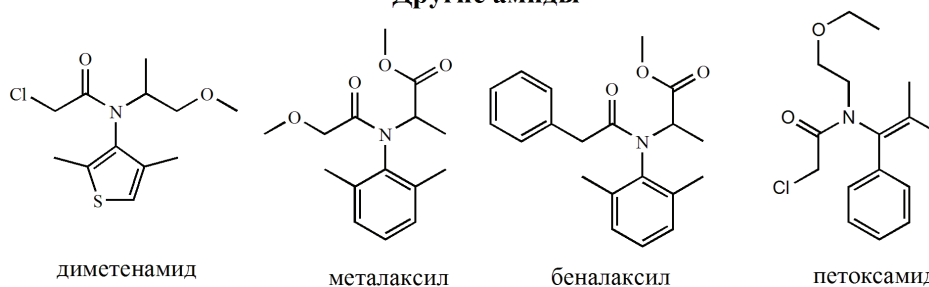
и ацетонитрил приводит к резкому падению и нивелированию величин логарифмов констант распределения пестицидов. Причины указанных явлений обсуждены в работах [1–7].

На основании констант распределения пестицидов (табл. 1), в которых исходя из структуры будут наблюдаться незначительные внутримолекулярные взаимодействия, можно рассчитать инкременты некоторых функциональных групп. Так, для расчета инкремента амидной

Хлорацетанилиды



Другие амиды



Другие

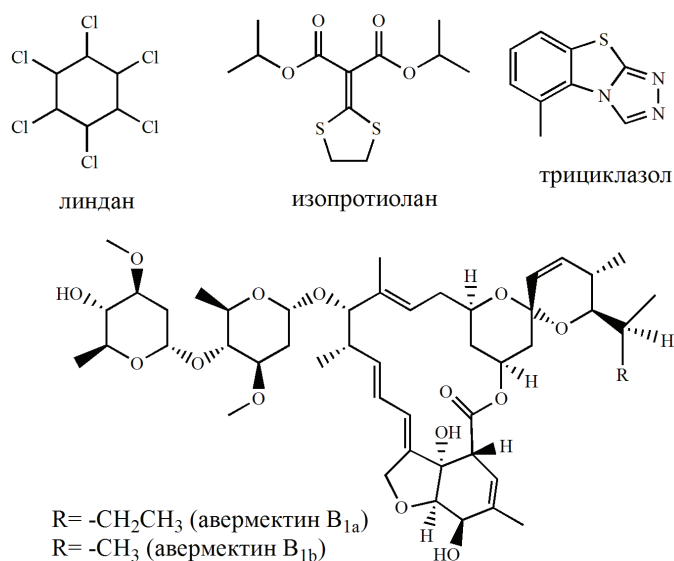
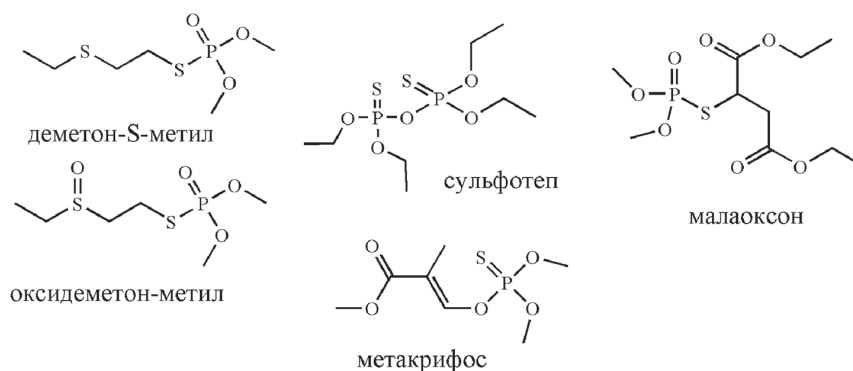


Рис. 2. Структурные формулы исследованных пестицидов класса хлорацетанилидов, макролидов и др.

и хлорацетамидной группы, связанной с ароматическим заместителем через атом азота, базовым соединением был выбран пропахлор. Для расчета инкремента карбаматной группы, связанной с ароматическим заместителем через атом кислорода, базовым соединением выбран изопрокарб, а связанной через атом азота – профам. Рассчитанные таким образом инкременты групп и использованные для расчета уравнения приведены в табл. 2. Инкременты -CH₂-, C₆H₅^{ал}-, Cl^{ал}-, -O^{ал}-, -S^{ал}-групп, использованные в расчетах, были взяты из [1–3].

Фосфорорганические соединения

Тиофосфаты



Дитиофосфаты

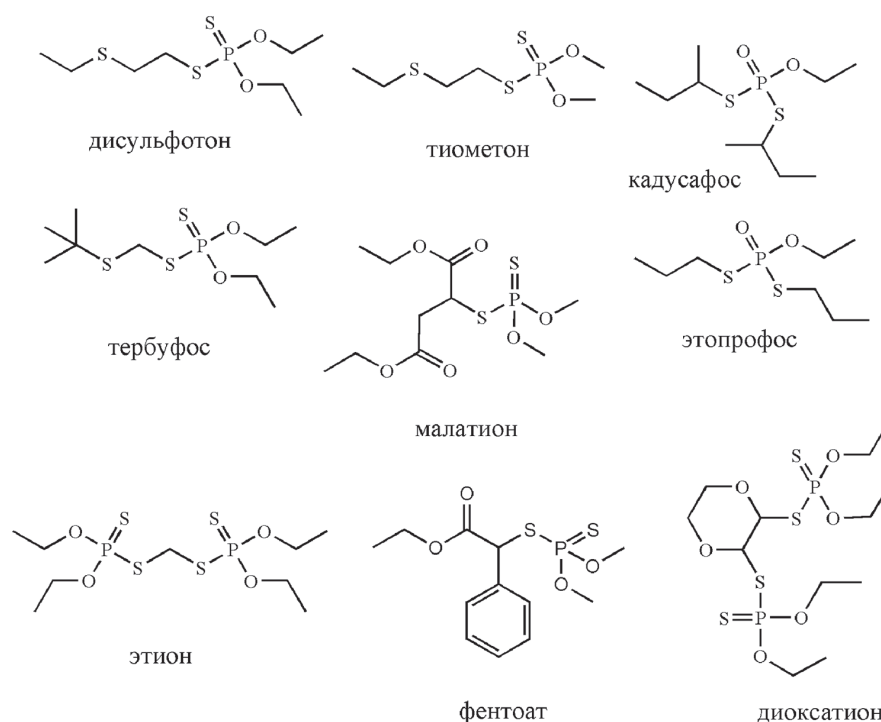


Рис. 3. Структурные формулы фосфорорганических пестицидов

Т а б л и ц а 1. Логарифмы констант распределения пестицидов в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
<i>Анилопиримидины</i>								
Ципродинил	2,90	0,55	-0,52	-0,60	-0,40	-0,18	-0,72	-0,73
Мепаниприм	2,97	-0,39	-1,10	-1,32	-1,56	-1,06	-1,28	-1,33
Пириметанил	2,51	-0,33	-0,63	-0,92	-1,03	-0,61	-1,02	-0,93
<i>Динитроанилины</i>								
Бенфлуралин	>4,7	2,05	-0,40	-0,31	-0,14	0,54	-0,25	-0,11
Трифлуралин	>4,7	2,09	-0,43	-0,30	-0,13	0,53	-0,26	-0,10
Профлуралин	-	>1,9	-0,51	-0,39	-0,35	0,40	-0,48	-0,33

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
<i>Карбаматы</i>								
Карбарил	0,85	-1,52	-1,42	-1,78	-1,83	-1,52	-1,83	-1,50
Изопрокарб	0,74	-0,40	-1,35	-1,48	-1,34	-1,22	-1,57	-1,52
Пропоксур	-0,08	-0,74	-1,61	-1,96	-1,67	-1,62	-1,80	-1,88
Профам	1,93	-0,45	-0,90	-1,26	-1,01	-0,59	-1,08	<-1,2
<i>Сульфамиды</i>								
Дихлофлуанид	3,40	0,22	-1,14	-1,26	-1,31	-0,93	-1,31	-1,19
Толилфлуанид	3,80	0,48	-1,01	-1,17	-1,30	-0,78	-1,15	-1,09
ДМСТ	0,37	<-2,0	-1,50	-1,72	-1,78	-1,53	-1,91	-1,56
<i>Тиокарбаматы</i>								
Молинат	2,52	0,84	-0,03	-0,04	0,31	0,95	0,15	0,21
Циклоат	3,52	1,42	0,26	0,27	0,52	1,11	0,35	0,43
<i>Фенилмочевины</i>								
Изопротурон	0,30	-1,20	-1,28	-1,59	-1,54	-1,47	-1,66	-1,64
Диурон	0,65	-1,20	-1,10	-1,53	-1,58	-1,28	-1,45	-1,18
Линурон	1,56	-0,23	-1,24	-1,44	-1,06	-1,05	-1,35	-1,40
<i>Фосфорорганические соединения</i>								
<i>тиофосфаты</i>								
Деметон-S-метил	-0,13	-0,13	-1,25	-1,70	-1,51	-1,51	-1,47	-1,48
Оксидеметон-метил	<-0,8	-1,58	-2,09	-2,03	-2,35	-2,10	-2,62	-2,29
Сульфотеп	3,58	1,41	-0,74	-0,82	-0,44	-0,05	-0,73	-0,58
Малаоксон	0,16	-1,02	-1,64	-1,93	-2,11	-1,84	-2,09	-1,70
Метакрифос	2,28	0,41	-0,97	-1,02	-0,71	-0,13	-0,76	-0,80
<i>дитиофосфаты</i>								
Дисульфотон	3,64	1,51	-0,43	-0,43	-0,10	0,23	-0,45	-0,27
Тиометон	2,97	0,72	-0,79	-0,73	-0,56	0,01	-0,59	-0,58
Тербуфос	4,03	1,73	-0,37	-0,20	-0,02	0,74	0,09	0,09
Этопрофос	2,26	0,24	-0,79	-1,02	-0,86	-0,66	-0,94	-0,91
Кадусафос	3,12	0,80	-0,30	-0,34	-0,25	0,14	-0,24	-0,23
Фентоат	3,72	0,79	-1,01	-1,19	-1,03	0,69	-1,10	-0,99
Малатион	2,35	0,95	-1,43	-1,38	-1,12	-0,85	-1,42	-1,28
Этион	4,57	1,61	-0,78	-0,72	-0,45	-0,10	-0,32	-0,47
Диоксатион	3,50	1,12	-1,07	-1,21	-1,01	-0,66	-1,12	-0,97
<i>Хлорацетанилиды</i>								
Пропахлор	1,47	-0,47	-0,82	-1,19	-1,09	-0,88	-1,04	-1,00
Ацетохлор	2,77	0,47	-0,71	-0,90	-1,00	-0,61	-0,85	-0,77
Алахлор	2,84	0,47	-0,70	-0,93	-1,02	-0,61	-0,88	-0,72
Пропизохлор	3,12	0,75	-0,60	-0,67	-0,84	-0,36	-0,72	-0,60
Метолахлор	2,75	0,41	-0,70	-0,87	-1,06	-0,60	-0,80	-0,74
Диметахлор	1,33	-0,25	-0,99	-1,42	-1,58	-1,25	-1,31	-1,21
<i>Другие амиды</i>								
Диметенамид	2,30	0,04	-0,82	-1,08	-1,25	-0,87	-0,95	-1,00
Металаксил	0,60	-0,69	-1,16	-1,73	-1,81	-1,73	-1,55	-1,51
Беналаксил	3,11	0,17	-0,98	-1,28	-1,47	-1,02	-1,23	-1,09
Петоксамид	2,55	0,22	-0,88	-1,15	-1,39	-1,00	-1,09	-1,02
<i>Другие</i>								
Изопропиолан	2,18	0,61	-0,87	-0,88	-0,72	-0,47	-0,87	-0,78
Линдан	3,41	0,27	-0,59	-0,75	-0,65	-0,15	-0,74	-0,60
Трициклазол	-0,56	-1,93	-1,59	-1,93	-2,29	-2,21	-2,28	-1,95
Абамектин	2,46	-	-2,20	-	-2,48	-2,40	-	-

Таблица 2. Инкременты логарифмов констант распределения некоторых функциональных групп I_{Φ} в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды, гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля и метод их расчета

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
<i>Анилопиримидины</i>									
$C_{10}H_8N_3$	0,93	-1,01	-0,95	-1,34	-1,50	-1,16	-1,44	-1,36	$\lg P(\text{пириметанил}) - 2,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Динитроанилины</i>									
$C_7H_2F_3N_3O_4$	–	0,18	-1,33	-1,50	-1,46	-1,01	-1,44	-1,29	$(\lg P(\text{бенфлуралин}) + \lg P(\text{трифлуралин})) / 2 - 7 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Карбаматы</i>									
$NHCOO^{O\text{-ap}}$	-4,07	-2,32	-1,94	-2,25	-2,20	-2,41	-2,24	-2,29	$\lg P(\text{изопрокарб}) + 4,5 \cdot I(\text{CH}_2) - I(\text{C}_6\text{H}_5)$
$NHCOO^{N\text{-ap}}$	-2,26	-2,09	-1,36	-1,85	-1,68	-1,56	-1,57	–	$\lg P(\text{профам}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 3,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Сульфамиды</i>									
$NSO_2NSFCl_2^{\text{ap}}$	-0,47	-1,29	-1,53	-1,77	-1,88	-1,79	-1,72	-1,70	$\lg P(\text{дихлофлуанид}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 3 \cdot I(\text{CH}_2)$
NSO_2NH^{ap}	-4,13	–	-2,02	-2,40	-2,54	-2,61	-2,49	-2,24	$\lg P(\text{ДМСТ}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 4 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Тиокарбаматы</i>									
$NCOS^{\text{ал}}$	-3,10	-1,42	-1,10	-1,52	-1,48	-1,20	-1,44	-1,36	$\lg P(\text{циклоат}) - 10,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Фенилмочевины</i>									
$NCONH^{\text{ap}}$	-5,46	-3,52	-2,06	-2,61	-2,68	-2,99	-2,58	-2,66	$\lg P(\text{изопротурон}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 6 \cdot I(\text{CH}_2)$
$ONCONH^{N\text{-ap}}$	-4,55	-2,55	-2,21	-2,52	-2,16	-2,76	-2,48	-2,89	$\lg P(\text{линурон}) - \lg P(\text{диурон}) + I(\text{NCONH})^{\text{ap}}$
<i>Фосфорорганические соединения</i>									
$O=PO_2S^{\text{ал}}$	-4,46	-1,70	-1,43	-2,21	-1,95	-2,48	–	–	$(\lg P(\text{деметон-S-метил}) - \lg P(\text{тиометон})) + I(S=PSO_2)^{\text{ал}}$
$(S=PO_2)_2O^{\text{ал}}$	-2,72	-1,29	-2,04	-2,52	-2,34	-2,25	-2,43	-2,28	$(\lg P(\text{сульфотеп}) - 10 \cdot I(\text{CH}_2))$
$S=PO_2S^{\text{ал}}$	-1,37	-0,85	-0,97	-1,24	-1,00	-0,96	–	–	$(\lg P(\text{дисульфотон}) - I(S)^{\text{ал}} - 9,5 \cdot I(\text{CH}_2))$
$O=POS_2^{\text{ал}}$	-3,73	-2,33	-2,02	-2,63	-2,66	-2,75	-2,56	-2,53	$(\lg P(\text{этопрофос}) - 9,5 \cdot I(\text{CH}_2))$
<i>Хлорацетанилиды</i>									
$NCO^{N\text{-ap}}$	-3,14	-2,08	-0,70	-1,25	-1,25	-1,37	–	–	$\lg P(\text{пропахлор}) - I(\text{Cl})^{\text{ал}} - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 4,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$NCOCH_2Cl^{N\text{-ap}}$	-2,72	-2,11	-1,27	-1,78	-1,76	-1,85	-1,53	-1,60	$\lg P(\text{пропахлор}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 3,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
<i>Другие</i>									
$C_8H_4N_3S$	-1,50	-2,33	-1,78	-2,18	-2,58	-2,54	-2,53	-2,20	$\lg P(\text{трициклазол}) - 1,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$C_4O_4S_2$	-3,49	-1,82	-2,04	-2,41	-2,43	-2,45	-2,40	-2,31	$\lg P(\text{изопротиолан}) - 9 \cdot I(\text{CH}_2)$

Примечание. $O\text{-ap}$ – функциональная группа связана с ароматическим заместителем через атом кислорода; $N\text{-ap}$ – функциональная группа связана с ароматическим заместителем через атом азота; ал – функциональная группа связана с алифатическим заместителем.

Представляет интерес рассмотреть влияние природы полярной фазы и строения функциональных групп на величины их инкрементов.

Из табл. 2 видно, что на величину инкрементов функциональных групп сильно влияет положение и природа углеводородного заместителя. Так, инкремент карбаматной группы, связанный с ароматическим заместителем через атом кислорода, имеет более низкое значение, чем связанный через атом азота. Это, по-видимому, вызвано лучшей делокализацией заряда на атомах группы при нахождении ароматического заместителя у атома азота. Более сильное увеличение инкремента аминогруппы, чем эфирной группы, при замене алкильного радикала на ароматический также известно из литературы [3]. Наибольшая разница в инкрементах карбаматной группы, связанной с разными заместителями, естественно, наблюдается в системе гексан–вода.

Следует отметить, что значение инкремента мочевиной $I(\text{NCONH})^{\text{ap}}$ группы значительно ниже значения инкремента карбаматной $I(\text{NHCOO})^{N\text{-ap}}$ группы. Вероятным объяснением этому может быть более высокая величина локального отрицательного заряда на атоме кислорода, связанного двойной связью с атомом углерода мочевиной группы. Аналогичным данному является известное из литературы [3] явление, когда инкремент третичной аминогруппы меньше инкремента эфирной группы.

Не менее важно строение функциональной группы и количество полярных участков в ней. Так, весьма интересным представляется увеличение или незначительное изменение инкремента мочевиной группы при введении в нее атома кислорода (см. фенилмочевины, табл. 2). Данное явление, по всей видимости, вызвано лучшей делокализацией электронной плотности на атомах функциональной группы при введении дополнительного атома кислорода.

Еще одним интересным примером является значительно большая величина инкремента N-дихлорфторметилтиосульфидамидной группы по сравнению с инкрементом сульфидамидной группы (см. сульфидамиды, табл. 2). Как и в приведенном выше примере, введение электроноакцепторного заместителя приводит к увеличению инкремента функциональной группы, что также можно объяснить сильной делокализацией электронной плотности на атомах группы и заместителя при их взаимодействии. Кроме того, значительное влияние на увеличение I_{ϕ} оказывает отсутствие подвижного атома водорода, связанного с азотом, а также большой размер вводимого заместителя.

Большее значение инкремента дитиофосфатной $S=PO_2S^{al}$ -группы по сравнению с инкрементом тиофосфатной $O=PO_2S^{al}$ -группы легко 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, чем радиус атома кислорода. Большее значение инкремента $S=PO_2S^{al}$ -группы по сравнению с инкрементом изомерной ей $O=POS_2^{al}$ -группы объясняется аналогично с учетом большего влияния на полярность функциональной группы двойной связи, чем одинарной.

Из табл. 2 видно, что инкременты практически всех полярных функциональных групп при переходе от воды к этиленгликолю и ацетонитрилу увеличиваются (уменьшаются по модулю). Уменьшение инкрементов анилинопиримидильной, динитроанилиновой, N-дихлорфторметилтиосульфидамидной, 1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3]бензотиазолильной групп можно объяснить большим размером самих групп и, как следствие, значительным вкладом гидрофобной составляющей в их значение при переходе от одного растворителя к другому. Кроме того, ввиду значительной делокализации заряда отнесение данных групп к полярным весьма условно.

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 (табл. 2).

Рассмотрим возможности прогнозирования констант распределения пестицидов на основании полученных инкрементов функциональных групп. В табл. 3 приведены разности логарифмов констант распределения пестицидов, полученные экспериментальным и расчетным путем. Как видно из приведенных данных, расчетный метод позволяет определить с точностью до порядка константы распределения веществ с одной или несколькими полярными функциональными группами, отделенными друг от друга, как минимум, двумя метиленовыми группами. При наличии нескольких близкорасположенных полярных групп, или при наличии эффекта сопряжения $\Delta \lg P$ становится больше. Причем эта разница в большинстве случаев максимальна в системе гексан–вода.

Т а б л и ц а 3. Отклонения $\Delta \lg P$ расчетных логарифмов констант распределения пестицидов от экспериментальных в системах гексан–вода, гексан–этиленгликоль (ЭГ), гексан–ацетонитрил (АН), гексан–смеси ацетонитрила и воды и гексан–смеси ацетонитрила и этиленгликоля

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
<i>Анилинопиримидины</i>								
Мепаниприм	0,1	-0,2	-0,3	-0,3	-0,4	-0,4	-	-
Ципродинил	-0,2	0,6	0,0	0,1	0,4	0,2		
<i>Карбаматы</i>								
Карбарил	0,7	-0,5	0,5	0,3	0,0	0,4	-	-

Соединение	Вода	ЭГ	АН	5% воды в АН	10% воды в АН	20% воды в АН	10% ЭГ в АН	20% ЭГ в АН
<i>Сульфамиды</i>								
Толлифлуанид	-0,2	0,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	0,0	-0,1
<i>Тиокарбаматы</i>								
Молинат	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	0,1
<i>Фосфорорганические соединения</i>								
Оксидеметон-метил	-	1,7	0,8	1,9	1,7	2,5	-	-
Малооксон	3,0	-0,3	0,9	1,5	1,0	1,6	-	-
Метакрифос	0,3	-0,7	-0,3	-0,5	-0,2	0,1	-	-
Тербуфос	-0,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,3	-	-
Кадусафос	-0,4	0,0	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3
Фентоат	1,5	0,1	0,4	0,4	0,3	1,6	-	-
Малатион	2,1	0,8	0,7	1,0	1,1	1,0	-	-
Этион	0,4	0,3	-0,3	-0,1	-0,5	-0,6	-	-
Диоксатион	1,5	0,5	0,4	0,7	0,1	0,0	-	-
<i>Хлорацетанилиды</i>								
Ацетохлор	1,8	0,7	0,3	0,6	0,3	0,4	-	-
Алахлор	1,8	0,7	0,3	0,5	0,3	0,4	-	-
Пропизохлор	1,5	0,7	0,3	0,6	0,3	0,4	-	-
Метолахлор	1,1	0,4	0,2	0,4	0,1	0,2	-	-
Диметахлор	1,0	0,3	0,2	0,2	-0,1	0,0	-	-
<i>Другие амиды</i>								
Диметенамид	1,7	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	-	-
Металаксил	1,3	-0,1	0,3	0,4	0,2	0,0	-	-
Беналаксил	0,4	-0,1	0,1	0,3	0,0	0,0	-	-
Петоксамид	1,0	0,5	1,0	1,1	0,6	0,7	-	-
<i>Другие</i>								
Линдан	2,8	1,3	3,2	2,9	3,0	3,4	-	-
Абамектин	14,7	-	6,8	-	8,3	6,9	-	-

Рассмотрим несколько примеров влияния количества полярности и расположения функциональных групп в молекулах пестицидов на $\Delta \lg P$. Из табл. 3 видно, что введение в молекулу хлорацетанилидов эфирной группы, отделенной от атома азота двумя метиленовыми группами, $\Delta \lg P$ составляет 1,0–1,1, а отделенной одной метиленовой группой – 1,5–1,8. При этом эффект повышения логарифмов констант распределения при сближении эфирной и амидной групп от двух до одной метиленовой группы составляет в системе гексан–вода 0,4–0,8 единицы. Указанный эффект типичен также и для других классов полярных органических веществ [1–3, 7, 10, 11].

В структуре молекул малооксона и малатиона имеются три близкорасположенные друг к другу полярные группы – две сложноэфирные и одна тиофосфатная или дитиофосфатная (малооксон и малатион соответственно, рис. 3). Естественно, такое «нагромождение» полярных групп приводит к взаимному нивелированию полярности молекулы в целом и снижению ее гидрофильности. Большее значение $\Delta \lg P$ для малооксона можно объяснить большей полярностью тиофосфатной группы по сравнению с дитиофосфатной и, как следствие, большим взаимным влиянием функциональных групп (табл. 3).

Значение $\lg P$ фентоата, рассчитанное с использованием инкрементов трех функциональных (сложноэфирной, фенильной и дитиофосфатной) и метиленовых групп, в системе гексан–вода отличается от экспериментального значения на 1,5 единицы (табл. 3). При этом значение $\Delta \lg P$ диоксатиона, рассчитанное для системы гексан–вода с использованием инкрементов трех функциональных (диоксановой и двух дитиофосфатных) и метиленовых групп, примерно такое же (1,5).

В то же время $\Delta \lg P$ диоксатиона, рассчитанное с использованием инкрементов четырех функциональных (двух эфирных и двух дитиофосфатных) и метиленовых групп, составляет уже 2,8

($\Delta \lg P$ диоксана составляет 1,3 [1, 11]). Таким образом, для снижения погрешности расчетов $\lg P$ полифункциональных соединений следует использовать, по возможности, инкременты полифункциональных групп (диоксановой и т.д.) или вводить поправку на «близость» расположения полярных функциональных групп.

Известно, что увеличение числа функциональных групп в молекуле обычно приводит к повышению $\Delta \lg P$ [1–3, 7, 10, 11]. В полном соответствии с данным положением находится $\Delta \lg P$ линдана с шестью атомами хлора в молекуле (табл. 3). В этом плане неудивительно, что инсектицид макролидного ряда абамектин (смесь авермектина B_{1a} и B_{1b} в соотношении 4:1), содержащий 14 атомов кислорода, проявляет в системе гексан–вода $\Delta \lg P=14,7$ (табл. 3).

Точность прогнозирования констант распределения методом инкрементов можно значительно повысить, если в качестве базовых использовать соединения с максимально близкой структурой. Так, при известной константе распределения одного из трех хлорацетанилидов ацетохлора, алахлора, пропизохлора, у которых эфирная группа отделена от амидной одной метиленовой группой, можно с большой точностью спрогнозировать константы распределения двух других, так как два первых соединения являются структурными изомерами, а третье отличается на одну $-\text{CH}_2$ -группу. То же самое относится к метолахлору и диметахлору, у которых эфирная группа отделена от амидной двумя метиленовыми группами.

Следует также отметить некоторые особенности распределения гомологов. Так, в системе гексан–вода увеличение длины алифатического радикала в рассмотренных фосфорорганических соединениях часто приводит к меньшему увеличению $\lg P$, чем следует на основании расчетов. Это можно объяснить отклонением от правила аддитивности при сравнении гомологов начала ряда и разветвлением алифатического радикала. Указанные явления обусловлены более высокой величиной положительного индукционного эффекта этильного радикала по сравнению с метильным и вторичного алкильного радикала по сравнению с первичным.

Так, при переходе от метиловых эфиров к соответствующим этиловым эфирам дитиофосфатов (тиометон и дисульфотон) увеличение $\lg P$ составляет всего 0,67 единицы вместо расчетных 1,26. Аналогично меньшее увеличение $\lg P$ (0,86 вместо расчетных 1,26) наблюдается при увеличении алифатического радикала одновременно с его разветвлением (этопрофос и кадусафос).

Таким образом, использование известных и рассчитанных на основе экспериментальных данных инкрементов функциональных групп позволяют в большинстве случаев с удовлетворительной точностью предсказать константы распределения пестицидов, в молекулах которых не наблюдаются выраженные эффекты внутримолекулярного взаимодействия. При сближении функциональных групп на расстояние до 2 и менее метиленовых групп или появлении эффекта сопряжения могут наблюдаться значительные отклонения расчетных констант распределения от экспериментальных. Причем максимальные значения отклонений характерны для системы гексан–вода. Для более точных расчетов $\lg P$ таких веществ могут быть использованы полученные величины $\Delta \lg P$ для пестицидов со схожей молекулярной структурой. Альтернативным подходом в прогнозировании констант распределения может служить выделение достаточно крупного фрагмента молекулы, в котором проявляются внутримолекулярные взаимодействия, в отдельные функциональные группы.

Список использованной литературы

1. 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 / S. M. Leschev // Ion Exchange and Solvent extraction. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.
2. Лещёв, С. М. О границах применимости правила аддитивности для описания и прогнозирования распределения органических неэлектролитов между *n*-октаном и водой / С. М. Лещёв // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1765–1771.
3. Роль природы углеводородного радикала органических неэлектролитов в эффективности гидратации их функциональных групп / С. М. Лещёв [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 22–36.
4. 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 / M. F. Zayats [at al.] // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 774. – P. 33–43.

5. Zayats, M. F. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / M. F. Zayats, S. M. Leschev, M. A. Zayats // *Analytical Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 3. – P. 37–45.
6. Распределение пестицидов между n-октаном и полярными органическими растворителями / С. М. Лещёв, М. А. Заяц, М. Ф. Заяц, Н. В. Петрашкевич // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2011. – № 1. – С. 30–35.
7. Лещев, С. М. Экстракция полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов полярными органическими растворителями / С. М. Лещев, Н. В. Буневич, О. В. Шуляковская // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2012. – № 1. – С. 47 – 52.
8. Постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 27 сентября 2012 г. № 149. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах / Гигиенический норматив. – Минск, 2012.
9. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: справ. изд. / Л. В. Плешко [и др.]. – Минск, 2014.
10. Природа и количественная оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий в молекулах органических неэлектролитов – производных бензола / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, В. С. Кондрев // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* – 2010. – № 2. – С. 22–26.
11. Возможности применения аддитивных методов расчета для описания и прогнозирования экстракции органических неэлектролитов циклического строения / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, С. Ф. Фурс // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* – 2009. – № 2. – С. 20–25.

Поступила в редакцию 23.02.2016