

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Механизм прямого УФ-фотолиза пиридинового гербицида триклопира (TRI) был выявлен с помощью комбинации наносекундного флэш-фотолиза, стационарного фотолиза в сочетании с квантово-химическими расчетами DFT. Обнаружение короткоживущих промежуточных продуктов и детальная идентификация конечных продуктов были выполнены впервые. Квантовый выход фотодеградации TRI составляет около 4% как при возбуждении УФ-С (254 нм), так и УФ-В (308 нм). Первичной стадией является гетеролитический разрыв связи C–Cl в диссоциативном триплетном состоянии TRI с образованием фенильного катиона с последующей быстрой нуклеофильной атакой молекулой растворителя. Второстепенным каналом является фотогидролиз, приводящий к образованию 3,5,6-трихлорпиридин-2-ола. Первичные фотопродукты подвергаются вторичному фотолизу по механизму, аналогичному исходному TRI, с образованием продуктов отщепления уксусной группы, последовательного замещения атомов хлора на гидроксильные группы и, наконец, окисления и раскрытия пиридинового кольца. Полученные результаты могут быть важны для понимания судьбы пиридиновых гербицидов в процессах УФ-обеззараживания и в природных водах под действием солнечного света. Результаты квантово-химических DFT расчетов электронных спектров промежуточных анионов $^1\text{TRI}^-$ и $^3\text{TRI}^-$ методом Def2-TZVP/B2PLYP-D3 находятся в хорошем согласии с результатами стационарных спектров поглощения и лазерного флэш-фотолиза.

2. Тема работы

Прямая УФ-фотодеградация гербицида триклопира в водных растворах: механистическое исследование.

3. Состав коллектива

1. Плюснин Виктор Федорович, д.х.н., заведующий лабораторией фотохимии, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, руководитель
2. Гривин Вячеслав Павлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, исполнитель
3. Федун Роман Геннадиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель
4. Поздняков Иван Павлович, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель
5. Снытникова Ольга Александровна, к.х.н., Международный томографический центр СО РАН, исполнитель
6. Яншолё Вадим Владимирович, к.ф.-м.н., Новосибирский государственный университет, исполнитель

4. Информация о грантах

РНФ-Китай 21-43-00004 «Механизм и применение процессов усиленной синергетической адсорбции-окисления приоритетных микрозагрязнителей в водных системах с помощью солнечного света на основе природных фотоактивных соединений железа» (2021 – 2023 гг.), руководитель – Плюснин Виктор Федорович

5. Постановка задачи

5.1. Постановка задачи

В данной работе проводилось количественное исследование фотодегradации TRI (триклопира) с помощью как стационарного, так и лазерного импульсного фотолиза. Целью работы было выяснить механизм фотодегradации, выявить короткоживущие интермедиаты и конечные продукты. Теоретическая часть работы состояла в проведении квантово-химических расчетов спектров поглощения IMI в воде, а также их радикалов при помощи пакета программ ORCA 4.2.1 методом DFT/B2PLYP/def2-TZVP/C с учетом дисперсионных поправок D3. Использовался апробированный ранее метод, который показал хорошее согласие рассчитанных электронных спектров с результатами экспериментов по стационарному поглощению радикала NO_3^* . В данной работе моделировались вероятные интермедиаты и выполнялось сравнение их электронных спектров с результатами нестационарного флэш-фотолиза.

5.2. Современное состояние проблемы

Триклопир (3,5,6-трихлор-2-пиридилоксиуксусная кислота, далее именуемый в тексте TRI) является широко используемым пиридиновым гербицидом для послевсходовой борьбы с широким спектром однолетних и многолетних широколиственных сорняков и древесных растений [1-3]. Это соединение является близким аналогом очень популярного ранее гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-T), но в отличие от него TRI гораздо менее токсичен [1, 3]. Триклопир устойчив к абиотическому гидролизу [1, 3] и довольно устойчив к микробной деградации; без света в воде и почве сообщалось о периоде полураспада от 0,5 до нескольких месяцев [1, 3]. Однако как TRI, так и его основной метаболит деградации, 3,5,6-трихлорпиридиол (TCP), подвергаются быстрому разложению под действием естественного или искусственного солнечного света [1, 2, 4]. В освещенных природных водах период полураспада TRI колеблется от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от глубины воды и времени года [1, 3, 4].

Фотохимия TRI в водных растворах изучена слабо, в частности, резко ограничены сведения о короткоживущих интермедиатах, фотопродуктах и механизме фотореакций. В ранних исследованиях методом стационарного фотолиза (313 нм) определяли квантовый выход ($0,040 \pm 0,003$) исчезновения TRI в фосфатном буфере при pH 5,2 и температуре 35 °C [2].). Эффективность фотолиза TRI не зависит от pH в диапазоне 5–9, что связано с тем, что в этих условиях триклопир находится в одной и той же моноионной форме ($pK_a = 2,68$ [5]). Известно также, что фотолиз в чистой воде приводит к преимущественному образованию в качестве конечного продукта 5-хлор-3,6-дигидрокси-2-пиридилоксиуксусной кислоты (ХДПК), а в речной воде выход этого продукта незначителен, но наблюдается образование низкомолекулярных карбоновых кислот (оксамовой, щавелевой, пировиноградной) [4].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы раскрыть механизм прямого УФ-фотолиза анионной формы триклопира с помощью лазерного импульсного фотолиза, стационарного фотолиза, метода ЖХ-МС высокого разрешения и квантово-химических расчетов DFT. Основное внимание уделялось идентификации короткоживущих интермедиатов и конечных фотопродуктов, а также определению квантовых выходов TRI-фотолиза при УФС- и УФВ-возбуждении. Эти данные могут быть важны для дальнейшего понимания фотодегradации персистентных пиридиновых гербицидов в окружающей среде под действием солнечного света и в сточных водах при процессах УФ-обеззараживания.

1. A.J. Cessna, R. Grovert, D.T. Waite, Environmental fate of triclopyr, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 174 (2002), pp. 19-48, 10.1007/978-1-4757-4260-2_2
2. P.J. McCall, P.D. Gavit, Aqueous photolysis of triclopyr and its butoxyethyl ester and calculated environmental photodecomposition rates, *Environ. Toxicol. Chem.*, 5 (1986), pp. 879-885, 10.1002/etc.5620051003
3. D.G. Petty, K.D. Getsinger, K.B. Woodburn, A review of the aquatic environmental fate of triclopyr and its major metabolites, *J. Aquat. Plant Manag.*, 41 (2003), pp. 69-75
4. K. Woodburn, F.R. Batzer, F.H. White, M.R. Schultz, The aqueous photolysis of triclopyr, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 (1993), pp. 43-55, 10.1002/etc.5620120107
5. M.J. O'Neil (Ed.), *The Merck Index - an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2013), p. 1789, 10.1002/ddr.21085

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ ORCA 4.2.1 [1]. Программное обеспечение ChemCraft (<https://www.chemcraftprog.com>) использовалось для визуализации расчетов. Стационарное основное и триплетное состояния аниона TRI рассчитывали методом DFT с использованием функционала B2PLYP вместе с базисным набором def2-TZVP/C [2]. Оптимизация геометрии аниона TRI в триплетном состоянии следовала неограниченному процессу Кона-Шема DFT. В расчетах учитывались поправки на дисперсию D3. Одноточечные расчеты TD-DFT были выполнены для получения энергии вертикального электронного перехода рассматриваемых соединений. LR-CPCM [3] был включен во все расчеты для учета неявной модели водного растворителя. Сетка ДПФ была установлена на GRID5. Критерий сходимости для оптимизации геометрии был установлен на VERYTIGHT. Был включен флаг RIJCOSX [4]. В расчетах не применялись ограничения по симметрии. Гессе не имели отрицательных частот.

1. F. Neese, *WIREs Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), e1327. DOI: 10.1002/wcms.1327
2. A. Hellweg, C. Hattig, S. Hofener, W. Klopper, Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn, *Theor. Chem. Acc.*, 117 (2007), pp. 587-597, 10.1007/s00214-007-0250-5
3. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3094. DOI: 10.1021/cr9904009
4. F. Neese, F. Wennmo, A. Hansen, U. Becker, Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange, *Chem. Phys.*, 356 (2009), pp. 98-109, 10.1016/j.chemphys.2008.10.036

5.4. Полученные результаты

Мы рассчитали оптимизированные геометрические структуры двух вероятных конформеров аниона TRI как в синглетном (рис. 1, а, b), так и в триплетном (рис. 1, с, d) состояниях. Конформеры отличаются друг от друга ориентацией уксусной группы. В первом случае (${}^1\text{TRI1}^-$ - первый синглетный анион TRI) группа ориентирована атомом водорода к одному из атомов хлора (длина связи H-Cl 2,66 Å). Во втором случае (анион ${}^1\text{TRI2}^-$) атом водорода близок к атому азота (длина связи H-N 2,52 Å). Вероятно, во втором случае образуется более прочная водородная связь, чем можно объяснить более низкое значение полной энергии конформера ${}^1\text{TRI2}^-$ по сравнению с конформером ${}^1\text{TRI1}^-$ (табл. 1, строки 2 и 1 соответственно). Оба конформера в триплетном состоянии имеют одинаковую энергию (таблица 1, строки 3 и 4).

Таблица S1. Расчетные характеристики конформеров TRI-анионов по методу Def2-TZVP/B2PLYP-D3. Мультиплетность - M; полная энергия - E₀, эВ; свободная энергия Гиббса - G₀, эВ; дипольный момент - D, дБ.

N	Конформер	M	E ₀ , eV	G ₀ , eV	D, дБ
1	¹ TRI1 ⁻	1	-52461.76	-52460.26	13.64
2	¹ TRI2 ⁻	1	-52461.97	-52460.45	16.27
3	³ TRI1 ⁻	3	-52458.80	-52457.40	11.70
4	³ TRI2 ⁻	3	-52458.82	-52457.42	17.10

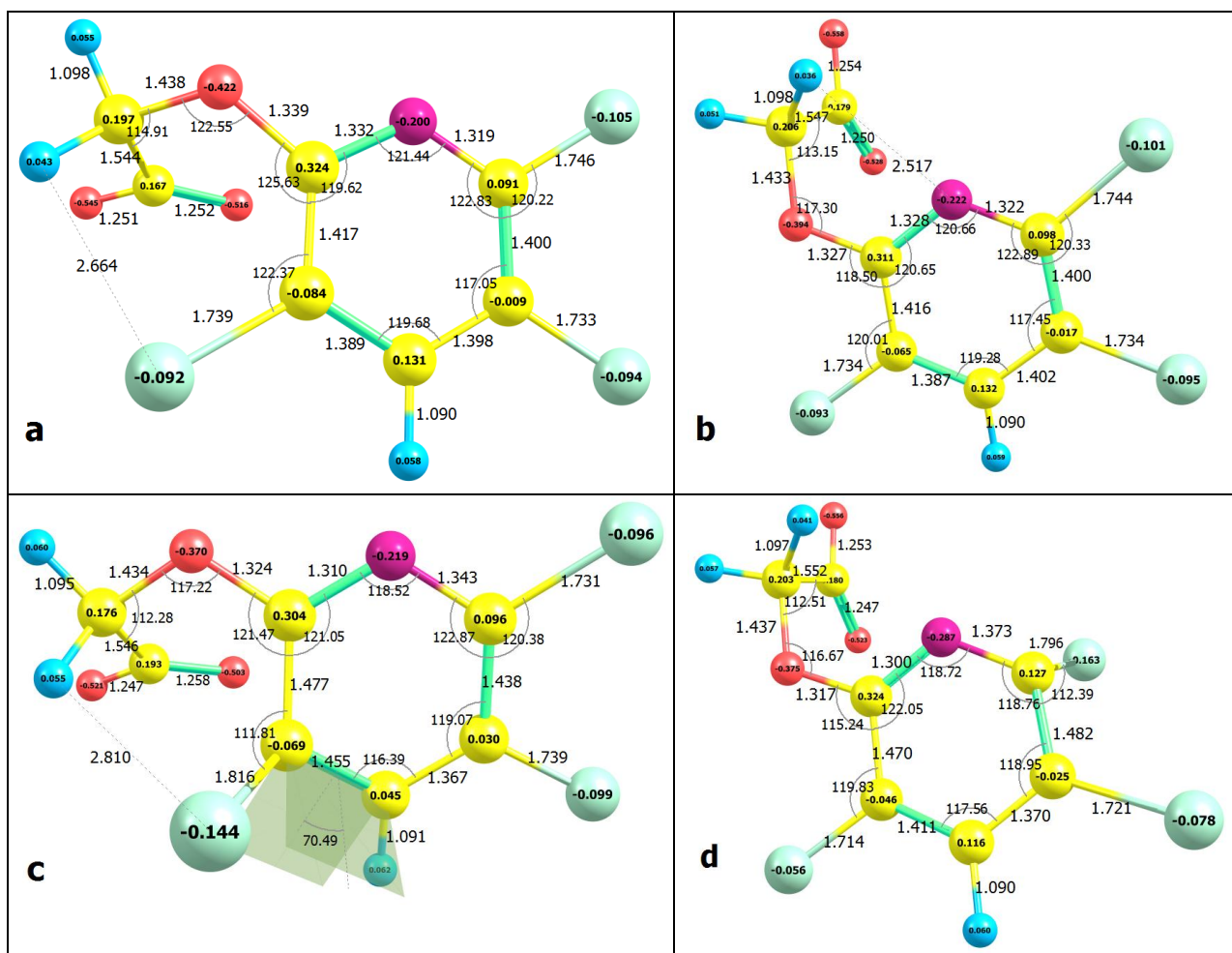


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение конформеров TRI-анионов (синглетные и триплетные состояния). а) ¹TRI1⁻, б) ¹TRI2⁻, в) ³TRI1⁻, д) ³TRI2⁻. Результаты расчетов Def2-TZVP/B2PLYP-D3. Цвета атомов: О (красный), С (желтый), Cl (зеленый), N (фиолетовый), Н (голубой).

Расчеты спектров поглощения в синглетных состояниях анионов TRI показывают хорошее соответствие между расчетными линиями и полосами поглощения в области 210–260 нм (рис. 2). Однако линии, соответствующие полосе поглощения с максимумом при 297 нм, сдвинуты на 20 нм в более коротковолновую область. Тем не менее, мы считаем, что метод B2PLYP удовлетворительно воспроизводит спектры поглощения исследуемых анионов.

Более того, в этом мы убедились, сравнив расчетные спектры поглощения анионов TRI в триплетных состояниях с результатами лазерного импульсного фотолиза. Рассчитанные линии поглощения охватывают всю наблюдаемую область от 320 до 400 нм (рис. 3). Рассчитанные значения

энергетических уровней для триплетных состояний показывают, что благодаря равенству энергий обоих конформеров ${}^3\text{TRI1}^-$ и ${}^3\text{TRI2}^-$ они находятся в равновесии и могут поглощать одновременно.

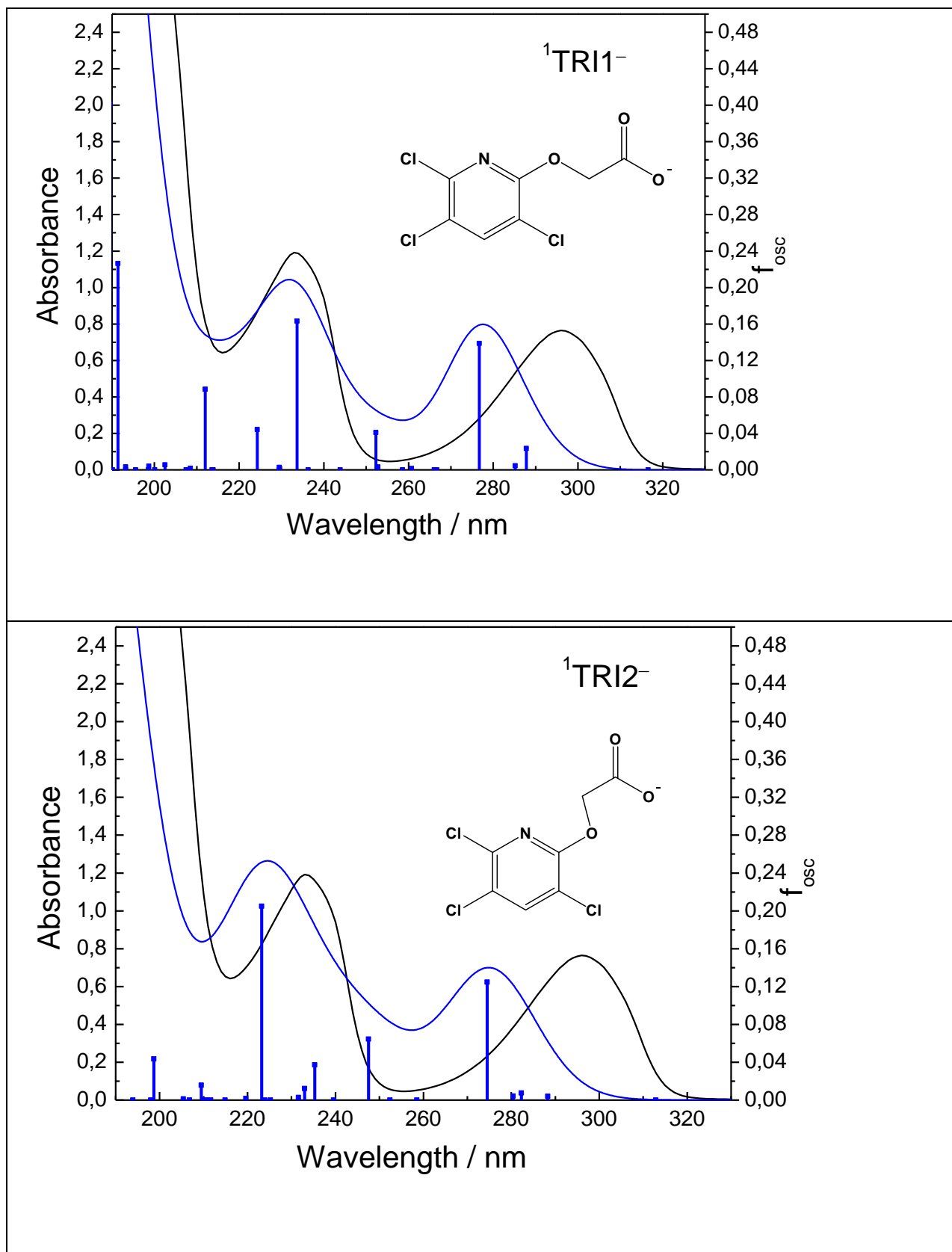


Рис. 2. Измеренный спектр поглощения TRI (черный), расчетные спектры поглощения конформеров TRI-аниона: ${}^1\text{TRI1}^-$ и ${}^1\text{TRI2}^-$ (синие вертикальные линии и его гауссова огибающая).

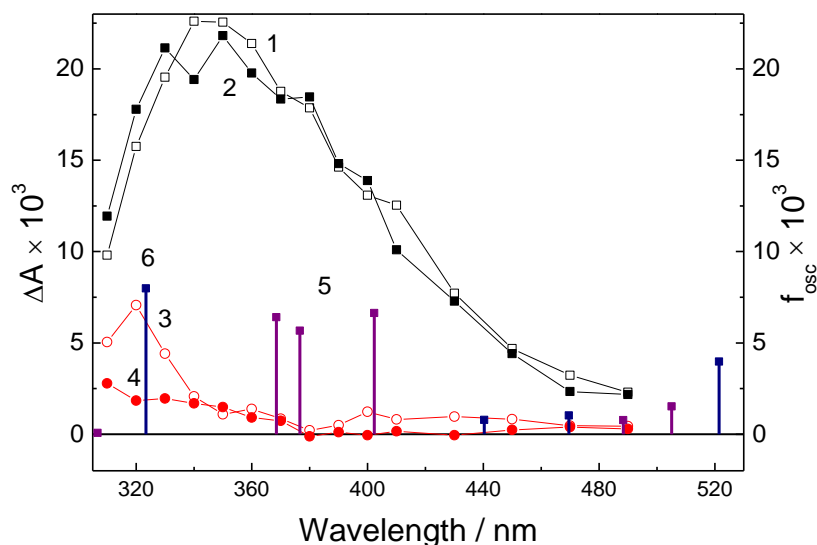


Рис. 3. Лазерный импульсный (266 нм, 2,8 мДж/импульс) фотолиз растворов TRI ($5,2 \times 10^{-4}$ моль дм^{-3}) при pH 6,8. Получены спектры короткоживущих (1,2) и долгоживущих (3,4) интермедиатов в насыщенных аргоном (1,3) и уравновешенных на воздухе (2,4) растворах соответственно. Вертикальные линии (5,6) - спектры поглощения триплетных конформеров анионов TRI, полученные с помощью квантово-химических расчетов.

Вывод. На основании данных стационарного поглощения, лазерного флэш-фотолиза и квантово-химических расчетов удалось показать, что в синглетном состоянии спектры поглощения хорошо аппроксимируются TD-DFT расчетами с использованием подхода Def2-TZVP/B2PLYP-D3. Также удалось показать важную роль триплетных анионов TRI в кинетике образования первичных фотопродуктов.

Первичные фотопродукты подвергаются вторичному фотолизу по механизму, сходному с исходным TRI, с образованием продуктов отщепления уксусной группы, последовательного замещения атомов хлора на гидроксильные группы и, наконец, окисления и раскрытия пиридинового кольца. Предварительно можно предположить, что образование высоко гидроксированных и хиноидных продуктов, более стойких к УФ-фотолизу, чем исходный TRI, приведет к повышению токсичности облученных растворов TRI, но доказательство такого предположения выходит за рамки настоящего исследования. Полученные результаты могут иметь важное значение для понимания судьбы пиридиновых гербицидов в процессах УФ-обеззараживания и в природных водах под действием солнечного света.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью данной работы. Оно позволило интерпретировать экспериментальные данные и выявить наиболее оптимальные методы для воспроизведения экспериментальных спектров синглетных TRI анионов, а также воспроизвести спектры поглощения триплетных TRI анионов. Позволило уточнить кинетику фотодеградации TRI. Использование многопроцессорных

суперкомпьютеров с точки зрения расчетов спектров поглощения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью и переходить к использованию более ресурсоемких современных методов расчета. Осуществление квантово-химических расчетов является важным вкладом ИВЦ НГУ в получение достоверных научных результатов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. I.P. Pozdnyakov, O.A. Snytnikova, V.V. Yanshole, R.G. Fedunov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, Direct UV photodegradation of herbicide triclopyr in aqueous solutions: A mechanistic study. Chemosphere, V.293, (2022), 133573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133573>