

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.145

DOI: 10.54503/0321-1339-2022.122.4-300

**Л. А. Манучарова, Р. А. Бахчаджян, Н. А. Вердян,
академик НАН РА Л. А. Тавадян**

Одностадийное получение дикофола

(Представлено 26/XI 2022)

Ключевые слова: *дихлордифенилтрихлорэтан, фотокатализ, гетерогенизированный диоксо-комплекс молибдена.*

Пестициды – стойкие органические загрязнители (СОЗ), которые по своему токсичному влиянию на окружающую среду занимают одно из первых мест [1]. Пришедшие в негодность, с истекшим сроком хранения и запрещенные к применению ядохимикаты, которые обладают высокой биологической активностью даже в малых дозах, представляют реальную угрозу для окружающей среды и здоровья человека и в соответствии со Стокгольмской конвенцией [2] должны быть обезврежены.

В настоящее время некондиционные и выведенные из оборота пестициды размещают на полигонах по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов, где их предварительно подвергают термической или физико-химической, а также биохимической нейтрализации. Однако эти способы не позволяют полностью достигать требуемых норм, следовательно, поиск новых, более эффективных, экологически безопасных и экономически оправданных методов обезвреживания токсикантов является актуальным.

С другой стороны, можно с помощью химических превращений переводить указанные соединения в менее вредные для окружающей среды, нужные для народного хозяйства продукты. Между тем существующие методы конверсии указанных соединений в соответствующие оксиды в основном являются сложными, многоступенчатыми процессами. В частности, единственный промышленный способ превращения известного ядохимиката ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан) в целевой продукт – дикофол является четырехстадийным процессом, включающим удаление HCl из ДДТ, хлорирование образовавшегося ДДЕ (1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилен) до соответствующего тетрамера (дихлорди-

фенилтетрахлорэтан), гидролиз тетрамера до дикофола с использованием пара-толуолсульфокислоты, выделение и очистку продукта [3].

Превращение ДДТ в полезный продукт путем прямого окисления затруднительно. Даже такой сильный окислитель, как оксид хрома, в ледяной уксусной кислоте не способен окислить ДДТ [4], он «довольно устойчив» к перманганату калия, персульфатам, гипохлориду и другим окислителям [5].

Среди современных разработок наиболее перспективными с экологической точки зрения считаются процессы деструктивного окисления ядохимикатов в жидкой фазе, где в качестве окисляющих агентов используют кислород [6-8], озон, пероксид водорода и др. Однако в случае ДДТ необходимо активирующее воздействие на реакцию систему.

Принимая во внимание вышеупомянутые проблемы, мы сосредоточили нашу работу не только на окислительной фотодеструкции, но и исследовании фотокаталитических возможностей, направленных на селективные превращения этих соединений кислородом в относительно безвредные и в то же время полезные для использования продукты.

Для поставленных целей был предложен новый селективный катализатор с применением диоксо-комплекса переходного металла, закрепленного на фоточувствительном материале. В частности, были исследованы фотокаталитические свойства полностью охарактеризованного комплекса диоксо-Мо(VI)-дихлор[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин], закрепленного ковалентными связями на нано- TiO_2 , в реакции окисления и окислительной деструкции ДДТ кислородом при УФ-облучении, в «мягких» условиях (рис. 1).

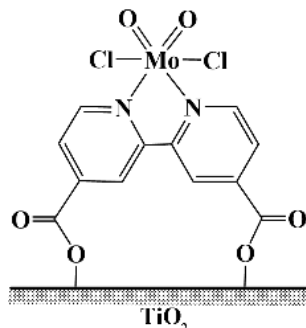
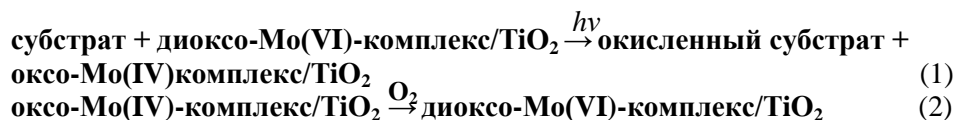


Рис. 1. Диоксо-Мо(VI)-дихлор[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин], закрепленный на нано- TiO_2 .

Методики эксперимента. Метод синтеза катализатора описан в [9]. Структуры катализатора и образцов последовательных стадий его синтеза охарактеризованы различными спектроскопическими методами (^{13}C CAP NMR, FTIR и др.). Количество комплекса на поверхности TiO_2 определяли методом термогравиметрического анализа. Эксперименты проводили в кварцевом реакторе, снабженном магнитной мешалкой, источником УФ-облу-

чения служила ртутная лампа ДРТ-230 ($\lambda=253.7$ нм). Экспериментальная установка описана в [10]. Идентификацию и анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии.

Результаты и обсуждение. Каталитическое действие диоксо-молибденового комплекса обусловлено редокс свойствами активных Мо-центров, в присутствии кислорода реализуются следующие превращения [8,11,12]:



Первая (1) из этих двух последовательных стадий представляет собой реакцию фотоокисления субстрата веществом-окислителем (в данном случае комплекс, содержащий ионы металла переменной валентности с оксо- или пероксо-атомами). Вторая стадия (2), экспериментально во времени отделенная от (1), представляет собой повторное в отсутствие фотооблучения «темновое» окисление (регенерацию) восстановленной формы комплекса, используемого в первичной реакции, с помощью молекулярного кислорода. Две вышеуказанные стадии (1) и (2) составляют один экспериментальный период. В случае окисления ДДТ кислородом в наших экспериментах первой стадией был гетерогенный фотохимический процесс между твердофазным диоксо-Мо(VI)-комплексом (окислитель) и субстратом (ДДТ) под воздействием УФ-облучения, в результате чего получались окисленный продукт (главным образом, дикофол) и восстановленная форма комплекса. Остановив первую стадию в определенный момент времени, восстановленная форма комплекса окисляется под действием молекулярного кислорода на стадии (2) (в данном случае вторая стадия происходит без УФ-облучения).

Разделение (1) и (2) стадий каждого экспериментального периода позволило не только контролировать процесс селективного окисления в циклическом режиме, но и выявить соответствие предлагаемого механизма реакции полученным экспериментальным данным.

Данные расходования ДДТ в пяти последовательных периодах (35 ч) показали, что при УФ-облучении в присутствии диоксо-Мо(VI)/TiO₂ катализатора конверсия ДДТ составляет 35%, а выход целевого гидроксильированного продукта – дикофола 21%. Для сравнения, в тех же условиях в присутствии «чистого» TiO₂ конверсия ДДТ значительно ниже, 13% с меньшим выходом дикофола. Основной продукт реакции – дикофол играет также роль промежуточного продукта для ряда других образующихся хлорированных, нехлорированных продуктов разложения. Другими продуктами окисления являются ДДЭ (9%) и 4,4'-дихлорбензофенон (3-4%). Следует отметить, что наряду с продуктами окисления в реакционной смеси обнаружены продукты восстановительного разложения, такие как

ДДД (1,1-дихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этан), ДДМ (бис(п-хлорфенил)метан), дифенилметан и другие, в общей сложности составлявшие 13-14%.

Обнаружено также сходство составов продуктов в реакции ферментативного окисления ДДТ с результатами нашей работы. Например, при биodeградации ДДТ грибом белой гнили *Phanerochaete chrysosporium* было выявлено образование продуктов окислительного (2,2-дихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этанола и 4,4'-дихлорбензофенона), а также восстановительного разложения (ДДД, ДДМ) [13].

Исследование детального механизма представленных выше фотокаталитических реакций имеет важное значение не только для синтетической химии, включая промышленные процессы, но и для понимания сущности ферментативных реакций, которые широко распространены в природе. Установлено, что Мо – известный агент трансфера атомов кислорода входит в состав некоторых ферментов и коферментов, участвующих во многих окислительно-восстановительных реакциях живых организмов [14]. Дефицит одного или нескольких Мо-ферментов был описан у людей с различной патофизиологией, начиная от нормальной жизни и заканчивая неонатальной смертью. Перспективы развития в этой области связаны с проектированием и синтезом новых комплексов с помощью стерически подходящих и специфических органических лигандов, закрепленных на твердой матрице.

Детально механизм процесса образования дикофола можно объяснить с точки зрения процесса переноса атомов кислорода с участием Мо(VI) — известного агента переноса кислорода. В каждом периоде при окислении ДДТ в дикофол, требующем один атом кислорода, наблюдается экспериментальное соотношение: $\Delta[\text{ДДТ}]/[\text{диоксо-Мо-комплекс}] \approx 2$. Эта величина свидетельствует о переносе двух атомов кислорода в фотокаталитическом цикле. Предлагаемый каталитический цикл из трех реакций изображен на схеме (рис. 2).

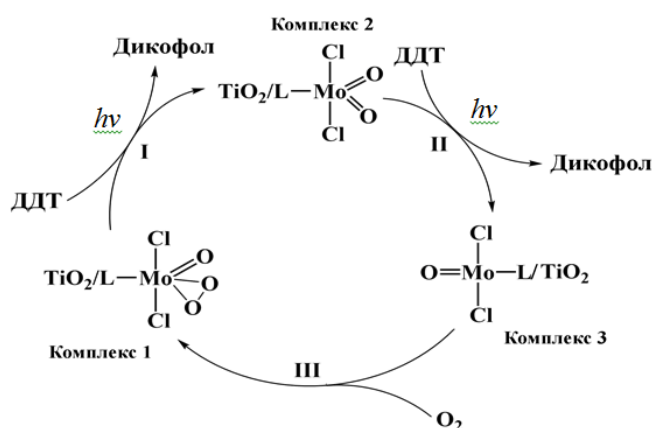


Рис. 2. Трехстадийный каталитический цикл окислительной конверсии ДДТ в дикофол.

В результате фотохимических реакций (I) и (II), протекающих в среде аргона, осуществляется последовательный перенос двух атомов кислорода на молекулы ДДТ вначале от Mo(VI)-оксо-пероксо-комплекса (1) по реакции (I) и далее от промежуточно образующегося в этой реакции Mo(VI)-диоксо-комплекса (2). В результате фотохимических реакций (I) и (II) образуются две молекулы дикофола и восстановленный оксо-Mo(IV) комплекс (3). В третьей, «темновой», реакции комплекс (3) окисляется молекулярным кислородом с воспроизведением Mo(VI)-оксо-пероксо-комплекса (3), тем самым завершая каталитический цикл. Каталитический цикл (I-II-III), в результате которого две молекулы ДДТ в реакции с молекулой кислорода образуют две молекулы дикофола, реализуется и в каждом из последующих, начиная со второго, экспериментальных периодах фотокаталитической реакции окисления ДДТ.

Таким образом, прямое фотокаталитическое окисление ДДТ молекулярным кислородом в присутствии гетерогенизированного диоксо-Mo(VI)-комплекса открывает привлекательную возможность для разработки альтернативного метода его селективного окисления в гидроксильированный продукт – дикофол в «мягких» условиях и соответствует критериям «зеленой» химии. Предложенный механизм фотоокисления ДДТ включает последовательный перенос пероксо- и оксо-атомов кислорода от Mo(VI) к субстрату в циклическом режиме. Аналогичный состав продуктов реакции между ферментативным окислительным разложением и результатами прямого окисления ДДТ синтезированным катализатором может быть полезен для объяснения механизмов реакций, протекающих в живых организмах.

Институт химической физики им. А. Н. Нальбандяна НАН РА
e-mail: loriettam@yandex.ru

**Л. А. Манучарова, Р. А. Бахчаджян, Н. А. Вердян,
академик НАН РА Л. А. Тавадян**

Одностадийное получение дикофола

Исследовано фотокаталитическое окисление дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) молекулярным кислородом при ультрафиолетовом облучении в присутствии гетерогенного диоксо-молибденового комплекса, закрепленного на наноксиде титана. Установлена каталитическая роль диоксо-Mo-комплекса в селективной активации углерод-водородной связи алкильной группы с образованием соответствующего гидроксильированного соединения – дикофола. В настоящее время это единственный способ одностадийного получения дикофола в «мягких» условиях, используемого в сельском хозяйстве для борьбы с клещом. Предложен механизм реакции, который также может быть полезен для объяснения механизмов ферментативных реакций, происходящих в живых организмах.

Լ. Ա. Մանուչարովա, Ռ. Ա. Բախչաջյան, Ն. Ա. Վերդյան,
ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս Լ. Ա. Թավադյան

Դիկոֆոլի մեկ փուլով ստացումը

Ուսումնասիրվել է դիքլորդիֆենիլտրիքլորէթանի (DDT) ֆոտոկատալիզային օքսիդացումը մոլեկուլային թթվածնով, հետերոգենացված ֆոտոկատալիզատորի՝ տիտանի նանո-երկօքսիդի վրա խարսխված դիօքսո-մոլիբդենային կոմպլեքսի ներկայությամբ, ուլտրամանուշակագույն ճառագայթմամբ: Բացահայտվել է դիօքսո-Mo-կոմպլեքսի կատալիտիկ դերը ալկիլային խմբի ածխածին-ջրածին կապի ընտրողական օքսիդացման մեջ՝ համապատասխան հիդրոքսիլացված միացության՝ դիկոֆոլի առաջացման համար: Ներկայումս դա «մեղմ» պայմաններում դիկոֆոլի ստացման միակ հնարավորությունն է: Առաջարկվել է ռեակցիայի հնարավոր մեխանիզմը, որը կարող է նաև օգտակար լինել՝ կենդանի օրգանիզմներում տեղի ունեցող համանման ֆերմենտային ռեակցիաների մեխանիզմները բացատրելու համար:

L. A. Manucharova, R. A. Bakhtchajian, N. A. Verdyan,
academician of NAS RA L. A. Tavadyan

One-Pot Production of Dicofol

The photocatalytic oxidation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dioxygen under UV irradiation was investigated in the presence of a heterogenized dioxo-molybdenum complex fixed on nano-titanium dioxide. It has been established the catalytic role of the dioxo-Mo complex in the selective activation of the carbon-hydrogen bond in alkyl group with the formation of the corresponding hydroxylated compound dicofol. Currently it is the only way to obtain dicofol, used in agriculture to control the tick, in mild conditions by one-step reaction. The mechanism of the reaction is proposed, which can also be useful for explaining the mechanisms of enzymatic reactions occurring in living organisms.

Литература

1. Website: www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc241.pdf.
2. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPS). Стокгольм. 2004.
3. Srikumar K. In: Chemical process technology and simulation. PHI Learning Prinate Limited. Dehli. 2013. P.352. P.127.
4. Lawless E. W., Ferguson T. L., Meiners A. F. In: Guidelines for the Disposal of Small Quantities of Unused Pesticides. Part A. Pesticides, Pesticides Chemistry, and Pesticide Disposal .1975. Section 7. Review of the chemistry of pesticide disposal. P. 53-134. DDT. P.104-105. Environmental Protection Agency, National Environmental Research Centre, Office of Research and Development. Cincinnati. Ohio. United States. P.1-335.

5. DDT Stocks, Collection, Transportation and Disposal: Environmental Impact Statement. Prepared by Louise Berger and Associates. History of DDT. 1981. P.19-91. US Department of Stocks of DDT. Battle Creek. Michigan. P. 85.
6. *Bakhtchadjian R. A., Tsarukyan S. V., Manucharova L. A. et al.* – Transition Metal Chemistry. 2011.V. 36. № 8. P. 897-900.
7. *Bakhtchadjian R. H., Tsarukyan S. V., Manucharova L. A. et al.* In: IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”. 2012. October 22- 25. St. Petersburg. Abstracts (CD, P-V-3). P. 70.
8. *Bakhtchadjian R. A., Tsarukyan S. V., Manucharova L. A. et al.* – Kinetics and Catalysis. 2013. *et al.* – V. 54. № 1. P. 34-39.
9. *Arzoumanian H., Castellanos N. J., Martinez F. O. et al.* – European Journal of Inorganic Chemistry. 2010. 11. P. 1633-1641.
10. *Бахчаджян Р. А., Царукян С. В., Манучарова Л. А. и др.* – Химический журнал Армении. 2011. Т. 64. № 1. С. 9-15.
11. *Martinez Q. H., Amaya Á. A., Paez-Mozo, E. A. et al.* – Catalysis Today. 2021. V. 375. P. 441-457.
12. *Martínez H. Q., Valezzi D. F., Di Mauro E. et al.* – Catalysis Today. 2022. V. 394-396. P. 50-61.
13. *Bumpust J. A.*, Aust S. D.* –Applied and environmental microbiology. September 1987. P. 2001-2008.
14. *Schwarz G., Belaidi A. A.* In: Interrelations between essential metal ions and human diseases. 2013. P. 415-450.