

## Хроматомасс-спектрометрическая идентификация продуктов электрохимических превращений крезоксим-метила в растворах

**\*Т.И. Пушкареева, С.С. Ермаков, И.Г. Зенкевич**

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 198504, С.-Петербург, Университетский просп., 26*

*\*Адреса для переписки: Пушкареева Татьяна Ивановна, E-mail: tatyana\_pushkareva93@mail.ru*

Поступила в редакцию 7 июня 2018 г., после исправления – 18 июля 2018 г.

Продукты электрохимических превращений органических соединений во многом аналогичны продуктам химических реакций с их участием. Информация о природе и механизмах образования таких продуктов важна для пестицидов, так как позволяет охарактеризовать механизмы их распада в почве, водных средах и растениях. В настоящей работе рассмотрена совокупность электрохимических процессов с участием такого пестицида класса стробилуринов как крезоксим-метил [метил (E)-2-метоксиимино-[2-(2-метилфеноксиметил)фенил]ацетат] в его растворе с концентрацией 100 мкг/мл в водно-органической среде [смесь водного раствора формиата аммония (рН = 7.4) и ацетонитрила (3 : 1 по объему)] и результаты хромато-масс-спектрометрической идентификации (ВЭЖХ-ЭР-МС-МС) образующихся продуктов. Установлено, что в смеси продуктов электролиза крезоксим-метила преобладают продукты гидролиза, в том числе, соответствующая карбоновая кислота и такие продукты деметилирования как оксими. Продукты окисления крезоксим-метила, например, соответствующая гидроксамовая кислота, обнаружены лишь в незначительных количествах. В то же время в смеси продуктов трансформации крезоксим-метила найдены продукты восстановления – амины, наиболее вероятно получающиеся из таких продуктов гидролиза крезоксим-метила как оксими. Из-за ограниченной информативности метода ВЭЖХ-ЭР-МС-МС при установлении структуры ранее не охарактеризованных аналитов, для идентификации продуктов электрохимических превращений крезоксим-метила был использован такой прием, как сравнение относительных интенсивностей пиков компонентов реакционных смесей при регистрации положительно и отрицательно заряженных ионов. В первом случае преобладают сигналы протонированных аминов, а во втором – соединений, содержащих ионизированные при рН = 7.4 карбоксильные группы.

**Ключевые слова:** пестициды, крезоксим-метил, электрохимические процессы, гидролиз, окисление и восстановление, идентификация продуктов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 3, pp. 245-252

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.009

## Chromatomass-spectrometric identification of electrochemical transformation products of kresoxim-methyl in solutions

**\*Tatiana I. Pushkareva, Sergey S. Ermakov, Igor G. Zenkevich,**

*St. Petersburg State University,  
Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Tatiana I. Pushkareva, E-mail: tatyana\_pushkareva93@mail.ru*

Submitted 07 June 2018, received in revised form 18 July 2018

The products of electrochemical transformations of organic compounds are similar in many aspects to the products of their chemical reactions. The information on the nature and the formation mechanisms of such products is important for pesticides because this allows characterizing the mechanisms of their decomposition in the soil, aquatic environments and plants. A set of electrochemical processes involving such pesticide of the strobilurin class as kresoxim-methyl [methyl (E)-2-methoxyimino-2-(2-(o-tolylloxymethyl)phenyl)acetate] in its solution in aqueous organic medium [mixture of an aqueous solution of ammonium formate

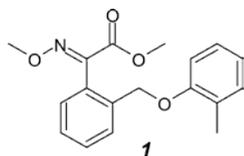
(pH 7.4) and acetonitrile (3: 1 v/v)] with the concentration of 100 µg/mL, and the results of chromatomass-spectrometric identification (HPLC-ESI-MS-MS) of the formed products were considered. It has been revealed that hydrolysis products predominate in the mixture of the kresoxim-methyl electrolysis products, including corresponding carboxylic acid and such demethylation products as oximes. Kresoxim-methyl oxidation products, such as the corresponding hydroxamic acid, have been detected in small amounts only. At the same time, the reduction products – amines, most likely formed from oximes, – have been identified. Keeping in mind the restricted information content of the HPLC-ESI-MS-MS method for establishing the structure of the previously uncharacterized analytes, the method of comparing the relative intensities of the peaks of reaction mixture constituents detected in the positive and negative ionization modes was used in identification of the products of electrochemical transformations. The signals of the protonated amines predominate in the first case, while in the second case the compounds containing carboxyl groups ionized at pH 7.4 are detected.

**Keywords:** Pesticides, kresoxim-methyl, electrochemical processes, hydrolysis, oxidation and reduction, identification of products.

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий в разных странах мира отмечается постоянное увеличение масштабов применения пестицидов в сельском хозяйстве. Однако, по современным оценкам [1] до 90 % используемых пестицидов, в зависимости от способа обработки сельскохозяйственных культур, а также от метеорологических условий, не достигают целевых вредителей. Особую опасность представляет загрязнение пестицидами почвы, воды и пищи [2, 3]. При попадании в окружающую среду пестициды претерпевают различные химические превращения. К ним относятся: гидролиз в водных средах, окисление кислородом воздуха и распад при воздействии растительных ферментов. В большинстве случаев такие процессы ускоряются под влиянием света. Многие пестициды быстро разрушаются в водной среде, поэтому их применение в сельском хозяйстве в борьбе с вредителями, болезнями и сорными растениями не влечет за собой отрицательных последствий. Основной критерий детоксикации пестицидов в почве – скорость и полнота их распада на нетоксичные компоненты. Однако некоторые пестициды могут подвергаться химическому или фотохимическому окислению, приводящему к образованию метаболитов, которые могут быть более токсичными, чем исходные вещества [4].

Крезоксим-метил [метил (*E*)-2-метоксиимино-[2-(2-метилфеноксиметил)фенил]ацетат, *M* = 313 а.е.м.] **1** – синтетический фунгицид класса стробилуринов



В аэробных условиях, в том числе в биологически активных почвах, крезоксим-метил быстро разрушается (ДТ<sub>90</sub> менее трёх дней). Допустимая суточная доза для человека – 0.1 мг/кг, ориентировочная допустимая концентрация в почве – 0.2 мг/кг, ПДК в воде – 0.01 мг/дм<sup>3</sup> [5]. На примере природного флавоноида кверцетина и 4-изопропилфенола ранее нами было подтверждено, что составы продуктов свободнорадикального окисления (растворенным в водных средах кислородом воздуха, иное название

– автоокисление) и электрохимических превращений во многом идентичны, что делает возможным как сравнение наборов таких продуктов [6, 7], так и электрохимическое моделирование процессов окисления. Крезоксим-метил, подобно кверцетину и 4-изопропилфенолу, содержит атом водорода в α-положении к бензольному кольцу, что объясняет возможность его окисления кислородом воздуха в водных растворах по свободно-радикальному механизму [8]. По этой причине представляется целесообразным рассмотреть электрохимическое окисление крезоксим-метила в качестве модели его свободнорадикального окисления кислородом воздуха в водных растворах.

В литературе электрохимические процессы с участием **1** описаны недостаточно подробно. В частности, отсутствуют данные об идентификации продуктов превращений **1** методом ВЭЖХ-МС. Настоящая работа посвящена хроматомасс-спектрометрической идентификации продуктов электрохимической трансформации крезоксим-метила в водных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Электрохимические свойства крезоксим-метила.** Электрохимическое окисление и восстановление крезоксим-метила в растворе с концентрацией 100 мкг/мл проводили в смеси водного раствора формиата аммония (10 мМ, pH 7.4) и ацетонитрила (3 : 1 по объему), использовали потенциостат ROXY (Antec, Нидерланды) с трехэлектродной электрохимической ячейкой, объемом 0.7 мл, со слоем электролита 50 мкм. Проточная электрохимическая ячейка включает допированный бором алмазный электрод Magic Diamond в качестве рабочего, электрод HyREF в качестве электрода сравнения и платиновый электрод в качестве вспомогательного. Электролиз проводили при 37 °С и скорости потока раствора **1** через электрохимическую ячейку 5 мл/мин. Для выявления всех возможных продуктов трансформации крезоксим-метила, электролиз проводили при различных потенциалах в диапазоне от 1 до 3 В с шагом 0.2 В. Для электрохимического восстановления устанавливали потенциал -2.8 В. Полученные в результате электролиза растворы собирали в пробирки типа

Эппендорф для последующего хромато-масс-спектрометрического анализа. Для вольтамперометрических измерений использовали вольтамперометрический анализатор 797 VA Computrace, Metrohm, Швейцария, с трехэлектродной электрохимической ячейкой объемом 10 мл. Электрохимическая ячейка включает электроды: рабочий – стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый и хлорсеребряный электрод сравнения. Данные полученные на вольтамперометрическом анализаторе не включены в статью, так как в диапазоне потенциалов работы стеклоуглеродного электрода никаких электрохимических превращений этого вещества не происходило.

**Синтез оксима ацетофенона.** Реакцию проводили по аналогии с рекомендациями по синтезу оксима бензофенона [9]. К смеси 1.5 мл этанола и 1.5 мл воды добавили 200 мкл ацетофенона, 100 мг гидрохлорида гидроксилamina и 80 мг гидроксида натрия, после чего смесь нагревали на водяной бане при температуре 50 °С в течение часа [9]. Для проведения хромато-масс-спектрометрического анализа полученную реакционную смесь разбавили в 1000 раз смесью 50 % ацетонитрила и 50 % воды с добавкой 0.1 % муравьиной кислоты.

**Условия хроматографического анализа.** Хроматографический анализ проводили на хрома-

тографе Agilent 1290 Infinity с масс-спектрометрическим детектором. Колонка: Acquity UPLC HSS T3 2.1×10 мм с диаметром частиц сорбента 1.8 мкм, с предколонкой, заполненной таким же сорбентом. Использовали режим градиентного элюирования подвижными фазами А (вода : ацетонитрил : муравьиная кислота = 99 : 1 : 0.1 по объему) и Б (вода : ацетонитрил : муравьиная кислота = 10 : 90 : 0.1 по объему). Содержание фазы Б в элюенте линейно увеличивали с 5 % до 90 % за 20 минут, выдерживали постоянным в течение 2 минут, затем уменьшали до 5 % за 30 с и кондиционировали колонку в течение еще 3 минут. Скорость потока фазы 0.3 мл/мин. Объем дозируемых проб 5 мкл. Температура термостата колонки 30 °С.

**Условия масс-спектрометрического детектирования.** Масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации крезоксим-метила проводили на масс-спектрометре с ионной ловушкой Bruker amaZON ETD (Германия) с ионизацией электрораспылением, в режимах детектирования положительных и отрицательных ионов. Напряжение на капилляре 4.5 кВ. Газ-осушитель - азот, температура 250 °С, поток 9 л/мин. Диапазон сканируемых масс 70–1000 а.е.м. Масс-спектрометрический анализ проводили в режиме AutoMS/MS.

**Таблица**

Аналитические параметры продуктов трансформации крезоксим-метила в условиях электрохимического окисления

**Table**

Analytical parameters of the products of kresoxim-methyl transformation at the conditions of electrochemical oxidation

$t_R$ , мин	RI	Главные сигналы в спектре MC(+) $m/z$	Главные сигналы в спектре MC(-) $m/z$	$M$ , а.е.м.	Предполагаемая структура	$\lg P$
7.3	763	118, 178, 223, 282, <b>300*</b> , 314		299	<b>2</b> <b>3</b>	3.87 <sup>a</sup> 3.76 ± 0.59 <sup>b</sup> 3.87 <sup>a</sup> 3.76 ± 0.59 <sup>b</sup>
7.7	768	118, 164, 209, <b>272</b>	107, 162, 270, <b>541</b> , 563	271	<b>7</b>	2.59 <sup>a</sup> 3.19 ± 0.39 <sup>b</sup>
8.4	781	105, 133, 150, 195, 223, <b>258</b>		257	<b>4</b>	4.1 <sup>a</sup> 3.56 ± 0.55 <sup>b</sup>
9.1	800	118, 178, 209, <b>286</b> , 571(димер образуется в источнике)	284, 379, 515, <b>650</b>	285	<b>9</b>	2.86 <sup>a</sup> 3.38 ± 0.38 <sup>b</sup>
11.7	900	116, 132, 206, 312, <b>371</b> 187, 303, 322, 334, <b>393</b>			Не идентифицирован	
12.2	923		107, 113, 161, 197, <b>269</b>	270	<b>6</b>	3.22 <sup>a</sup> 2.72 ± 0.58 <sup>b</sup>
13.2	974	198, 229, 262, 278, 292, 322, 338, 350, <b>368</b> 315, 245, 278, 308, 336, 366, 384			Не идентифицирован	
16.0	1131	<b>286</b> , 475		285	<b>5</b>	3.61 <sup>a</sup> 3.16 ± 0.51 <sup>b</sup>
16.7	1174	116, 132, 206, 222, 238, 250, <b>267</b> , 282, 314[M+H], 336		313	<b>1</b>	4.13 <sup>a</sup> 4.34 ± 0.58 <sup>b</sup>

Примечания: \* — жирным шрифтом выделены массовые числа ионов, пики которых имеют наибольшие интенсивности в масс-спектрах компонентов; <sup>a</sup> - коэффициенты гидрофобности, вычисленные в программе ChemDraw 12.0; <sup>b</sup> - коэффициенты гидрофобности, вычисленные в программе ACD/ChemSketch.

При таком методе детектирования образующиеся ионы фрагментируют в результате столкновений с атомами гелия (энергия соударений 1 В). Для определения точных молекулярных масс отдельных компонентов смеси использовали масс-спектрометр LTQ Orbitrap Velos с электрораспылительной ионизацией. Напряжение на капилляре 3.5 кВ, газ-осушитель – азот, температура 300 °С. Детектирование положительно заряженных ионов проводили в режиме сканирования по полному ионному току (режим SCAN) в диапазоне  $m/z$  от 50 до 500 в течение всего анализа. Главные сигналы масс-спектров приведены в таблице.

Для вычисления индексов удерживания продуктов окисления крезоксим-метила были определены времена удерживания реперных компонентов: ацетофенона ( $t_R = 9.1$  минут), пропиофенона (11.7 минут), бутирофенона (13.7 минут). Мертвое время установлено по водному раствору тиомочевин  $t_0 = 1.1 \pm 0.1$  мин. Вычисление индексов удерживания проводили в программе Microsoft Office Excel 2007.

Значения факторов гидрофобности ( $\lg P$ ) для оценки порядка элюирования компонентов вычисляли с использованием программного обеспечения ACD/ChemSketch и ChemDraw 12.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы продуктов электролиза раствора крезоксим-метила, по-

лученные в режимах детектирования положительных и отрицательных ионов.

Продукты электролиза крезоксим-метила и важнейшие аналитические параметры для их ВЭЖХ-МС идентификации перечислены в таблице в порядке увеличения их времён удерживания; для всех компонентов указаны индексы удерживания (RI), массовые числа ионов  $[M + H]^+$  и  $[M - H]^-$ , предполагаемые наиболее вероятные структуры продуктов, а также коэффициенты гидрофобности, вычисленные с использованием ПО ChemDraw и ACD. Массовые числа ионов, пики которых имеют наибольшие интенсивности в масс-спектрах компонентов, выделены жирным шрифтом. Кроме того, в этой таблице приведены используемые далее в тексте номера продуктов превращения 1. Было отмечено появление пиков димерных ионов  $[2M - H]^-$  (где  $M$  – масса аналита) в масс-спектрах мономерных продуктов, образование которых происходило в масс-спектрометре в процессе электрораспылительной ионизации. Оптимизация условий масс-спектрометрического детектирования позволила снизить интенсивность пиков ионов  $[2M - H]^-$  в масс-спектрах, что во многих случаях упрощает выявление пиков ионов  $[M - 1]^-$  мономерных продуктов. Основную роль сыграло изменение напряжения на выходном капилляре с  $-140$  В до  $-240$  В.

Для проведения электрохимического окисления в качестве рабочего электрода выбрали допированный бором алмазный электрод. Его аналитические характеристики весьма привлекательны:

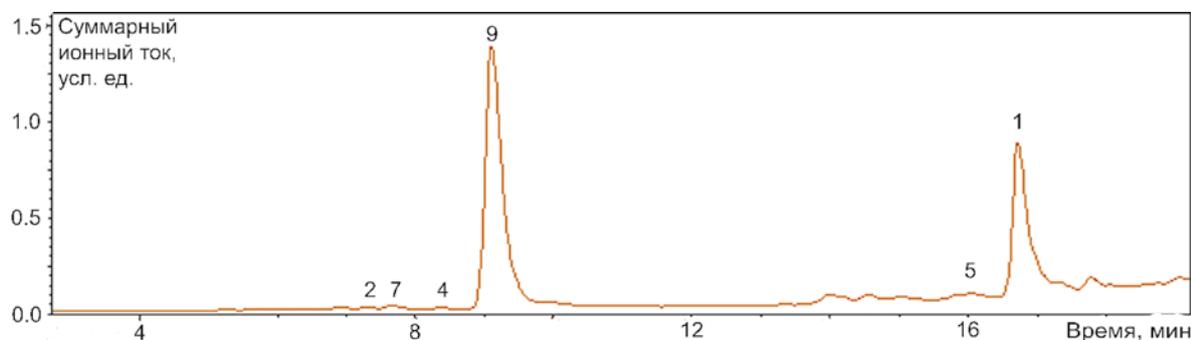


Рис. 1. Хроматограмма продуктов электролиза крезоксим-метила в режиме детектирования положительных ионов  
Fig. 1. Positive ionization chromatogram of the products of kresoxim-methyl electrolysis

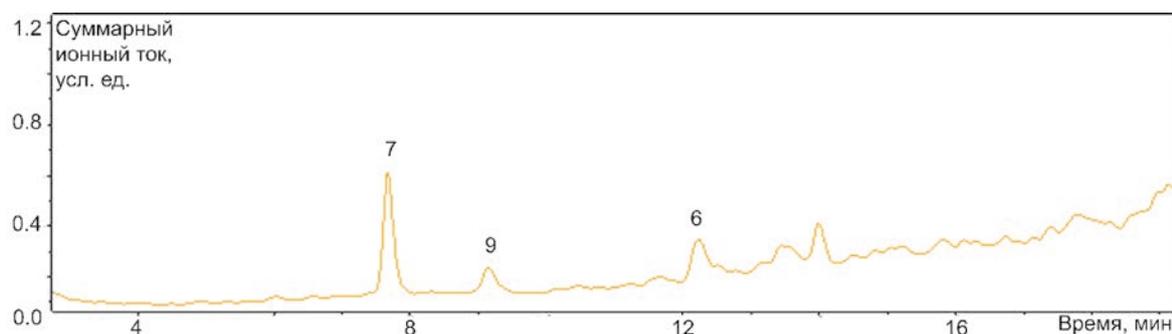
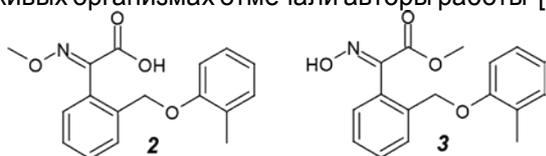


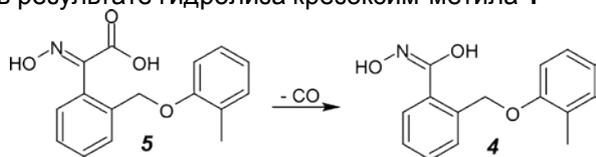
Рис. 2. Хроматограмма продуктов электролиза крезоксим-метила в режиме детектирования отрицательных ионов  
Fig. 2. Negative ionization chromatogram of the products of kresoxim-methyl electrolysis

высокая электрохимическая стабильность, низкий фоновый ток, стабильный отклик и низкая чувствительность к кислороду. Этот электрод может быть использован в широком диапазоне потенциалов, что необходимо для окисления многих пестицидов. Например, окисление, сходного по структуре с крезоксим-метилом трифлорксистробина регистрируется при значении потенциала 1744 мВ относительно хлорсеребряного электрода. Окисление трифлорксистробина в водной среде на поверхности BDD электрода - это двухстадийный необратимый процесс, каждая из стадий которого представляет собой двухэлектронную полуреакцию [8]. Поэтому именно этот электрод выбран нами в качестве рабочего для установления состава продуктов окисления крезоксим-метила.

**Гидролиз.** В структуре крезоксим-метила как сложного эфира содержится метоксикарбонильная группа. Известно [10, 11], что деградация крезоксим-метила в почве включает достаточно быстрое образование продукта его гидролиза – соответствующей карбоновой кислоты **2**, причем продукт гидролиза оказался более токсичным, чем исходный пестицид **1**. В смеси продуктов электрохимического окисления крезоксим-метила ( $M = 313$  а.е.м.) в водно-органической среде нами был обнаружен продукт его деметилирования ( $t_R = 7.3$  мин,  $[M + H]^+ = 300$  а.е.м.). С учетом литературных данных это соединение можно идентифицировать как карбоновую кислоту **2**, либо как оксим **3**, образование которого в живых организмах отмечали авторы работы [12]:



**Окисление.** Компоненту со временем удерживания 8.4 мин может быть приписана структура гидроксамовой кислоты **4**. Такое соединение может получаться в результате декарбонилирования продукта бис-деметилирования **5**, образующегося в результате гидролиза крезоксим-метила **1**

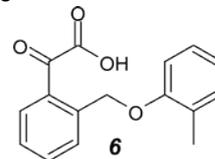


Следы продукта **5** обнаруживаются на хроматограмме в виде малоинтенсивного пика со временем удерживания 16.0 минут. Формально гидроксамовая кислота **4** является единственным зарегистрированным продуктом электрохимического окисления крезоксим-метила.

В статье [12] описаны возможные продукты метаболизма крезоксим-метила в живых организмах. Почти все из них являются продуктами гидролиза крезоксим-метила и только некоторые из них могут быть отнесены к продуктам его окисления. С учетом этих данных можно заключить, что гидролиз крезоксим-метила протекает быстрее, чем процес-

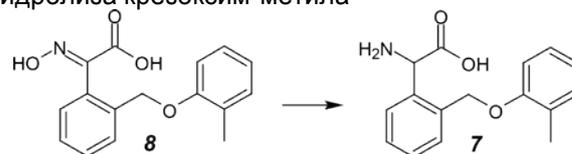
сы его окисления, что осложняет их характеристику и электрохимическое моделирование.

Кетон **6** со временем удерживания 12.2 минуты и молекулярной массой 270 образуется, скорее всего, в результате еще более глубокого гидролиза соединения **5**



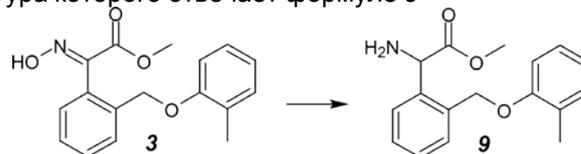
По литературным данным образование кетонизированных оксимов возможно в достаточно мягких условиях [13, 14].

**Восстановление.** В смеси продуктов окисления был обнаружен пик соединения со временем удерживания 7.7 минуты и молекулярной массой 271. Молекулярная формула этого компонента была установлена по данным масс-спектрометрии высокого разрешения. Относительное отклонение измеренной массы иона  $[M + H]^+$  этого соединения от расчетной массы иона  $[M + H]^+$  с брутто формулой  $C_{16}H_{18}NO_3$  составляет 1 ppm, следовательно, ему можно приписать молекулярную формулу  $C_{16}H_{17}NO_3$ . Наиболее вероятной структурой этого компонента представляется структура амина **7**. Такой амин мог образоваться в результате восстановления соответствующего оксима **8** – продукта гидролиза крезоксим-метила



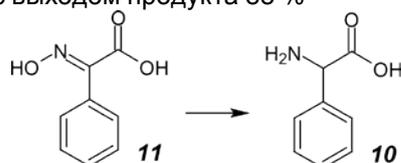
Важно заметить, что относительная интенсивность хроматографического пика такого амина в режиме детектирования отрицательных ионов больше, чем в режиме детектирования положительных ионов. Это подтверждает наличие в молекуле карбоксильной группы, способной к образованию ионов  $RCO_2^-$  при pH элюента 7.4.

В реакционной смеси обнаружен еще один возможный продукт восстановления оксима **3** со временем удерживания 9.1 минуты и молекулярной массой 285 а.е.м., наиболее вероятная структура которого отвечает формуле **9**



В отличие от компонента **8**, пик соединения **9** интенсивен при детектировании положительно заряженных ионов и отсутствует при проведении анализа в режиме детектирования отрицательных ионов. Это обусловлено тем, что в структуре соединения нет способных к диссоциации карбоксильных групп, но возможно протонирование аминогрупп. Брутто формула соединения **9** была установлена по данным масс-спектрометрии высокого разреше-

ния. Относительное отклонение измеренной массы иона  $[M + H]^+$  этого соединения от расчетной массы иона  $[M + H]^+$  с брутто формулой  $C_{17}H_{20}NO_3$  составляет 1 ppm, следовательно, для компонента с временем удерживания 9.1 минуты можно принять формулу  $C_{17}H_{19}NO_3$ . При проведении электрохимического восстановления раствора крезоксим-метила при потенциале  $-2,8$  В, были также получены соединения **7** и **9**, что является подтверждением того, что это продукты восстановления, а не окисления. Процессы восстановления оксимов с образованием аминов известны, их широко используют для препаративного получения аминов из оксимов. Авторы статьи [15] сообщают о синтезе амина **10** из оксима **11** в щелочной среде при комнатной температуре с выходом продукта 88 %



В качестве восстановителя использовали  $NaBH_4$ , катализатора – аморфный оксид никеля.

Авторы статьи [16] сообщают о получении  $\alpha$ -аминокислот восстановлением соответствующих  $\alpha$ -оксиминокарбоновых кислот. Восстановление оксимов происходит в мягких условиях, при комнатной температуре в умеренно щелочной среде. Электрохимическое восстановление оксимов до аминов лежит в основе электрохимического метода их определения. Авторы отмечают сильную зависимость параметров этого процесса от pH среды; при увеличении pH катодный пик восстановления оксима смещается в область отрицательных потенциалов [17].

Небезынтересно заметить, что в литературе упомянута возможность восстановления органических соединений в процессе ионизации электрораспылением [18-20]. Этот эффект был выявлен при проведении масс-спектрометрического анализа именно в режиме детектирования отрицательных ионов. В то же время авторы статьи [21] считают подобные предположения дискуссионными. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть возможность восстановления оксимов в условиях электрораспылительной ионизации, нами был синтезирован оксим ацетофенона и проведен его хроматомасс-спектрометрический анализ. В результате было подтверждено, что восстановление этого оксима в выбранных нами условиях электрораспыления не наблюдается, следовательно, восстановление оксимов происходит исключительно в электрохимической ячейке. Авторы статьи [22] говорят о необходимости предусматривать возможность протекания процессов восстановления/окисления на индикаторном электроде. Кроме того, известно генерирование продуктов в больших объемах одновременно на аноде и на катоде (парный электро-

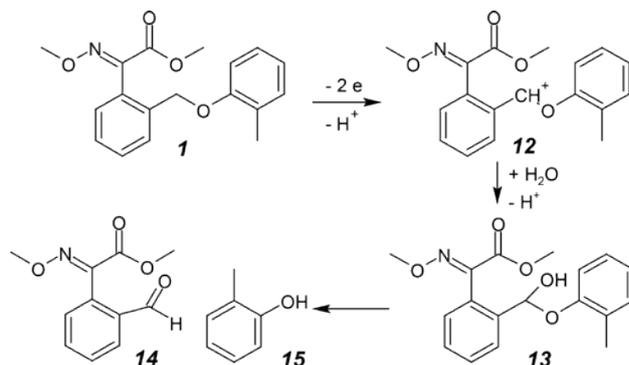


Рис. 3. Гипотетическая схема электрохимического окисления крезоксим-метила [25]

Fig. 3. Hypothetical scheme for electrochemical oxidation of kresoxim-methyl [25]

синтез), что считается перспективным направлением в электрохимическом синтезе [23, 24].

При характеристике окисления-восстановления крезоксим-метила методом циклической вольтамперометрии, на анодной ветви вольтамперограммы были зарегистрированы пики с максимумами  $+1420$  мВ и  $+1700$  мВ относительно хлорсеребряного электрода [25]. Процесс окисления крезоксим-метила является двухэлектронным и имеет необратимый характер [25]. Авторы этой работы высказывают предположения о возможном механизме электрохимического окисления крезоксим-метила. Они предполагают, что первоначально происходит образование карбокатиона **12**. Далее (при проведении процесса в водной среде) в результате нуклеофильной атаки молекулы воды возможно образование полуацетала **13**, расщепление которого приводит к соединениям **14** и **15**. Дальнейший распад соединения **14** должен приводить к соединениям **15** и **16**, однако такие продукты окисления **1** в нашем случае не обнаружены (Рис. 3).

## ВЫВОДЫ

Среди продуктов электрохимических превращений крезоксим-метила преобладают продукты его гидролиза и восстановления. Продукты окисления присутствуют лишь в незначительных количествах. На основании этого можно сделать вывод, что электрохимическое моделирование окисления экотоксикантов, относительно устойчивых к окислению, но легко подвергающихся гидролизу может сопровождаться неопределенностями, обусловленными, в том числе, восстановлением продуктов гидролиза.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность руководству ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России за возможность использования аналитического оборудования для выполнения данной работы и химику-аналитику ФГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений» к.х.н. О.К. Остроуховой

за предоставление образца крезоксим-метила. Для проведения некоторых электрохимических экспериментов использовано оборудование Ресурсного образовательного центра «Химия» Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the authorities of Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology, and Human Ecology, Russia for using the analytical equipment for the fulfillment of this work and personally to, Olga K. Ostroukhova, PhD. (All-Russian Research Institute of Plant Protection) for providing the sample of kresoxim-methyl. Some electrochemical experiments were conducted using the equipment of "Chemistry" Resource Center of Institute for Chemistry of St. Petersburg State University. The authors are grateful to the staff of the Center for assistance.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gil Y., Sinfort C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. P. 5183-5193.
2. Akiyama Y., Yoshioka N., Tsuji M. Studies on pesticide degradation products in pesticide residue analysis // *J. Food Hyg. Soc. JPN.* 1998. V. 39. P. 303-309.
3. Andreu V., Pico Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods // *Trends Analyt. Chem.* 2004. V. 23. P. 772-789.
4. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere / M.A.I. Rashidi [et al.] // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45. P. 5997-6003.
5. Крезоксим-метил. [http://www.pesticity.ru/active\\_substance/kresoxim\\_methyl](http://www.pesticity.ru/active_substance/kresoxim_methyl) (дата обращения: май 2018 г.).
6. Зенкевич И.Г., Пушкарева Т.И. Систематизация результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72, № 10. С. 890-903.
7. Зенкевич И.Г., Пушкарева Т.И. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация необычных продуктов окисления 4-изопропилфенола в водных растворах // *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88, вып. 1. Стр. 9-17.
8. Electrooxidation of trifloxystrobin at the boron-doped diamond electrode: electrochemical mechanism, quantitative determination and degradation studies / J.M.S. Almeida [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2016. V. 96, № 10. P. 959-977.
9. Preparation of benzophenone oxime. <http://www.prepchem.com/synthesis-of-benzophenone-oxime/> (дата обращения: май 2018 г.).
10. Degradation of kresoxim-methyl in water: impact of varying pH, temperature, light and atmospheric CO<sub>2</sub> level / A. Khandelwal [et al.] // *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 2016. V. 96. № 1. P. 130-136.
11. Degradation of kresoxim-methyl in soil: impact of varying moisture, organic matter, soil sterilization, soil type, light and atmospheric CO<sub>2</sub> level / A. Khandelwal [et al.] // *Chemosphere.* 2014. V. 111. № 1. P. 209-217.
12. Herman J.L., Kresoxim-methyl // Joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide in food and the environ-

ment and WHO core assessment group on pesticide residues // Report. Rome, 1998. P. 147-160.

13. Deoximation of oximes with 2-iodylbenzoic acid in water in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin / N.S. Krishnaveni [et al.] // *Synthesis.* 2013. V. 40, № 13. P. 1968-1970.
14. A green chemistry method for the regeneration of carbonyl compounds from oximes by using cupric chloride dihydrate as a recoverable promoter for hydrolysis / N. Quan [et al.] // *Synlett.* 2011. V. 20, № 7. P. 1028-1032.
15. Enhanced reduction of C–N multiple bonds using sodium borohydride and an amorphous nickel catalyst / S. Liu [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* 2012. V. 663, № 30. P. 663-670.
16. Asymmetric synthesis of amino acids by Cr(II) complexes of natural amino acids / K. Micskei [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 682, № 4. P. 143-148.
17. Topcu S. Electrochemical and theoretical studies of some aromatic oxime derivatives carrying –C=O and –NH–R groups in the  $\alpha$ -position // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163, № 9. P. 122-126.
18. Electrospray ionization mass spectrometry of stable nitroxide free radicals and two isoindoline nitroxide dimers / C.D. Smith [et al.] // *J. Mass Spectrom.* 2000. V. 35, № 10. P. 607-611.
19. Unusual behaviour of some isochromene and benzofuran derivatives during electrospray ionization / T. Karancsi [et al.] // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1997. V. 20, № 11. P. 81-84.
20. Charbonnier F., Berthelot L., Rolando C. Differentiating between capillary and counter electrode processes during electrospray ionization by opening the short circuit at the collector // *Anal. Chem.* 1999. V. 71, № 3. P. 1585-1591.
21. Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry / J.F. Mora [et al.] // *J. Mass Spectrom.* 2000. V. 35, № 5. P. 939-952.
22. Green R.A., Brown R.C.D., Pletcher D. Understanding the performance of a microfluidic electrolysis cell for routine organic electrosynthesis // *J. Flow. Chem.* 2015. V. 5, № 1. P. 31-36.
23. Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic syntheses / E. Steckhan [et al.] // *Chemosphere.* 2001. V. 43. P. 63-73.
24. Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactor electrosyntheses / C.A. Paddon [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* 2006. V. 41, № 61, P. 617-634.
25. Determination of the fungicide kresoxim-methyl in grape juices using square-wave voltammetry and a boron-doped diamond electrode / R.M. Dornellas [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* 2013. V. 708, № 1. P. 46-53.

## REFERENCES

1. Gil Y., Sinfort C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmos. Environ.* 2005, vol. 39, pp. 5183-5193.
2. Akiyama Y., Yoshioka N., Tsuji M. Studies on pesticide degradation products in pesticide residue analysis. *J. Food Hyg. Soc. JPN.* 1998, vol. 39, pp. 303-309.
3. Andreu VOL., Pico Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends Analyt Chem.* 2004, vol. 23, pp. 772-789. DOI: 10.1016/j.trac.2004.07.008.
4. Rashidi M.A.I., Mouden O.El., Chakir A., Roth E., Salghi R. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 2011, vol. 45, pp. 5997-6003. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.062.

5. Kresoxim-methyl. Available at: [http://www.pesticidy.ru/active\\_substance/kresoxim\\_methyl](http://www.pesticidy.ru/active_substance/kresoxim_methyl) (Accessed: May 2018).
6. Zenkevich I.G., Pushkareva T.I. Systematization of the results of the chromatography-mass spectrometry identification of the products of quercetin oxidation by atmospheric oxygen in aqueous solutions. *J. Analyt. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 10, pp. 890-903. DOI: 10.1134/S1061934817080147.
7. Zenkevich I.G., Pushkareva T.I. Chromato-mass spectrometric identification of unusual products of 4-isopropylphenol oxidation in aqueous solutions. *Rus. J. General Chem.*, 2018, vol. 88, no. 1, pp. 9-17. DOI: 10.1134/S1070363218010024.
8. Almeida J.M.S., Toloza C.A.T., Dornellas R.M., Silva A.R., Aucélio R.Q. Electrooxidation of trifloxystrobin at the boron-doped diamond electrode: electrochemical mechanism, quantitative determination and degradation studies *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2016, vol. 96, no. 10, pp. 959-977. DOI: 10.1080/03067319.2016.1220005.
9. Preparation of benzophenone oxime. Available at: <http://www.prepchem.com/synthesis-of-benzophenone-oxime/> (Accessed: May 2018).
10. Khandelwal A., Gupta S., Gajbhiye V.T., Varghese E. Degradation of kresoxim-methyl in water: impact of varying pH, temperature, light and atmospheric CO<sub>2</sub> level. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 2016, vol. 96, no. 1, pp. 130-136. DOI: 10.1007/s00128-015-1627-0.
11. Khandelwal A., Gupta S., Gajbhiye V.T., Varghese E. Degradation of kresoxim-methyl in soil: impact of varying moisture, organic matter, soil sterilization, soil type, light and atmospheric CO<sub>2</sub> level. *Chemosphere*, 2014, vol. 111, no. 1, pp. 209-217. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.044.
12. Herman J.L., Kresoxim-methyl. Joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide in food and the environment and WHO core assessment group on pesticide residues. *Report. Rome*, 1998, P. 147-160.
13. Krishnaveni N.S., Surendra K., Nageswar Y.V.D., Rao K.R. Deoimination of oximes with 2-iodylbenzoic acid in water in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. *Synthesis*, 2013, vol. 40, no. 13, pp. 1968-1970. DOI: 10.1055/s-2003-41448.
14. Quan N., Shi X., Nie L., Dong J., Zhu R. A green chemistry method for the regeneration of carbonyl compounds from oximes by using cupric chloride dihydrate as a recoverable promoter for hydrolysis. *Synlett*, 2011, vol. 20, no. 7, pp. 1028-1032. DOI: 10.1055/s-0030-1259730.
15. Liu S., Yang Y., Zhen X., Li J., He H., Feng J. Whiting A., Enhanced reduction of C–N multiple bonds using sodium borohydride and an amorphous nickel catalyst. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, vol. 663, no. 30, pp. 663-670. DOI: 10.1039/c1ob06471a.
16. Micskei K., Holczknecht O., Hajdu C., Patonay T., Marchis V., Meo M., Zucchi C., Palyi G. Asymmetric synthesis of amino acids by Cr(II) complexes of natural amino acids. *J. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 682, no. 4, pp. 143-148. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00775-7.
17. Topcu S. Electrochemical and theoretical studies of some aromatic oxime derivatives carrying –C=O and –NH–R groups in the  $\alpha$ -position. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 9, pp. 122-126. DOI: 10.1149/2.0241609jes.
18. Smith C.D., Bartley J.P.P., Bottle S.E., Micallef A.S., Reid D.A. Electrospray ionization mass spectrometry of stable nitroxide free radicals and two isoindoline nitroxide dimers. *J. Mass Spectrom.*, 2000, vol. 35, no. 10, pp. 607-611. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9888(200005)35:5<607::AID-JMS967>3.0.CO;2-7.
19. Karancsi T., Slégel P.P., Novák L., Pirok G., Kovács P.P., Vékey K. Unusual behaviour of some isochromene and benzofuran derivatives during electrospray ionization. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1997, vol. 20, no. 11, pp. 81-84. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19970115)11:11<81::AID-RCM803>3.0.CO;2-W.
20. Charbonnier F., Berthelot L., Rolando C. Differentiating between capillary and counter electrode processes during electrospray ionization by opening the short circuit at the collector. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, no. 3, pp. 1585-1591. DOI: 10.1021/ac980799l.
21. Mora J.F., Berkel G.J., Enke C.G., Cole R.B., Martinez-Sanchez M., Fenn J.B. Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 2000, vol. 35, no. 5, pp. 939-952. DOI: 10.1002/1096-9888(200008)35:8<939::AID-JMS36>3.0.CO;2-V.
22. Green R.A., Brown R. C.D., Pletcher D. Understanding the performance of a microfluidic electrolysis cell for routine organic electrosynthesis. *J. Flow. Chem.*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 31-36. DOI: 10.1556/JFC-D-14-00027.
23. Steckhan E., Arns T., Heineman W.R., Hilt G., Hoormann D., Jorissen J., Kroner L., Lewall B., Putter H. Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic syntheses. *Chemosphere*, 2001, vol. 43, pp. 63-73.
24. Paddon C.A., Atobe M., Fuchigami T., He P., Watts P., Haswell S.J., Pritchard G.J., Bull S.D., Marken F. Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactor electrosyntheses. *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 41, no. 61, pp. 617-634. DOI: 10.1007/s10800-006-9122-2.
25. Dornellas R.M., Franchini R.A.A., Silva A.R., Matos R.C., Aucélio R.Q. Determination of the fungicide kresoxim-methyl in grape juices using square-wave voltammetry and a boron-doped diamond electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 708, no. 1, pp. 46-53. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.09.015.