

УДК 543.637.4:543.631:632.95:544.6

ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНОКОНАЗОЛА В РАСТВОРАХ

Т.И. Пушкарева*, И.Г. Зенкевич

(Санкт-Петербургский государственный университет;

*e-mail: tatyana_pushkareva93@mail.ru)

Рассмотрена электрохимическая трансформация дифеноконазола (*цис*, *транс*-3-хлор-4[4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1,3-диоксолан-2-ил-]фенил-4-хлорфениловый эфир) в водно-органической среде при концентрации 100 мкг/мл (смесь водного раствора формиата аммония (pH 7,4) и ацетонитрила (3:1 по объему)). Проанализированы результаты хромато-масс-спектрометрической идентификации (ВЭЖХ-ЭР-МС-МС) образующихся продуктов. Установлено, что в смеси продуктов электрохимических превращений дифеноконазола преобладают продукты окисления, образующиеся с участием алифатического фрагмента молекулы.

Ключевые слова: пестициды, дифеноконазол, электрохимические процессы, гидролиз, окисление и восстановление, идентификация продуктов.

Интенсивное использование пестицидов в сельском хозяйстве, а также несоблюдение условий их хранения и утилизации стали причиной загрязнения почвы, грунтовых вод, рек, озер, дождевой воды и воздуха [1]. При попадании в окружающую среду пестициды претерпевают различные химические превращения, подвергаясь гидролизу в водных средах, окислению кислородом воздуха и распаду при воздействии растительных ферментов [2, 3]. Во многих случаях такие процессы ускоряются под влиянием света. Многие пестициды быстро разрушаются в водной среде, поэтому их применение в сельском хозяйстве при борьбе с вредителями культивируемых растений, болезнями и сорными растениями не влечет за собой отрицательных последствий. Основные критерии 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, иногда более токсичных, чем исходные вещества [4].

Дифеноконазол [*цис*, *транс*-3-хлор-4[4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1,3-диоксолан-2-ил-]фенил-4-хлорфениловый эфир] – синтетический фунгицид класса производных триазола (рис. 1). Допустимая суточная доза для человека составляет 0,01 мг на 1 кг массы тела, ориентировочная допустимая концентрация в почве 0,1 мг на 1 кг почвы, ПДК в воде 0,001 мг/дм³

[5]. Выявление механизмов окисления органических экотоксикантов, в том числе дифеноконазола, важно для понимания процессов разложения этих веществ. В структуре дифеноконазола содержится атом водорода при третичном атоме углерода в четвертом положении 1,3-диоксоланового цикла, что объясняет возможность окисления дифеноконазола кислородом воздуха в водных растворах по свободно-радикальному механизму. Наличие в структуре дифеноконазола триазольного фрагмента и хлорфенильных заместителей позволяет предположить, что его окисление может привести к образованию продуктов, представляющих большую опасность для окружающей среды, чем исходный фунгицид. На примере природного флавоноида кверцетина и 4-изопропилфенола нами подтверждено известное ранее положение, что наборы продуктов свободнорадикального окисления (раство-

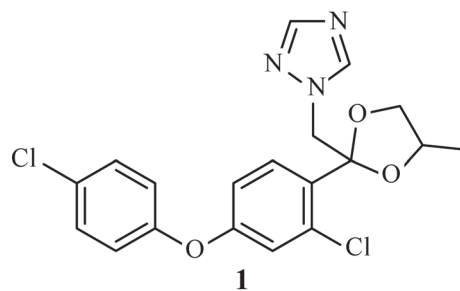


Рис. 1. Структурная формула дифеноконазола (1)

ренным в водных средах кислородом воздуха) и электрохимических превращений во многом идентичны, что делает возможным как их сравнение [6, 7], так и электрохимическое моделирование процессов окисления. При проведении в жестких условиях электрохимического окисления пестицидов похожего строения установлено, что образуются хлорфенолы [8, 9]. Однако в более мягких условиях окисления (в окружающей среде) образования таких продуктов не выявлено. По этой причине представляется целесообразным рассмотреть электрохимическое окисление дифенокназола в качестве модели его свободнорадикального окисления кислородом воздуха в водных растворах. В литературе электрохимические процессы с участием соединения **1** описаны недостаточно подробно. В частности, отсутствуют результаты идентификации продуктов трансформации **1** методом ВЭЖХ-МС [4, 8, 9].

Настоящая работа посвящена хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов электрохимического окисления дифенокназола в водных растворах.

Экспериментальная часть

Электрохимические свойства дифенокназола. Электрохимическое окисление дифенокназола в растворе при концентрации 100 мкг/мл проводили в смеси водного раствора формиата аммония (10 мМ; рН 7,4) и ацетонитрила (3:1 по объему); использовали потенциостат «ROXY» («Antec», Нидерланды) с трехэлектродной электрохимической ячейкой (объем 0,7 мкл, слой электролита 50 мкм). Проточная электрохимическая ячейка включала допированный бором алмазный электрод Magic Diamond (в качестве рабочего), электрод NuREF (в качестве электрода сравнения) и платиновый электрод (в качестве вспомогательного). Электролиз проводили при 37 °С и скорости потока раствора соединения **1** через электрохимическую ячейку, равной 5 мкл/мин. Для выявления всех возможных продуктов трансформации дифенокназола электролиз проводили при разных потенциалах в диапазоне от 1,5 до 3,5 В с шагом 0,5 В. Полученные в результате электролиза растворы собирали в пробирки типа «Эппендорф» для проведения хроматомасс-спектрометрического анализа. Для обнаружения минорных компонентов смеси проводили электролиз раствора дифенокназола при концентрации 50 мкг/мл и потенциале 3,0 В. Из 0,8 мл полученного при электролизе раствора продукты окисления дифе-

нокназола экстрагировали тремя порциями этилацетата (по 200 мкл). Объединенный экстракт сушили при 60 °С в центробежном вакуумном концентраторе Concentrator plus («Eppendorf», Германия) и перерастворяли в 50 мкл смеси воды, ацетонитрила и муравьиной кислоты (40:60:0,1 по объему).

Условия хроматографического анализа. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Agilent 1290 Infinity» с масс-спектрометрическим детектором. Колонка – Acquity UPLC HSS T3 2,1×10 мм с диаметром частиц сорбента 1,8 мкм, предколонка заполнена таким же сорбентом. Использовали режим градиентного элюирования подвижными фазами А (смесь воды, ацетонитрила и муравьиной кислоты в соотношении 99:1:0,1 по объему) и Б (смесь воды, ацетонитрила и муравьиной кислоты в соотношении 10:90:0,1 по объему).

Градиент 1. Содержание фазы Б в элюенте линейно увеличивали с 5 до 90% за 20 мин, выдерживали постоянным в течение 2 мин, затем за 30 с уменьшали до 5% и кондиционировали колонку в течение еще 3 мин.

Градиент 2. Содержание фазы Б в элюенте линейно увеличивали с 50 до 55% за 15 мин, увеличивали содержание фазы Б в элюенте до 80% за 30 с, выдерживали постоянным в течение 1,5 мин, затем уменьшали до 50% за 30 с и кондиционировали колонку в течение еще 1,5 мин. Скорость потока фазы 0,3 мл/мин. Объем дозируемой пробы 5 мкл. Температура термостата колонки 30 °С.

Условия масс-спектрометрического детектирования. Масс-спектрометрическое определение продуктов окисления дифенокназола 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 220 °С, поток 9 л/мин. Диапазон сканируемых масс 70–1200 Да. Масс-спектрометрический анализ проводили в режиме AutoMS/MS. При таком методе детектирования образующиеся ионы фрагментируют в результате столкновений с атомами гелия (энергия соударений 1 В). Главные сигналы масс-спектров приведены в таблице.

Для вычисления индексов удерживания (RI) продуктов окисления дифенокназола определено время удерживания реперных компонентов (градиент 1): ацетофенона ($t_R = 9,1$ мин),

Аналитические параметры продуктов трансформации дифеноконазола в условиях электрохимического окисления в водном растворе

t_R , мин		Относительная интенсивность	RI	M	m/z главных сигналов	Соотношение интенсивности изотопных пиков	Предполагаемая структура	$\log P$
градиент 1	градиент 2							
6,9	1,2	сл	760	311	312, 243, 197, 179, 157	3:1 (312)	17	2,3
8,1	1,4	сл	775	295	296, 227, 199, 181, 141	3:1 (296)	18	2,3
8,5	1,4	сл	784	346	347, 289	3:1 (347)	–	
8,8	1,7	сл	792	386	386, 328, 231	нет хлора	–	
12,0	2,9	сл	914	387	388, 319, 273, 233	3:1 (388, 319, 273, 233)	9	4,2
12,6		сл	943	421	422, 337, 251	9:6:1 (337, 251)	16	3,5
12,8	3,9	сл	953	435	436, 420, 378, 348	9:6:1 (436, 378)	14	3,9
13,3	–	сл	979	348	348, 279, 251	9:6:1 (348)	4	
13,5	–	сл	989	421	422, 353, 337, 291, 251, 152	–	–	
13,6	4,8	сл	995	435	436, 367, 332, 251	9:6:1 (436)	14	3,9
13,7		сл	1000	421	422, 353, 267, 251	9:6:1 (422) 3:1 (353, 267)	–	
13,8	5,1	сл	1005	462	463, 348, 336	9:6:1(463, 348)	Примесь	
13,9		сл	1011	421	422, 348, 251, 184, 128	–	–	
14,0	5,6	сл	1016	349	350, 281, 273	9:6:1 (350)	6	3,8
14,1	5,6	сл	1022	349	350, 322, 260	9:6:1 (350)	–	

Окончание таблицы

t_R , мин		Относительная интенсивность	RI	M	m/z главных сигналов	Соотношение интенсивности изотопных пиков	Предполагаемая структура	$\log P$
градиент 1	градиент 2							
14,3	6,1	сл	1033	421	422 , 353, 267	9:6:1 (422) 3:1 (353, 267)	9	4,4
14,6		сл	1050	421	422 , 348, 267, 251	9:6:1 (422, 348, 251) 3:1 (267)	–	
14,8	7,4	с	1061	347	348 , 279, 251	9:6:1 (348)	4	3,5
15,0	7,4	сл	1072	421	422 , 404, 368, 348, 293, 251, 166	9:6:1 (422, 348, 251) 3:1	–	4,7
15,2	8,4	с	1084	405	406 , 337, 291, 251	9:6:1 (406, 251) 3:1 (337, 291)	2, 3	4,2
15,4	8,8	с	1096	405	406 , 337, 291, 251	9:6:1 (406, 251) 3:1 (337, 291)	2, 3	4,2
15,7	9,8	с	1113	371	372 , 303, 257, 217, 129	3:1 (372)	7	4,2
	11,3	сл	–	419	420 , 348, 251	9:6:1 (420, 348, 251)	15	4,7
	13,0	сл	–	419	420 , 348, 251	9:6:1 (420, 348, 251)	15	4,7
16,1	–	с	1137	421	422 , 348, 251	9:6:1 (422, 348, 251)	11	4,7
16,5	–	с	1162	421	422 , 348, 251	9:6:1 (422, 348, 251)	10	4,8
16,8	14,0	с	1180	405	406 , 337, 291, 251	9:6:1 (406, 251) 3:1 (337, 291)	1	4,8
17,5	–	с	1224	421	422 , 351, 251	9:6:1 (422, 251) 3:1 (351)	–	
17,9	–	с	1250	421	422 , 351, 265, 251	9:6:1 (422, 265, 251) 3:1 (351)	–	

Примечания: жирным шрифтом выделены массовые числа ионов, пики которых имеют наибольшие интенсивности в масс-спектрах; в скобках приведены массовые числа ионов, для которых указано соответствующее изотопное распределение.

пропиофенона (11,7 мин) и бутирофенона (13,7 мин). Мертвое время установлено по водному раствору тиомочевины $t_0 = 1,1 \pm 0,1$ мин. Для вычисления индексов удерживания использовали программу Microsoft Office Excel 2007.

Значения факторов гидрофобности ($\log P$) для оценки порядка элюирования компонентов вычисляли с помощью программного обеспечения ChemDraw 12.0.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена хроматограмма продуктов электролиза раствора дифенокназола, полученная в режиме детектирования положительных ионов.

Продукты электролиза дифенокназола и важнейшие аналитические параметры для их идентификации методом ВЭЖХ-МС перечислены в таблице в порядке увеличения их времени удерживания; для всех компонентов указаны индексы удерживания (RI), массовые числа ионов $[M+H]^+$, номера наиболее вероятных структур продуктов, а также соответствующие им коэффициенты гидрофобности ($\log P$), вычисленные с использованием ПО ChemDraw. Массовые числа ионов, пики которых имеют наибольшую интенсивность в масс-спектрах компонентов, выделены жирным шрифтом. Для проведения электрохимического окисления дифенокназола в качестве рабочего электрода выбрали допированный бором алмазный электрод. Его аналитические характеристики весьма привлекательны: высокая электрохимическая стабильность, низкий фоновый ток, стабильный отклик и низкая чувствительность к кислороду. Этот электрод может быть использован в широком диапазоне потенциалов, что не-

обходимо для окисления многих пестицидов [8, 9]. Поэтому именно этот электрод выбран нами в качестве рабочего для установления состава продуктов окисления дифенокназола.

В исходном растворе дифенокназола и в реакционной смеси содержатся компоненты **2** и **3** (молярная масса каждого 405, т.е. такая же, как и у самого дифенокназола, а время удерживания 15,2 и 15,4 мин соответственно). Можно полагать, что эти вещества представляют собой побочные продукты синтеза дифенокназола [10, 11]. На заключительной стадии синтеза дифенокназола **1**, скорее всего, происходит взаимодействи кетона **4** и диола **5**, приводящее к образованию 1,3-диоксоланового фрагмента молекулы (рис. 3). Можно предположить, что в тех случаях, когда замыкания диоксоланового цикла не происходит, образуются изомеры **2** и **3**. Установить порядок их элюирования не представляется возможным из-за близости их параметров удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

В смеси продуктов электролиза дифенокназола обнаружен пик, соответствующий соединению с молекулярной массой 349 и временем удерживания 14 мин, наиболее вероятной структурой этого компонента представляется структура спирта **6**. Его образование может происходить в результате восстановления кетона **4** (продукта гидролиза дифенокназола **1**) или в результате восстановления самого дифенокназола.

Возможность протекания такого процесса описана в литературе [12]. Восстановление может происходить в электрохимической ячейке. Авторы статьи [13] отмечают необходимость учета возможности протекания процессов восстановления/окисления на индикаторном элект-

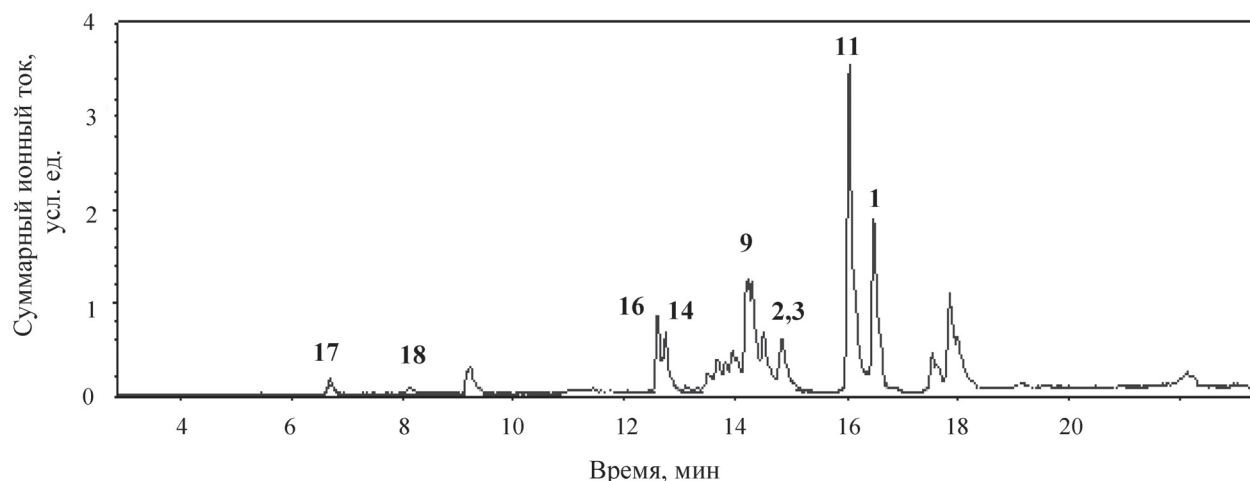


Рис. 2. Хроматограмма продуктов электролиза дифенокназола в режиме детектирования положительно заряженных ионов (номера пиков на рисунке соответствуют нумерации компонентов в таблице)

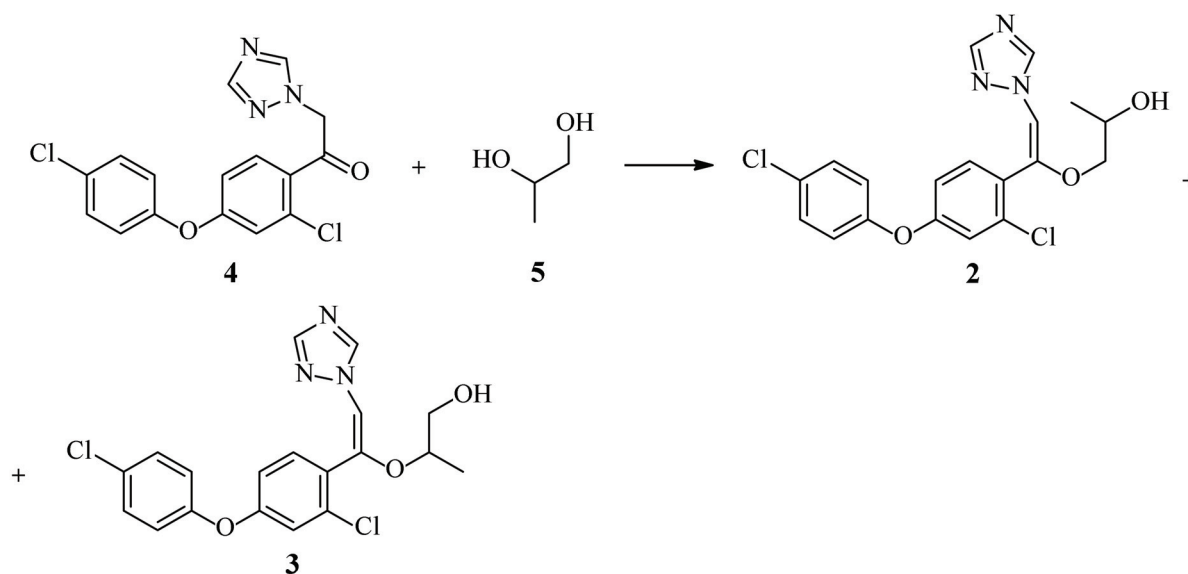


Рис. 3. Схема образования возможных побочных продуктов синтеза дифеноконазола

троде. Кроме того, известно такое перспективное направление в электрохимии, как генерирование продуктов в больших объемах одновременно на аноде и на катоде (парный электролиз) (схема 1) [14, 15]. В химическом синтезе используют восстановление хлорбензолов разными способами, например водородом [16].

В реакционной смеси обнаружен еще один продукт восстановления дифеноконазола с молекулярной массой 371, содержащий только один атом хлора в молекуле. Наличие слабого пика, соответствующего ионам $[M+H]^+$ хлорфенола с $m/z = 129$ в масс-спектре позволяет предположить, что этот компонент имеет структуру 7.

Кроме того, в смеси продуктов обнаружено соединение с молекулярной массой 387, соответствующее продуктам окисления 7 и 8 с изомерной структурой 9. Возможно, образование соединения 9 происходит в результате замещения хлора в ароматическом ядре гидроксильными группами. Такой процесс имеет место при

деградации полихлорированных бифенилов (схема 2) [17].

Основную часть продуктов электролиза дифеноконазола составляют продукты его окисления. В реакционной смеси обнаружены 11 изомеров с молекулярной массой 421, образующиеся в большинстве случаев в результате присоединения кислорода к дифеноконазолу.

Возможности соотнесения структур этих изомеров с их временем удерживания ограничены из-за невысокой информативности и воспроизводимости масс-спектров при ионизации электрораспылением, что объясняет отсутствие масс-спектров этих соединений в базах данных.

Окисление с участием 1,3-диоксоланового фрагмента. Окисление алициклических фрагментов, присутствующих в структурах многих органических соединений, – распространенный путь деградации экотоксикантов в объектах окружающей среды. Такой механизм окисления включает замещение атомов водорода при атомах углерода на гидроксильные группы. Наибольшую

Схема 1

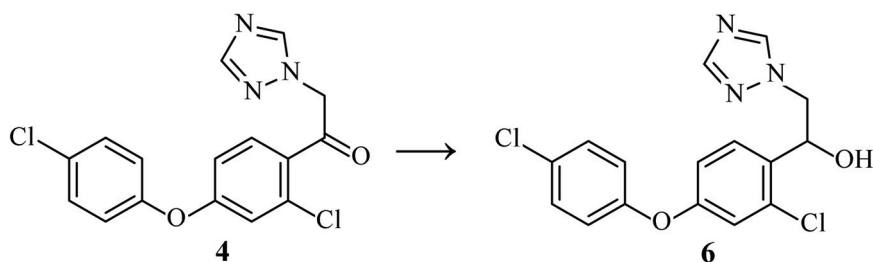


Схема 2

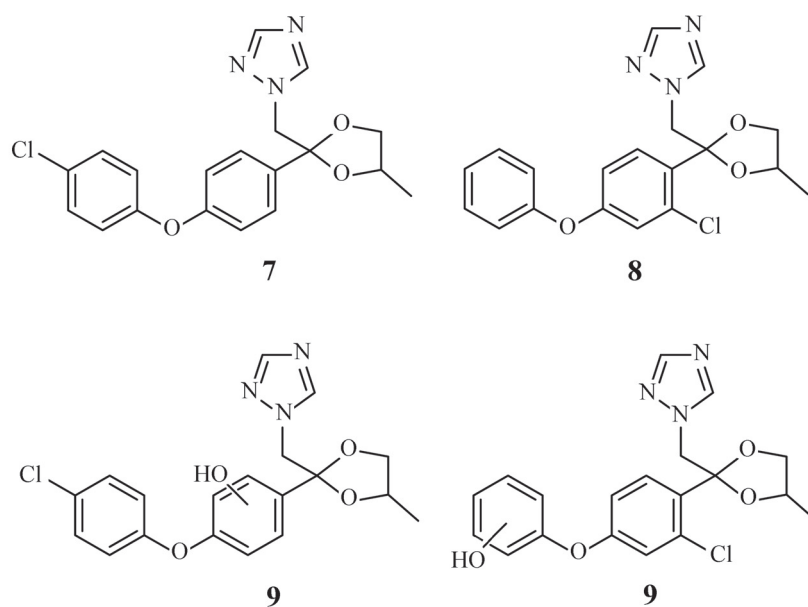


Схема 3

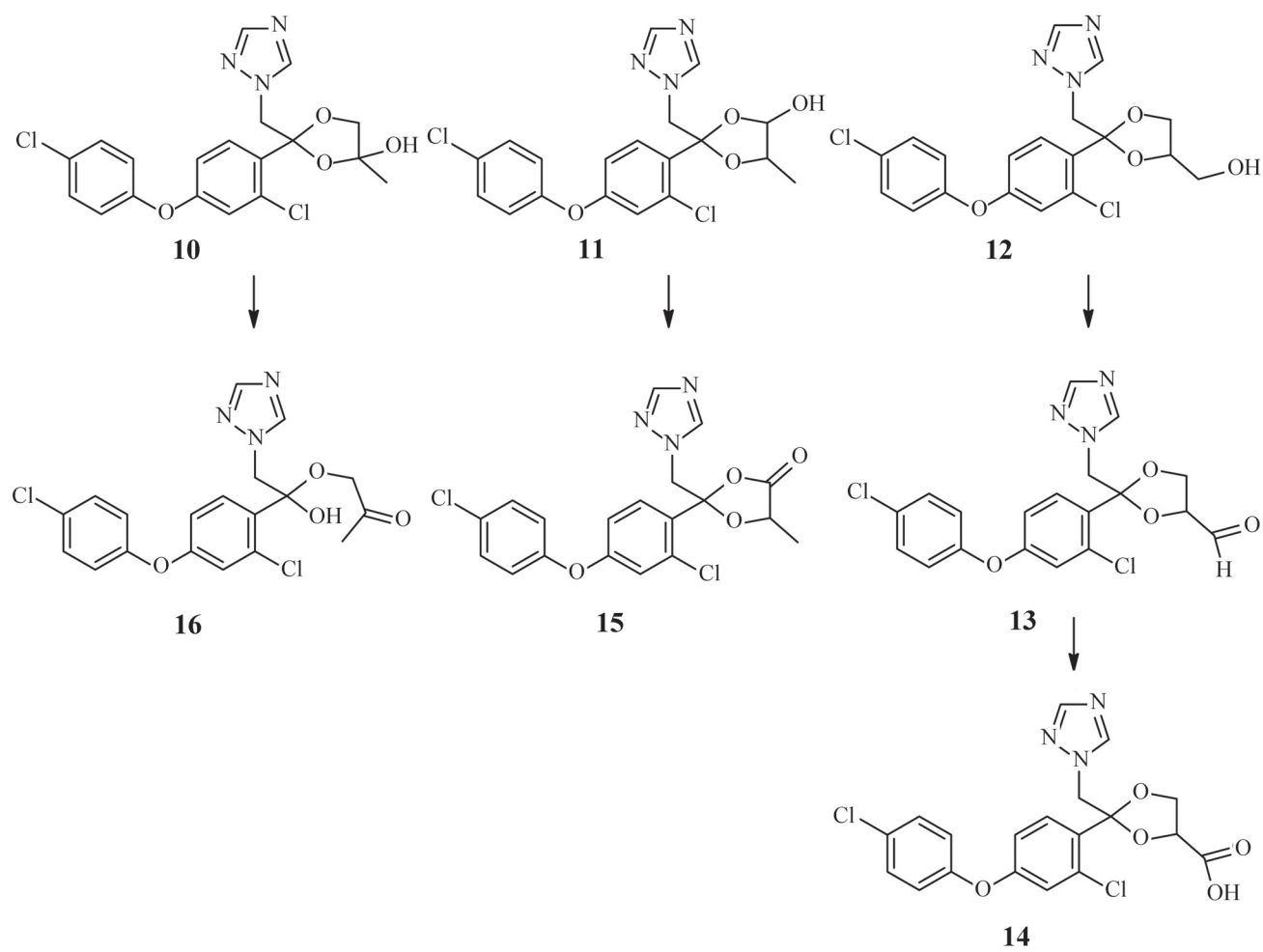
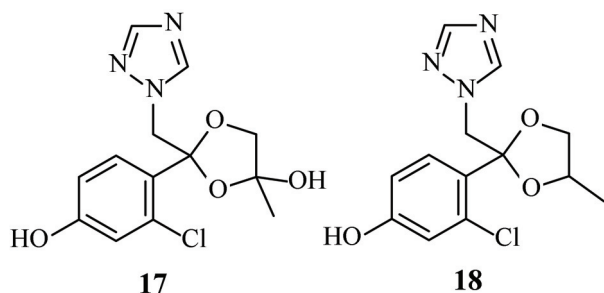


Схема 4



реакционную способность проявляют атомы водорода, находящиеся при третичном атоме углерода, меньшую – при вторичном и первичном атомах углерода [18]. Так, при окислении ибупрофена *in vivo* образуются продукты присоединения кислорода как к третичному, так и к первичному атомам углерода [19]. Окисление дифенокназола по третичному, вторичному и первичному атомам углерода может приводить к одновременному образованию соединений **10**, **11** и **12** соответственно. С учетом упомянутых выше закономерностей окисления алициклических фрагментов органических соединений относительное число изомеров в реакционной смеси убывает в ряду: **10**, **11**, **12**.

Дальнейшее окисление первичного спирта **12** может приводить к образованию соответствующих альдегида **13** и карбоновой кислоты **14**. Несмотря на присутствие на хроматограмме двух пиков соединений с временем удерживания 11,3 и 13,0 мин (градиент 2) и сигналами ионов $[M+H]^+$ с массовым числом 420, нельзя однозначно утверждать, что в реакционной смеси присутствует **13**, так как расчетное значение фактора гидрофобности ($\log P$) альдегида **13**, равное 3,63, не позволяет приписать его структуру регистрируемым анализам, поскольку порядок их элюирования в этом случае не будет соответствовать возрастанию их гидрофобности и увеличению $\log P$. Соединениям с временем удерживания 3,9 и 4,8 мин (градиент 2) и $[M+H]^+ = 436$ может соответствовать карбоновая кислота **14**. Ввиду невысокой информативности масс-спектров однозначно приписать структуру кислоты **14** какому-либо из этих двух пиков нельзя.

Вторичные спирты окисляются легче, чем первичные, а третичные хуже. Продуктам с молекулярной массой 419 и 435 можно приписать соответственно структуры соединений **13** и **14**, образующихся при дальнейшем окислении первичного спирта **12**. Вещества, имеющие время

удерживания 11,3 и 13,0 мин и сигналы ионов $[M+H]^+$ с массовым числом 420, могут обладать структурой циклического лактона **15**, образование которого происходит при окислении вторичного спирта **11**. Последующие превращения соединения **15** могут приводить к образованию продуктов еще более глубокого окисления.

Соединение **10** относится к классу полукеталей, следовательно, возможна его изомеризация с образованием кетона **16** (схема 3). Подобные процессы хорошо известны для продуктов свободнорадикального окисления кислородом воздуха; например, одна из стадий окисления природного флавоноида кверцетина предполагает протекание аналогичного процесса. Изомеризация промежуточно образующегося из кверцетина полукетала приводит к образованию продукта, которому приписывают структуру алфитонина [20].

Соединение **16** с молекулярной массой 421, расчетным значением фактора гидрофобности 3,5 и временем удерживания 12,6 мин присутствует на хроматограмме продуктов окисления дифенокназола.

Продукт гидролиза дифенокназола **18** может подвергаться дальнейшему окислению с образованием компонента **17**, обнаруженного в реакционной смеси (схема 4).

Окисление с участием фенильных фрагментов. В заключение целесообразно кратко прокомментировать возможность окисления дифенокназола с участием бензольных колец. По современным представлениям, при окислении фенильных фрагментов, наиболее вероятно замещение гидроксильной группой атома водорода в стерически незатрудненном, электроноизбыточном *para*-положении. Электроноакцепторные заместители замедляют процесс гидроксирования, а донорные ускоряют. Например, в структуре молекулы диазепама содержатся два бензольных кольца, но гидроксированию подвергается только одно из них (не содержащее атома хлора). Аналогично происходит окисление хлорпромазина; бензольное кольцо, содержащее электроноакцепторный заместитель (хлор), не подвергается гидроксированию [21]. Окисление бензольных колец молекулы дифенокназола также затруднено из-за наличия электроноакцепторных заместителей ($-Cl$). Можно предположить, что продукты окисления фенильных фрагментов молекулы дифенокназола присутствуют в реакционной смеси лишь в следовых количествах.

Заключение

Данные, полученные в результате электрохимического окисления водного раствора дифеноконазола в нейтральной среде (pH 7,4) в присутствии ацетонитрила (для увеличения растворимости) с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом реакционных смесей, позволили выявить основные продукты превращений этого соединения. Показано, что преобладают процессы, связанные с де-

струкцией 1,3-диоксоланового фрагмента молекулы.

Авторы выражают благодарность руководству ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России за возможность использования аналитического оборудования для выполнения настоящей работы и химику-аналитику ФГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений» канд. хим. наук О.К. Остроуховой за предоставление образца дифеноконазола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gil Y., Sinfort C.* Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review // *Atmos. Environ.* 2005. Vol. 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. Vol. 39. P. 303.
3. *Andreu V., Pico Y.* Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods // *Trends Analyt. Chem.* 2004. Vol. 23. P. 772.
4. *Rashidi M. Al.* The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 45. P. 5997.
5. www.pesticity.ru (http://www.pesticity.ru/active_substance/difenoconazole). Дата обращения: 16.07.2018.
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.
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. С. 9.
8. *Urzua J., Gonzalez-Vargas C., Sepulveda F., Ureta-Zanartu M.S.* Degradation of conazole fungicides in water by electrochemical Oxidation // *Chemosphere.* 2013. Vol. 93. P. 2774.
9. *Hana W., Zhonga C., Liang L., Suna Y.* Electrochemical degradation of triazole fungicides in aqueous solution using TiO_2 -NTs/ SnO_2 -Sb/PbO₂ anode: Experimental and DFT studies // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 130. P. 179.
10. www.allindianpatents.com (<http://www.allindianpatents.com/patents/249242-process-for-preparing-triazole-compounds>). Дата обращения: 16.07.2018.
11. *Triazole derivatives* // *United States Patent* № 4,079,062, 14.10.1978. / *Reet G.V., Heeres J., Wals L.*
12. *Process for preparation of 2-(4-phenoxyphenyl) oxirane derivatives* // *China Patent* № CN 102432566. 2005 / *Hu A., Chen X., Tang J., Ye J., Zhang M.*
13. *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. № 1. P. 31.
14. *Steckhan E.* Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic syntheses // *Chemosphere.* 2001. Vol. 43. P. 63.
15. *Paddon C.A.* Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactor electrosyntheses // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 41. № 61, P. 617.
16. *Pelisson C.-H., Denicourt-Nowicki A., Meriadec C., Greneche J.-M., Roucoux A.* Magnetically recoverable palladium (0) nanocomposite catalyst for hydrogenation reactions in water // *ChemCatChem.* 2015. Vol. 7. P. 309.
17. *Zenkevich I.G., Moeder M., Koeller G., Scharder S.* Using new structurally related additive schemes in the precalculation of GC retention indices of polychlorinated hydroxybiphenyls on HP-5 stationary phase // *J. Chromatogr. A.*, 2004. V. 1025, P. 227–236.
18. [www.pharmaxchange.info](https://pharmaxchange.info) (<https://pharmaxchange.info/2014/09/phase-i-metabolism-oxidative-reactions-oxidation-of-aliphatic-and-alicyclic-compounds>). Дата обращения: 16.07.2018.
19. *Ferrando-Climent L., Collado N., Buttiglieri G., Gros M., Rodriguez-Roda I., Rodriguez-Mozaz S., Barceló D.* Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment // *Sci. Total Environ.* 2012. Vol. 438. P. 404–413.
20. *Пушкарева Т.И., Зенкевич И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4.* 2017. Вып. 1. С. 57.
21. [www.pharmaxchange.info](https://pharmaxchange.info) (<https://pharmaxchange.info/2014/02/phase-i-metabolism-oxidative-reactions-oxidation-of-aromatic-compounds>). Дата обращения: 16.07.2018.

Поступила в редакцию 20.08.2018
Получена после доработки 20.10.2018
Принята к публикации 15.12.2018

HPLC-MS IDENTIFICATION OF PRODUCTS OF DIFENOCONAZOLE ELECTROCHEMICAL OXIDATION IN SOLUTIONS

T.I. Pushkareva*, I.G. Zenkevich

(St. Petersburg State University: *e-mail: tatyana_pushkareva93@mail.ru)

Products of electrochemical transformations of organic compounds, especially their oxidation, are similar in many respects to products of their chemical reactions. The information on nature and formation mechanisms of such products is important for pesticides, because it allows characterizing the mechanisms of their decomposition in soil, aquatic environments and plants. A set of electrochemical transformations processes of the pesticide difenoconazole [*cis-,trans*-1-((2-(2-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-1H-1,2,4-triazole] in its solution in aqueous organic medium [mixture of aqueous solution of ammonium formate (pH 7.4) and acetonitrile (3: 1 v/v)] with concentration 100 g/mL and the results of HPLC-ESI-MS-MS identification of the products are considered. It has been revealed that oxidation products formed with the participation of an aliphatic fragment of the molecule predominate in the mixture of the difenoconazole electrolysis products.

Key words: Pesticides, difenoconazole, electrochemical processes, hydrolysis, oxidation and reduction, identification of products.

Сведения об авторах: Пушкарева Татьяна Ивановна – аспирант Института химии СПбГУ (tatyana_pushkareva93@mail.ru); Зенкевич Игорь Георгиевич – профессор Института химии СПбГУ, докт. хим. наук (izenkevich@yandex.ru).