

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4- НАФТОХИНОНА****Н.В. Асеева, Е.И. Короткова, О.И. Липских, А.И. Хлебников, Н.В. Даниленко**

Наталья Валерьевна Асеева\*, Елена Ивановна Короткова, Ольга Ивановна Липских (ORCID 0000-0002-3107-469X)

Инженерная школа природных ресурсов, Отделение химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634034

E-mail: natali.shkuratova@mail.ru \*, eikor@mail.ru, lipskih-olga@yandex.ru

Андрей Иванович Хлебников (ORCID 0000-0002-3022-4510)

Инженерная школа новых производственных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634034

E-mail: aikhl@chem.org.ru

Надежда Викторовна Даниленко (ORCID 0000-0001-7437-4476)

Инженерная школа ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634034

E-mail: nadezhda.dani@gmail.com

*В данной работе изучены физико-химические закономерности окисления-восстановления 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (NQ) и синтезированного на его основе 2-хлор-3-((4-гидроксифенил) амино)-1,4-нафтохинона (NQ1) на импрегнированном графитовом электроде. Определен характер протекания электрохимических процессов и предположен механизм окисления-восстановления веществ. Подобраны рабочие условия для вольтамперометрического определения соединений на импрегнированном графитовом электроде, такие как фоновый электролит – 0,1 М раствор NaClO<sub>4</sub> в 96% этиловом спирте (pH=2 для NQ, pH=10 для NQ1), V=100 мВ·с<sup>-1</sup>, а также потенциал и время накопления (E<sub>нак</sub> + 1В; t<sub>нак</sub> 50 с для NQ и E<sub>нак</sub> -1 В; t<sub>нак</sub> 30 с для NQ1). Показано, что pH фонового электролита оказывает сильное влияние на аналитический сигнал NQ и NQ1. Для NQ ток достигает максимального значения при pH=2. Для NQ1 характерно противоположное влияние pH на интенсивность тока: максимальное значение тока достигается при pH=12. Линейная зависимость тока пика электровосстановления при потенциале 0,12 В от концентрации NQ наблюдается в диапазоне 2·10<sup>-5</sup> – 8·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> с уравнением регрессии I=3,14С - 0,35 (R<sup>2</sup>=0,9992). Для NQ1 линейный диапазон градуировочной зависимости тока электроокисления при потенциале -0,58 В от концентрации сохраняется в интервале 1·10<sup>-6</sup> – 8·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> с уравнением регрессии I=45,74С + 0,37 (R<sup>2</sup>=0,9992). Предел обнаружения (LOD) для NQ, рассчитанный по 3S критерию, составляет 7,2·10<sup>-6</sup> моль·л<sup>-1</sup>, для NQ1 8·10<sup>-7</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Правильность методики количественного определения анализируемых соединений в субстанции проверялась методом "введено-найдено".*

**Ключевые слова:** 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон, 2-хлор-3-((4-гидроксифенил) амино)-1,4-нафтохинон, импрегнированный графитовый электрод, вольтамперометрия

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF 1,4-NAPHTHOQUINONE DERIVATIVES****N.V. Aseeva, E.I. Korotkova, O.I. Lipskikh, A.I. Khlebnikov, N.V. Danilenko**

Natalia V. Aseeva \*, Elena I. Korotkova, Olga I. Lipskikh (ORCID 0000-0002-3107-469X)

Engineering School of Natural Resources, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, Tomsk, 634034, Russia

E-mail: natali.shkuratova@mail.ru\*, eikor@mail.ru, lipskih-olga@yandex.ru

Н.В. Асеева и др.

Andrei I. Khlebnikov (ORCID 0000-0002-3022-4510)

The School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University,  
Lenin ave., 30, Tomsk, 634034, Russia  
E-mail: aikhl@chem.org.ru

Nadezhda V. Danilenko (ORCID 0000-0001-7437-4476)

The School of Nuclear Science & Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave.,  
30, Tomsk, 634034, Russia  
E-mail: nadezhda.dani@gmail.com

*In this work, we have studied the physicochemical behaviors of oxidation-reduction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (NQ) and 2-chloro-3-((4-hydroxyphenyl) amino)-1,4-naphthoquinone (NQ1) synthesized on the basis of NQ, on impregnated graphite electrode. The nature of the electrochemical processes was determined and the mechanism of oxidation-reduction of substances was assumed. The operating conditions for the voltammetric determination of compounds on an impregnated graphite electrode were selected, such as the supporting electrolyte – 0.1 M NaClO<sub>4</sub> solution in 96% ethanol (pH=2 for NQ, pH=10 for NQ1), V=100 mV·s<sup>-1</sup>, as well as the potential and time of accumulation (E<sub>acc</sub> +1 V; t<sub>acc</sub> 50 s for NQ and E<sub>acc</sub> -1 V; t<sub>acc</sub> 30 s for NQ1). It is shown that the pH of the supporting electrolyte has a high influence on NQ and NQ1 analytical signal. For NQ, the current reaches its maximum value at pH = 2. For NQ1, the opposite effect of pH on the current intensity is observed: the maximum current value is reached at pH = 12. The linear dependence of the reduction peak current at a potential of 0.12 V on the concentration of NQ is observed in the range 2·10<sup>-5</sup> – 8·10<sup>-4</sup> mol·l<sup>-1</sup> with the regression equation I=3.14C - 0.35 (R<sup>2</sup>=0.9992). For NQ1, the linear range of the calibration curve of the electro oxidation current at a potential of -0.58 V on the concentration is maintained in the range 1·10<sup>-6</sup> – 8·10<sup>-4</sup> mol·l<sup>-1</sup> with regression equation I=45.74C +0.37 (R<sup>2</sup>=0.9992). The detection limit (LOD) for NQ, calculated according to the 3S criterion, is 7.2·10<sup>-6</sup> mol·l<sup>-1</sup>, for NQ1 8·10<sup>-7</sup> mol·l<sup>-1</sup>. The accuracy of the method of analyzed compounds quantitative determination in the substance was checked by the "spiked test" method.*

**Key words:** 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone, 2-chloro-3-((4-hydroxyphenylamino)-1,4-naphthoquinone, impregnated graphite electrode, voltammetry

#### Для цитирования:

Асеева Н.В., Короткова Е.И., Липских О.И., Хлебников А.И., Даниленко Н.В. Вольтамперометрическое определение производных 1,4-нафтохинона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 21–28. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6627.

#### For citation:

Aseeva N.V., Korotkova E.I., Lipskikh O.I., Khlebnikov A.I., Danilenko N.V. Voltammetric determination of 1,4-naphthoquinone derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 21–28. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6627.

## ВВЕДЕНИЕ

Хиноны и их производные (нафтохиноны) проявляют множество фармакологических свойств. Они обладают антимикробным, противовоспалительным, противовирусным и противоопухолевым действиями [1-4]. Кроме того, производные нафтохинона являются перспективными для создания новых противораковых препаратов, так как обладают широким спектром биологической активности, в частности, проявляют цитотоксическую активность.

К примеру, известны такие противоопухолевые препараты, как менадион и антрациклиновые гликозиды (доксорубин, даунорубин, аклациномицин А), содержащие в своей структуре 1,4-нафтохиноидный фрагмент, за основу в приготовлении которых взяты природные соединения. Данные препараты уже доказали свою эффективность в качестве противоопухолевых агентов в клинической практике, поэтому непрерывный поиск новых эффективных и селективных противоопухолевых нафтохинонов продолжается [5, 6].

Особый интерес представляет изучение окислительно-восстановительных свойств производных 1,4-нафтохинона, т.к. их фармакологическое действие непосредственно связано с их структурой и свойствами [7-10]. Исследование связи между структурой производных 1,4-нафтохинона и их фармакологической активностью подтвердило, что цитотоксическая активность 1,4-нафтохинонов тесно связана с их восстановительной способностью и активным взаимодействием с кислородом, а это в свою очередь приводит к образованию активных форм кислорода, которые вызывают повреждение ДНК и гибель клетки [11-13].

Однако цитотоксический эффект клинически используемых противоопухолевых препаратов на основе хинонов тесно связан не только с образованием активных форм кислорода, но и с ингибированием фермента топоизомеразы II ДНК, который является важным звеном для репликации ДНК, а также конденсации и сегрегации хромосом [14].

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (NQ, торговое название дихлон) (рис. 1а) является одним из важнейших производных 1,4-нафтохинона, и в современной химии используется как ключевой промежуточный продукт в синтезе новых 1,4-нафтохинонов, обладающих различными фармакологическими свойствами [15-18].

NQ – это пестицид группы хинонов, относящийся к классу ароматических дикетонов, в которых карбонильные группы образуют часть кольцевой системы. NQ является активным фунгицидом среди многих испытанных химических веществ хинонового типа. Высокая фунгицидная активность NQ была продемонстрирована неоднократно. Доказана его эффективность в борьбе с различными видами грибов в сельском хозяйстве, для защиты хлопчатобумажных тканей от плесени в профилактических целях, а также в текстильной промышленности [19, 20].

На основе NQ было синтезировано новое соединение 2-хлор-3-((4-гидроксифенил)амино)-1,4-нафтохинон (NQ1), предположительно обладающее цитотоксическими свойствами (рис. 1б) [21, 22].

Исследование взаимосвязи электрохимических свойств нового соединения с его структурой может помочь в прогнозировании фармакологической активности NQ, в связи с этим немаловажное значение имеет описание окислительно-восстановительных способностей NQ и NQ1.

Целью данной работы является разработка вольтамперометрической методики определения NQ и NQ1 на импрегнированном графитовом электроде в субстанции.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы анализируемых соединений NQ и NQ1 готовили в диметилформамиде (ДМФА). В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор  $\text{NaClO}_4$  в 96% этиловом спирте. Необходимое значение pH создавали с помощью 1 М соляной кислоты (HCl, ч.д.а.) и 1 М гидроксида натрия (NaOH, ч.д.а.) на pH-метре/иономере «ИТАН» (производство ООО НПП «Томьаналит», Томск). Регистрацию вольтамперных кривых проводили в соответствии с методикой на анализаторе TA-Lab (ООО НПП «Томьаналит», Томск), в трехэлектродной выносной ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали импрегнированный графитовый электрод (ИМГЭ), в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды (ХСЭ) ( $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KCl}$ ) [23].

#### *Характеристика ИМГЭ*

В качестве рабочего электрода использовали импрегнированный дисковый графитовый электрод производства ООО «ЮМХ» (Томск, Россия), спектроскопический графитовый стержень которого, диаметром 5 мм, пропитан расплавленным парафиновым воском. Торцевую поверхность рабочего электрода в течение 30 с механически очищали о фильтр обеззоленный «Синяя лента».

Для оценки эффективности применения ИМГЭ в качестве индикаторного электрода использовался эталон окислительно-восстановительной пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Для вычисления электроактивной площади поверхности применялось уравнение Рэндлса-Шевчика, согласно которому рассчитанная площадь поверхности ИМГЭ составляет  $0,059 \text{ см}^2$  [24].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### *Исследование электрохимических свойств NQ и NQ1*

Для изучения электрохимических свойств анализируемых веществ регистрировались циклические вольтамперограммы на ИМГЭ (рис. 1). На циклической вольтамперограмме, снятой в области потенциалов от -1,5 до 1,5 В, наблюдаются электрохимические сигналы, обусловленные электроокислением-восстановлением хиноидной группы в соединении NQ при потенциалах 0,38 и -0,13 В соответственно (рис. 1а).

Подобное электрохимическое поведение также наблюдается и для NQ1. На циклической вольтамперограмме присутствуют три анодных и два катодных пика (рис. 1б). При этом электрохимический сигнал, обусловленный электроокислением-восстановлением хиноидной группы, смещается в область более положительных значений, а именно 0,66 и 0,15 В. Это может быть обусловлено влиянием заместителей на хиноидную группу. Помимо этого, на циклической вольтамперограмме NQ1 также отмечается появление еще одной пары пиков, предположительно обусловленных процессом окисления-восстановления имино-группы при потенциалах -0,53 и -0,69 В. Кроме того, можно также отметить появление одиночного пика при потенциале -0,1 В, предположительно обусловленного процессом электроокисления гидроксильной группы.

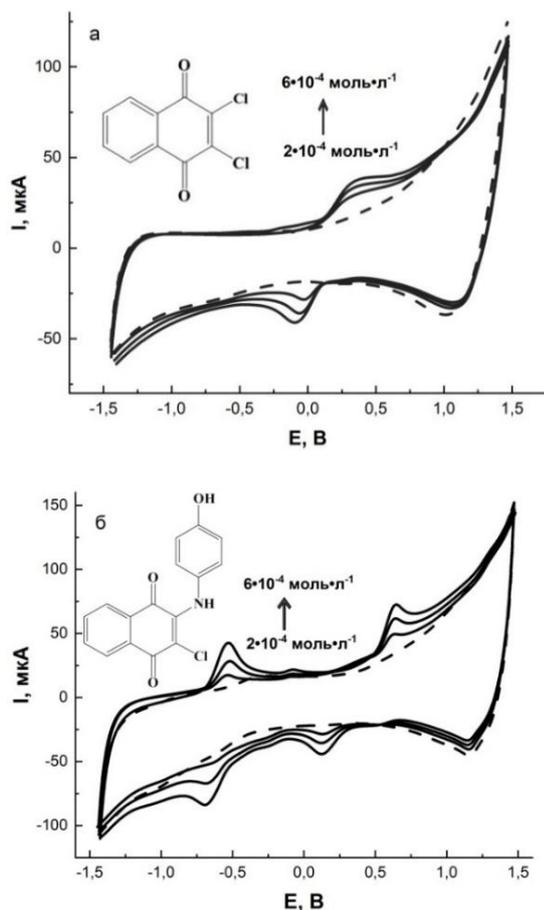


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы а) NQ б) NQ1 в спиртовом растворе 0,1 М NaClO<sub>4</sub> (рН 4,0) на ИМГЭ относительно ХСЭ (1 моль·л<sup>-1</sup> KCl); V=100 мВ·с<sup>-1</sup>  
 Fig. 1. Cyclic voltammograms а) NQ б) NQ1 in 0.1 М NaClO<sub>4</sub> ethanol solution (рН 4.0) at the IMGE vs. silver chloride electrode (1 mol·l<sup>-1</sup> KCl); V=100 mV·s<sup>-1</sup>

В связи с тем, что катодный пик NQ при потенциале E = -0,13 В имеет более выраженную

форму и интенсивность, он был выбран в качестве аналитического сигнала для разработки методики количественного определения NQ методом вольтамперометрии.

Для NQ1, напротив, более выраженную форму и интенсивность имеет анодный пик, обусловленный окислением-восстановлением имино-группы. В данном случае именно он был выбран в качестве аналитического сигнала для разработки количественного определения NQ1.

Для оценки природы сигнала необходимо провести исследование адсорбционного вклада молекулы в электрохимический процесс. Как известно, вследствие адсорбции органических веществ на поверхности электрода, может повышаться энергия активации электродного процесса, смещая его, таким образом, в сторону необратимости [25].

#### Исследование адсорбционного характера электрохимического процесса

Одним из критериев наличия адсорбции на поверхности электрода является линейная зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала. Для NQ данная зависимость носит прямолинейный характер.

Рассчитанное значение критерия Семерано по логарифмической зависимости тока пика от скорости сканирования потенциала больше 0,5, следовательно, можно сделать вывод о наличии адсорбции на поверхности электрода для NQ (рис. 2а) [26].

Для NQ1 зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала не является линейной. Однако значение критерия Семерано больше 0,5, что также предполагает наличие адсорбции на поверхности электрода (рис. 2а).

#### Механизмы окисления-восстановления NQ и NQ1

Как уже было показано, соединения NQ и NQ1 проявляют электрохимическую активность как в анодной, так и в катодной областях потенциалов, которые соответствуют процессам окисления и восстановления молекул веществ.

Для исследования обратимости электрохимического сигнала восстановления NQ была построена зависимость тока электровосстановления NQ от V<sup>1/2</sup> [27]. Зависимость I = f(V<sup>1/2</sup>) носит нелинейный характер, коэффициент корреляции R<sup>2</sup> = 0,9795 (рис. 2б, кр. 1), что является одним из признаков квазиобратимости электрохимического процесса восстановления NQ на ИМГЭ. Еще одним критерием обратимости в вольтамперометрии является соблюдение равенства разности потенциалов катодного и анодного пиков на цикличе-

ских вольтамперограммах  $\Delta E_p = |E_{pa}| - |E_{pc}| = 0,058/z$ , которое, в свою очередь, не зависит от скорости сканирования потенциала. В случае квазиобратимого процесса скорость сканирования потенциала влияет на  $\Delta E_p$ . Для NQ скорость изменения потенциала влияет на  $\Delta E_p$ . Следовательно, можно сделать вывод о квазиобратимости протекания электрохимического процесса.

Для NQ1 зависимость  $I = f(V^{1/2})$  носит линейный характер, коэффициент корреляции  $R^2 = 0,9964$  (рис. 2б, кр. 2), что является одним из признаков обратимости или необратимости электрохимического сигнала восстановления NQ1 на ИМГЭ [28].

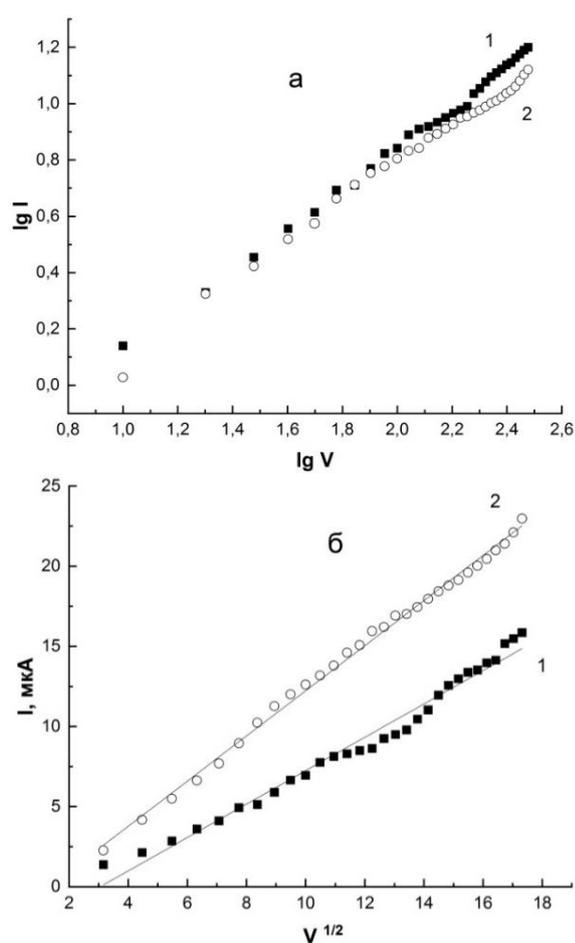


Рис. 2. а) Графики зависимости: а)  $\lg I$  от  $\lg V$  б) тока восстановления исследуемых веществ от  $V_{1/2}$  в спиртовом растворе  $0,1 \text{ M NaClO}_4$  на ИМГЭ относительно ХСЭ ( $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KCl}$ ), (кривая 1 – вещество NQ, кривая 2 – вещество NQ1)  
Fig. 2. a) Dependency graph: a)  $\lg I$  on  $\lg V$  b) reduction current on  $V_{1/2}$  in  $0.1 \text{ M NaClO}_4$  ethanol solution at the IMGE vs. silver chloride electrode ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ );  $V=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (1 – NQ, 2 – NQ1)

На обратимость протекания электрохимического процесса указывает отсутствие зависимости  $\Delta E_p$  от скорости сканирования потенциала. Из

всего вышесказанного можно сделать вывод об обратимости электрохимического сигнала анализируемого соединения NQ1 на ИМГЭ, обусловленного окислением-восстановлением иминогруппы.

#### Расчет числа электронов

Связь между потенциалами анодного и катодного пиков для электрохимически обратимого процесса, из которой можно вычислить число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции, отображена в формуле (1) [27]:

$$\Delta E_p = 2,22 \frac{RT}{zF} = \frac{0,058}{z} \quad (1)$$

Для проведения эксперимента применяли циклическую постоянноточковую вольтамперометрию со скоростью сканирования потенциала  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

В данном случае число электронов, участвующих в электрохимической реакции, обусловленной электроокислением-восстановлением хиноидной группы (вещество NQ) и процессом окисления-восстановления иминогруппы (вещество NQ1), равно 2.

Таким образом, был предположен механизм окисления-восстановления веществ NQ (рис. 3а) и NQ1 по иминогруппе (рис. 3б), согласующийся с литературными данными [29].

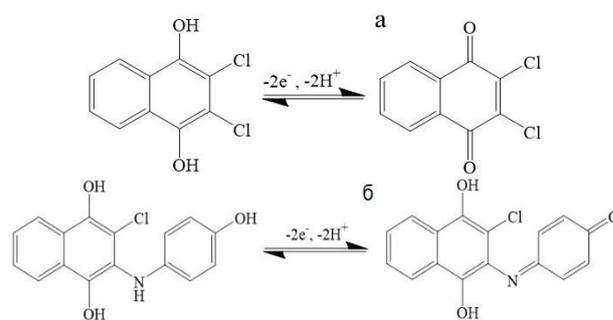


Рис. 3. Механизм окисления-восстановления а) NQ б) NQ1 на ИМГЭ  
Fig. 3. The mechanism of a) NQ б) NQ1 oxidation-reduction on IMGE

#### Разработка методики количественного определения NQ и NQ1 методом вольтамперометрии

Для разработки методики определения NQ и NQ1 в модельном растворе на ИМГЭ необходимо предварительное изучение влияния различных факторов на аналитический сигнал исследуемых веществ.

В ходе эксперимента выяснилось, что катодный сигнал NQ сильно зависит от pH фонового электролита. При уменьшении pH фонового электролита от 6 до 2 ток пика электровосстановления NQ увеличивается, при этом достигая максимального значения при  $\text{pH} = 2$ . При  $\text{pH}$  фонового элек-

тролита от 6 до 12 интенсивность тока значительно уменьшается. Данная закономерность объясняется участием ионов водорода в электрохимической реакции и, следовательно, облегчением процесса электровосстановления в кислой среде [30].

Оптимальные значения потенциала и времени накопления были установлены экспериментальным путем и составили +1 В и 50 с соответственно. При этом для определения потенциала накопления исследовалась область значений от -2 до +2 В, а для определения времени накопления от 1 до 100 с. При увеличении времени электролиза величина регистрируемого при этом тока практически не меняла своего значения.

Влияние скорости сканирования потенциала на сигнал электровосстановления NQ изучалось в диапазоне от  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $300 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в спиртовом растворе  $0,1 \text{ М NaClO}_4$  на ИМГЭ (рН = 2,0) при потенциале накопления 1 В и времени накопления 50 с. Для дальнейших исследований была выбрана скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При оценке влияния рН на аналитический сигнал электроокисления NQ1 выяснилось, что при рН фонового электролита от 6 до 12 интенсивность тока значительно увеличивается, достигая при этом своего максимального значения при рН = 10. Это можно объяснить более высокой активностью иминогруппы в щелочной среде [31-32].

Для вольтамперометрического определения NQ1 были подобраны следующие рабочие условия: потенциал накопления -1 В, время накопления 30 с, скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

После подбора рабочих условий для определения веществ NQ и NQ1 были построены градуировочные зависимости значения аналитического сигнала от концентрации исследуемых веществ в растворе методом линейной сканирующей вольтамперометрии в режиме первой производной (рис. 4).

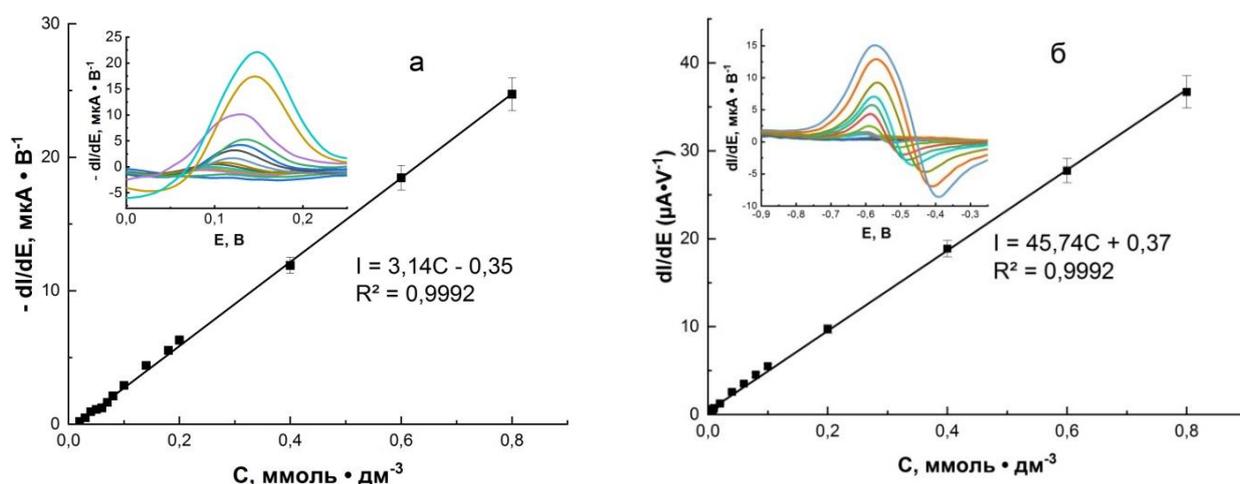


Рис. 4. Зависимость тока а) электровосстановления NQ (рН 2,0) б) электроокисления NQ1 (рН 10,0) от концентрации в спиртовом растворе  $0,1 \text{ М NaClO}_4$  на ИМГЭ относительно ХСЭ ( $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KCl}$ ); скорость сканирования потенциала  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вставка а) катодные вольтамперограммы NQ в диапазоне концентраций  $2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ ; б) анодные вольтамперограммы NQ1 в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$

Fig. 4. Current dependence on a) NQ electroreduction (pH 2.0) б) NQ1 electrooxidation (pH 10.0) on concentration in  $0.1 \text{ М NaClO}_4$  ethanol solution (pH 4.0) at the IMGE vs. silver chloride electrode ( $1 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KCl}$ ); potential scan rate  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Insert a) NQ cathodic voltammograms in the concentration range  $2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ ; б) anodic voltammograms of NQ1 in the concentration range  $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1

Количественные характеристики определения NQ и NQ1 в модельных растворах (n=5; P=0,95)  
Table 1. Quantitative characteristics of NQ and NQ1 determination in model solutions (n=5; P=0.95)

Вещество	Потенциал, В	Уравнение регрессии	Диапазон определяемых концентраций, моль · л <sup>-1</sup>	Предел обнаружения LOD, моль · л <sup>-1</sup>
NQ	0,12	$I=3,14C-0,35$ ( $R^2=0,9992$ )	$2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
NQ1	-0,58	$I=45,74C+0,37$ ( $R^2=0,9992$ )	$1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2

Количественное определение NQ и NQ1 в субстанции (n=5; P=0,95)

Table 2. Quantitative determination of NQ and NQ1 in substance (n=5; P=0.95)

Вещество	Введено (моль·л <sup>-1</sup> )	Найдено (моль·л <sup>-1</sup> )	S <sub>r</sub> (СКО)	t <sub>расч</sub>	t <sub>табл</sub>
NQ	4·10 <sup>-5</sup>	4,2·10 <sup>-5</sup>	0,12	1,58	2,78
	6·10 <sup>-5</sup>	6,14·10 <sup>-5</sup>	0,16	1,03	
	8·10 <sup>-5</sup>	8,1·10 <sup>-5</sup>	0,11	0,79	
NQ1	4·10 <sup>-6</sup>	4,27·10 <sup>-6</sup>	0,16	1,98	2,78
	6·10 <sup>-6</sup>	6,22·10 <sup>-6</sup>	0,13	1,73	
	8·10 <sup>-6</sup>	8,19·10 <sup>-6</sup>	0,1	1,57	

Количественные характеристики определения NQ и NQ1 в модельных растворах представлены в табл. 1.

Графики носят линейный характер в заявленных диапазонах концентраций. Правильность методики количественного определения веществ NQ и NQ1 в субстанции проверялась методом "введено-найденно", табл. 2.

Из табл. 2 следует, что данные, полученные методом вольтамперометрии, удовлетворительны. На основании чего разработанная методика может быть использована для определения NQ и NQ1.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, произведенные исследования показали, что процесс окисления-восстановления NQ имеет квазиобратимый, а для NQ1 обратимый характер с участием 2-ух электронов. Предложен механизм протекания процессов. На основе проведенных исследований разработана методика вольтамперометрического определения NQ и NQ1 на импрегнированном графитовом электроде в субстанциях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022, РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001 и в рамках программы развития ТПУ.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The research was supported by the Russian State assignment "Science" FSWW-2020-0022, Russian Foundation for Basic Research Project 19-53-26001 and TPU development program.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Bhasin D., Chettiar S.N., Etter J.P., Mok M., Li P.K.** Anticancer activity and SAR studies of substituted 1, 4-naphthoquinones. *Bioorg. Med. Chem.* 2013. V. 21. N 15. P. 4662-4669. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.05.017.
- Esteves-Souza A., Lucio K.A., Cunha A.S.D., Pinto A.D.C., Lima E.L.D.S., Camara C.A., Vargas M.D., Gattass C.R.** Antitumoral Activity of New Polyamine-Naphthoquinone Conjugates. *Oncol. Rep.* 2008. V. 20. N 1. P. 225-231. DOI: 10.3892/or.20.1.225.
- Ibis C., Ayla S.S., Bahar H., Stasevych M.V., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V.** Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Novel Piperidinolyl-, Piperidinyl-, and Piperazinyl-Substituted Naphthoquinone Compounds and Their Reactions with Some Thiols. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2015. V. 190. N 9. P. 1422-1433. DOI: 10.1080/10426507.2014.986268.
- Tandon V.K., Maurya H.K., Mishra N.N., Shukla P.K.** Design, synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur containing hetero-1, 4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents. *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. N 8. P. 3130-3137. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.03.006.
- Polyakov N., Leshina T., Fedenok L., Slepneva I., Kirilyuk I., Furso J., Weiner L.** Redox-active quinone chelators: properties, mechanisms of action, cell delivery, and cell toxicity. *Antioxid. Redox Signal.* 2018. V. 28. N 15. P. 1394-1403. DOI: 10.1089/ars.2017.7406.
- Doroshov J.H.** Mechanisms of anthracycline-enhanced reactive oxygen metabolism in tumor cells. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2019. V. 2019. P. 1-14. DOI: 10.1155/2019/9474823.
- Uchimiya M., Stone A.T.** Reversible redox chemistry of quinones: impact on biogeochemical cycles. *Chemosphere.* 2009. V. 77. N 4. P. 451-458. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.025.
- Lara L.S., Moreira C.S., Calvet C.M., Lechuga G.C., Souza R.S., Bourguignon S.C., Pereira M.C.S.** Efficacy of 2-hydroxy-3-phenylsulfanylmethyl-[1,4]-naphthoquinone derivatives against different Trypanosoma cruzi discrete type units: Identification of a promising hit compound. *Eur. J. Med. Chem.* 2018. V. 144. P. 572-581. DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.12.052.
- Hillard E.A., De Abreu F.C., Ferreira D.C.M., Jaouen G., Goulart M.O.F., Amatore C.** Electrochemical parameters and techniques in drug development, with an emphasis on quinones and related compounds. *ChemComm.* 2008. N 23. P. 2612-2628. DOI: 10.1039/b718116g.
- Guin P.S., Das S., Mandal P.C.** Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V. 2011. P. 1-22. DOI: 10.4061/2011/816202.
- Aminin D., Polonik S.** 1, 4-Naphthoquinones: Some biological properties and application. *Chem. Pharm. Bull.* 2020. V. 68. N 1. P. 46-57. DOI: 10.1248/cpb.c19-00911.
- Benites J., Valderrama J. A., Bettega K., Pedrosa R.C., Calderon P. B., Verrax J.** Biological evaluation of donor-acceptor aminonaphthoquinones as antitumor agents. *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. N 12. P. 6052-6057. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.10.006.
- Schneider T., Muthukumar Y., Hinkelmann B., Franke R., Döring M., Jacob C., Sasse F.** Deciphering intracellular targets of organochalcogen based redox catalysts. *MedChemComm.* 2012. V. 3. N 7. P. 784-787. DOI: 10.1039/C2MD20049J.

14. **McClendon A.K., Osheroff N.** DNA topoisomerase II, genotoxicity, and cancer. *Mutat. Res. Fund. Mol. M.* 2007. V. 623. N 1-2. P. 83-97. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2007.06.009.
15. **Ayla S. S., Bahar H., Yavuz S., Hazer B., Ibis C.** The synthesis and characterization of novel quinone–amine polymers from the reactions of 2, 3-dichloro-1, 4-naphthoquinone and polyoxypyrenediamines. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2016. V. 191. N 3. P. 438-443. DOI: 10.1080/10426507.2015.1100187.
16. **Ibis C., Shntaif H.A., Bahar H., Ayla S.S.** An investigation of nucleophilic substitution reactions of 2, 3-dichloro-1, 4-naphthoquinone with various nucleophilic reagents. *J. Serbian Chem. Soc.* 2015. V. 80. N 6. P. 731-738. DOI: 10.2298/JSC141124021I.
17. **Ibis C., Ayla S. S., Tulegenova D., Bahar H.** Reactions of Substituted Indoles with 2, 3-Dichloro-1, 4-naphthoquinone and Electrochemical Properties of Some 2, 3-Substituted 1, 4-Naphthoquinones. *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. N 4. P. 546-553. DOI: 10.1134/S1070428019040213.
18. **Maurya H.K.** Synthetic and biological utility of 2, 3-dichloro-1, 4-naphthoquinone: a review. *Int. J. Res. Granthaalayah.* 2019. V. 7. N 10. P. 293-347. DOI: 10.29121/granthaalayah.v7.i10.2019.399.
19. **Band P.R., Abanto Z., Bert J., Lang B., Fang R., Gallagher R.P., Le N.D.** Prostate cancer risk and exposure to pesticides in British Columbia farmers. *Prostate.* 2011. V. 71. N 2. P. 168-183. DOI: 10.1002/pros.21232.
20. **Pluth T.B., Zanini L.A.G., Battisti L.D.E.** Pesticide exposure and cancer: an integrative literature review. *Saúde em debate.* 2019. V. 43. P. 906-924. DOI: 10.1590/0103-1104201912220.
21. **Tandon V. K., Maurya H. K., Kumar S., Rashid A., Panda D.** Synthesis and evaluation of 2-heteroaryl and 2, 3-diheteroaryl-1, 4-naphthoquinones that potently induce apoptosis in cancer cells. *RSC Adv.* 2014. V. 4. N 24. P. 12441-12447. DOI: 10.1039/C3RA47720G.
22. **Rožanov D., Cheltsov A., Nilsen A., Boniface C., Forquer I., Korkola J., Spellman P.** Targeting mitochondria in cancer therapy could provide a basis for the selective anti-cancer activity. *PLoS One.* 2019. V. 14. N 3. P. 1-26. DOI: 10.1371/journal.pone.0205623.
23. **Khristunova E., Berek J., Kratochvil B., Korotkova E., Dorozhko E., Vyskocil V.** Electrochemical immunoassay for the detection of antibodies to tick-borne encephalitis virus by using various types of bioconjugates based on silver nanoparticles. *Bioelectrochemistry.* 2020. V. 135. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2020.107576.
24. **Silva L. P., Vicentini F. C., Lourencao B. C., Oliveira G. G., Lanza M. R., Fatibello-Filho O.** A new sensor architecture based on carbon Printex 6L to the electrochemical determination of ranitidine. *J. Solid State Electrochem.* 2016. V. 20. N 9. P. 2395-2402. DOI: 10.1007/s10008-016-3143-5.
25. **Колпакова Н.А.** Моделирование кинетики электрохимических реакций. Т.: Изд-во ТПУ. 2010. 202 с. **Kolpakova N.A.** Modeling the kinetics of electrochemical reactions. T.: Izd-vo TPU. 2010. 202 p. (in Russian).
26. **Попова В.А., Пономарева М.Н., Короткова Е.И.** Определение L-аргинина в биологически активной добавке методом вольтамперометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6191. **Popova V.A., Ponomareva M.N., Korotkova E.I.** L-arginine determination in biologically active additive by voltammetry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 7. P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6191.
27. **Compton R., Banks C.** Understanding voltammetry. London: Imperial college press. 2011. 429 p. DOI: 10.1142/p726.
28. **Compton R., Banks C.** Understanding voltammetry (2nd edition). London: Imperial college press. 2011. 497 p.
29. **Gamboa-Valero N., Astudillo P.D., González-Fuentes M.A., Leyva M.A., Rosales-Hoz M.D.J., González F.J.** Hydrogen bonding complexes in the quinone-hydroquinone system and the transition to a reversible two-electron transfer mechanism. *Electrochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 602-610. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.060.
30. **Bard A.J., Faulkner L.R.** Electrochemical methods: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons. 2001. 864 p.
31. **Sharafi-Kolkeshvandi M., Nematollahi D., Nikpour F., Bayat M., Soltani E.** Electrochemical behavior of 2-aminodiphenylamine and efficient factors on the site-selectivity of sulfonylation reaction: Experimental and theoretical studies. *Electrochim. Acta.* 2016. V. 222. P. 845-855. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.046.
32. **Nikolić K., Aleksić M.M., Kapetanović V., Agbaba D.** Voltammetric and theoretical studies of the electrochemical behavior of cephalosporins at a mercury electrode. *J. Serbian Chem. Soc.* 2015. V. 80. N 8. P. 1035-1049. DOI: 10.2298/JSC150129019N.

Поступила в редакцию 04.04.2022

Принята к опубликованию 05.07.2022

Received 04.04.2022

Accepted 05.07.2022