

Я. Страдынь, Л. Баумане, А. Калныньш,
Я. Улдрикис, Э. Бисениекс, Я. Пойканс, Г. Дубурс

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-КАРБОКСИ-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ*

В апротонном ацетонитриле методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) определены потенциалы электрохимического окисления на дисковом электроде 1,4-дигидропиридинов, замещенных группами 4-COON, 4-COOR, 4-CONRR', и потенциалы электрохимического восстановления образовавшихся продуктов на кольцевом электроде. Установлено, что в реакции окисления образуются протонированные пиридины как с заместителем в положении 4 гетероцикла, так и 4-незамещенные производные. В случае 4-алкоксикарбонилзамещенных соединений в основном сохраняется заместитель в положении 4. 1,4-Дигидрированные производные изоникотиновой кислоты при окислении, как правило, теряют заместитель в положении 4, а для соответствующих 4-карбамоилпроизводных зарегистрированы оба вида продуктов. При электрохимическом окислении изученных производных 3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридина заместитель в положении 9 гетероцикла в основном сохраняется.

Ключевые слова: 4-карбокси-1,4-дигидропиридины, метод вращающегося электрода с кольцом (ВДЭК), электрохимическое восстановление, электрохимическое окисление.

Производные 2,6-диметил-3,5-диалкоксикарбонил-1,4-дигидропиридина, в том числе содержащие различные заместители в положении 4 гетероцикла, а также 1,4-дигидроникотинамиды рассматриваются как модельные соединения кофермента НАДН. Химической основой трансформации $\text{НАДН} \rightleftharpoons \text{НАД}^+$ является окисление 1,4-дигидропиридиновой структуры в пиридиновую [1]. Механизм этого перехода интересен с точки зрения органической химии и медицинской биохимии. С другой стороны, карбонилпроизводные 1,4-дигидропиридина обладают ценными фармакологическими свойствами (например, производные 1,4-дигидроизоникотиниламинокислоты являются антиаритмиками, нейропротекторами, нейромодуляторами [2]). В зависимости от окисляющих агентов, химической структуры вступающих в реакцию соединений и условий среды пути окисления 1,4-дигидропиридинов могут быть различными и приводить к разным продуктам окисления [3–6]. При электрохимическом окислении 1,4-дигидропиридинов [7–10] в протонных средах имеет место 2e-процесс, в результате которого образуется соответствующий пиридин. В апротонных средах окисление 1,4-дигидропиридинов протекает

* Посвящается светлой памяти А. Н. Коста, многолетнее сотрудничество с которым углубило понимание химии гетероциклов в Латвии.

постадийно, в некоторых случаях с образованием относительно стабильных первичных продуктов – катион-радикалов, а конечным продуктом является соответствующая пиридиниевая соль (или пиридин в случае N-незамещенных 1,4-дигидропиридинов). Суммарные реакции электрохимического окисления 1,4-дигидропиридинов можно представить в виде:

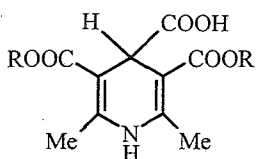


Электрохимическое окисление дигидропиридинов является одним из наиболее часто применяемых модельных методов изучения названных выше процессов, причем исследования проводятся на стационарных (методом циклической вольтамперометрии) или на вращающихся микроэлектродах (с применением дискового электрода или дискового электрода с кольцом). Электрохимические реакции можно рассматривать как модели для понимания механизма (ЕС, СЕ или ЕСЕС, ЕЕС) постадийного отщепления электронов и протонов (или атомов водорода) в процессе окисления 1,4-дигидропиридинов, а также как удобные реакции для детекции структуры продуктов окисления.

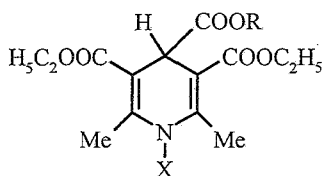
Продуктом химического окисления 4-карбонилзамещенных производных 2,6-диметил-3,5-диалкоксикарбонил-1,4-дигидропиридина в случае соединений с группами 4-COОН и 4-CONRR' является соответствующий 4-незамещенный пиридин, в то время как в случае 1,4-дигидропиридинов с группой 4-COOR при окислении в большинстве случаев отщепляется протон и окисленный гетероцикл сохраняет сложноэфирную группировку в положении 4 [11]. То же относится и к их полициклическим производным – 10,12-диоксо-5,10,11,12-тетрагидроиндено[1,2-*b*;2',1-*e*]пиридинкарбоновой кислоте, ее сложным эфирам и амидам [11]. Однако в работе [12] показано, что при окислении этих соединений в более "мягких" условиях, например кислородом воздуха при комнатной температуре, заместитель COОН в положении 4 гетероцикла сохраняется.

Целью настоящей работы было выяснить, какие продукты образуются в процессе электрохимического окисления 4-карбонилзамещенных 1,4-дигидропиридинов в апротонной среде. Изученные производные 2,6-диметил-1,4-дигидропиридина, содержащие в положении 4 дигидропиридинового цикла карбоксильную группу (соединения **1a-d**), сложноэфирные (соединения **2a-e**) или амидные группировки (соединения **3a-d**), а в положениях 3 и 5 гетероцикла – различные алкоксикарбонильные заместители, являются гидрированными производными изоникотиновой кислоты. Для сравнения проведено исследование соединений с более сложной структурой гетероцикла – производных 3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксо-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридина (соединения **4a-c**), также имеющих в положении 9 гетероцикла сложноэфирную, амидную или карбоксильную группировку.

Для выяснения структуры восстанавливающихся на кольцевом электроде продуктов изучены соответствующие 4-незамещенные 1,4-дигидропиридины (соединения **5a-d**), пиридиниевые соли (соединения



1a-d

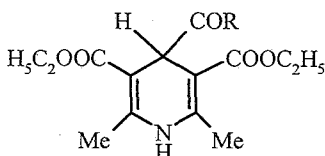


2a-e

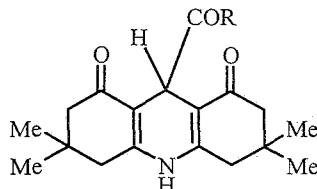
1 a R = Me; b R = C₂H₅; c R = C₃H₇; d R = CHMe₂;

2 a R = Me; b R = Me; c R = C₂H₅; d R = CHMe₂; e R = CMe₃;

2 a X = Me; 2b-e X = H



3a-d

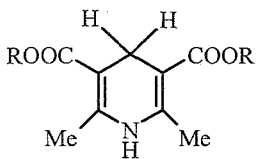


4a-c

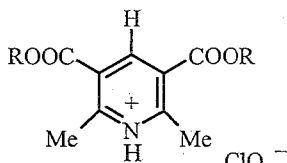
3 a R = NH₂; b R = NHMe; c R = NMe₂; d R = N(C₂H₅)₂;

4 a R = OH; b R = OMe; c R = NH₂

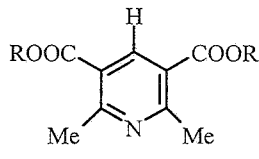
6b,d) и пиридины (соединения 7b,d), а также окисленные формы — пиридиновые соли (соединения 8b,d, 9) и пиридин 10, содержащие в положении 4 заместитель. Исследованы также модельные соединения полициклического строения — дигидро-, протонированная и нейтральная формы, не содержащие заместитель в положении 9 гетероцикла (11, 12, 13 соответственно), а также протонированная и нейтральная окисленные формы, содержащие заместитель COOH (14 и 15 соответственно):



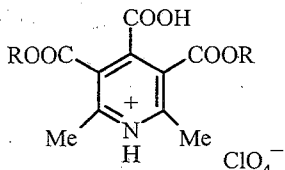
5a-d



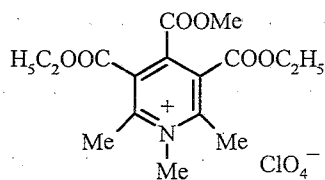
6b,d



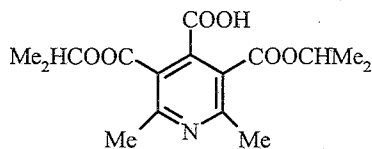
7b,d



8b,d

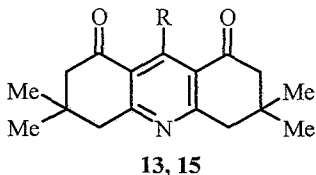
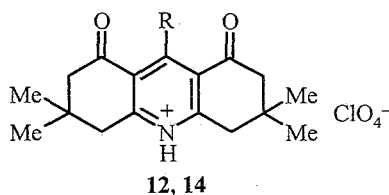
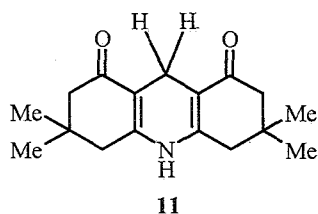


9



10

5-8 a R = Me, b R = C₂H₅, c R = C₃H₇, d R = CHMe₂



12, 13 R = H; 14, 15 R = COOH

Электрохимические исследования дигидропиридинов проводились в ацетонитриле: электроокисление на вращающемся дисковом электроде, а электровосстановление образовавшихся продуктов — на кольцевом электроде (потенциалы окисления/восстановления и числа электронов, затраченных в ходе электрохимической реакции, приведены в таблицах).

При электрохимическом окислении производных 1,4-дигидропиридинового строения на дисковом электроде в основном обнаруживается одна полярографическая волна, высота которой близка двухэлектронному уровню. В случае соединений, содержащих карбоксильную группу в положении 4 гетероцикла, наблюдается раздвоение этой волны, однако по суммарной высоте она также близка двухэлектронному уровню (соединения 1a-d). Это может быть вызвано диссоциацией протона в карбоксильной группе, следовательно, окислению подвергаются две равновесные формы соединения. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что введение карбокси-, карбалкокси- или карбамоильного остатка в положение 4 гетероцикла затрудняет электрохимическое окисление и сдвигает потенциал на 100–200 мВ в сторону положительных значений по сравнению с электроокислением 4-незамещенных 1,4-дигидропиридинов. Электрохимическое же восстановление как гидрированных исходных соединений, так и продуктов гетероароматического строения при введении карбоксильной группы протекает легче. На вольтамперной кривой первая волна восстановления, соответствующая восстановлению 4-карбонилзамещенных пиридиниевых солей, проявляется в диапазоне от –0.9 до –1.2 В относительно Ag/AgNO₃ электрода сравнения, пиридинов — от –1.8 до –2.0, а 1,4-дигидропиридинов — от –2.0 до –2.4 В. Модельные 4-незамещенные дигидропиридины, пиридины и пиридиниевые соли восстанавливаются труднее и потенциал сдвигается на 200–400 мВ в сторону отрицательных значений (см. табл. 2). При электрохимическом окислении N-незамещенных производных 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты, также как N-замещенного соединения, на кольцевом электроде детектируются волны восстановления протонированных форм пиридина, а не нейтральных пиридинов, образование которых предполагается в случае N-незамещенных производных 1,4-дигидропиридина [9]. Имеется несколько возможностей образования пиридиниевой соли в 2e-процессе

окисления 1,4-дигидропиридинов. Во-первых, реакция окисления может протекать по механизму ECE с сохранением протона у атома азота, аналогично электрохимическому окислению N-замещенных 1,4-дигидропиридинов. Во-вторых, протонизации подвергается молекула пиридина, образовавшаяся после отщепления двух электронов и двух протонов. Для выяснения этого вопроса было проведено электрохимическое окисление соединения **1d** с добавлением к исходному раствору соответствующего пиридина **10**. При неизменной концентрации окисляемого дигидропиридина высота волны восстановления пиридиниевой соли **8d** увеличивалась с повышением концентрации пиридина **10** в исходном растворе. Это свидетельствует о том, что нейтральная молекула пиридина на кольце восстанавливается в форме пиридиниевых катионов и, следовательно, если при электроокислении первоначально образовались нейтральные молекулы пиридина, то по пути от дискового к кольцевому электроду они преобразуются и детектируются на кольце в виде пиридиниевых катионов.

Чтобы идентифицировать образовавшиеся продукты, потенциалы полуволн, зарегистрированных на кольцевом электроде продуктов электрохимического окисления на дисковом электроде гидрированных соединений, были сопоставлены с потенциалами модельных соединений, зарегистрированных в аналогичных условиях, а также со значениями потенциалов восстановления самих изучаемых 1,4-дигидропиридинов.

Например, для 1,4-дигидропроизводного замещенной 4-изоникотиновой кислоты **1b** на кольцевом электроде зарегистрированы четыре волны восстановления. Две из них – при потенциалах -2.34 и -2.68 В можно отнести к восстановлению исходного 1,4-дигидропиридина **1b**, который в растворе содержится в избытке. Значение же потенциала восстановления первой волны (-0.98 В) совпадает со значением потенциала восстановления соответствующей модельной 4-замещенной пиридиниевой соли **8b**. Следующая волна при потенциале -1.35 В соответствует волне восстановления другого модельного соединения – 4-незамещенной пиридиниевой соли **6b**, которая образуется также при окислении 4-незамещенного производного 1,4-дигидропиридина **5b**. Соотношение высот волн и характер продуктов, восстанавливающихся на кольцевом электроде, практически не зависят от того, проводится ли электролиз на дисковом электроде при потенциалах предельного тока первой либо второй волны окисления производных 4-изоникотиновой кислоты **1b**. При электрохимическом окислении соединения **1d** в основном образуется продукт с потенциалом восстановления -1.41 В, что свидетельствует об отщеплении карбоксильной группы, приводящем к 4-незамещенной пиридиниевой соли **6d**. Слабо выраженная волна при потенциале -1.05 В соответствует продукту **8d** – пиридиниевой соли с карбоксильным заместителем в гетероцикле. По соотношению высот первых двух волн восстановления можно было бы судить о количестве того или иного продукта, однако осуществить строго количественный анализ затруднительно ввиду того, что помимо протонированных пиридинов в качестве продуктов могут образоваться и нейтральные пиридины, которые невозможно определить из-за перекрывания волн восстановления, например, 4-замещенного 1,4-дигидропиридина **1b** (-2.38 В)

Таблица 1

Потенциалы полуволн ($E_{1/2}^{ок}$, В) и числа электронов (n) электрохимического окисления на дисковом электроде, потенциалы полуволн ($E_{1/2}^{вос}$, В) и числа электронов (n) электрохимического восстановления на кольцевом электроде производных 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты 1–3, полициклических аналогов 4 и продуктов, образующихся при их окислении

Со- еди- нение	Исходное соединение				Продукты окисления									
					1-я волна		2-я волна		3-я волна		4-я волна		5-я волна	
	$E_{1/2}^{ок}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n
1a	0.82	1.1	-2.34	1.1	-0.92	0.3	-1.32	1.3			-2.34	0.6	-2.70	0.3
	1.05	0.8	-2.70	0.3										
1b	0.73	2.0	-2.38	1.1	-0.98	0.4	-1.35	1.5			-2.37	0.6	-2.68	0.2
	0.99	0.2	-2.70	0.2										
1c	0.84	0.8	-2.39	1.1	-1.02	0.1	-1.35	1.3			-2.39	1.6	-2.68	0.4
	1.06	0.8	-2.8											
1d	0.70	0.3	-2.46	0.6	-1.05	0.1	-1.41	0.9	-1.81	0.1	-2.46	0.8	-2.78	0.5
	0.95	1.0	-2.78	0.5										
2a	0.87	1.8	-2.61	1.9	-0.97	1.6	-1.31	0.3	-1.99	0.3			-2.61	1.6
					-1.22	0.5								
2b	0.90	2.0	-1.99	0.3	-0.99	1.5			-1.99	0.4			-2.58	1.2
			-2.58	1.2										
2c	0.93	2.0	-2.58	1.0	-0.99	1.3	-1.35	0.3	-1.98	0.6			-2.58	1.0
2d	0.93	2.0	-2.58	1.0	-0.99	1.4	-1.35	0.2	-1.90	0.5			-2.58	1.0
2e	0.91	1.6	-2.60	1.0	-1.01	0.8	-1.35	0.2	-1.98	0.5	-2.38	0.4	-2.63	1.2
3a	0.89	1.1	-2.61	0.8	-1.16	0.2	-1.38	0.4	-1.74	0.8			-2.63	0.9
3b	0.80	0.7	-2.59	0.5			-1.37	0.6	-1.69	0.5	-2.34	0.2	-2.59	0.5
3c	0.88	1.5	-2.57	1.0			-1.37	0.6	-1.75	0.6			-2.57	1.0
3d	0.89	1.1	-2.61	0.8	-1.20	0.2	-1.37	0.4	-1.73	0.8			-2.61	0.8
3e	0.91	1.4	-2.56	0.5			-1.37	0.5	-1.68	0.7	-2.32	0.1	-2.58	0.5
4a	1.12	1.2	-1.75	0.8	-0.77	0.4	-1.24	0.1			-1.75	0.8	-2.35	1.0
			-2.35	1.0										
4b	1.05	1.4	-1.97	0.6	-0.54	0.7					-1.89	0.9	-2.42	0.7
			-2.42	0.7										
4c	0.82	1.7	-1.91	0.8	-0.58	0.3	-1.30	0.1			-1.94	1.0	-2.45	1.0
			-2.45	1.1										

Таблица 2

Потенциалы полуволн ($E_{1/2}^{ок}$, В) и числа электронов (n) электрохимического окисления на дисковом электроде, потенциалы полуволн ($E_{1/2}^{вос}$, В) и числа электронов (n) электрохимического восстановления на кольцевом электроде модельных соединений 5–15 и продуктов, образующихся при окислении дигидрированных форм 5 и 15

Со- еди- не- ние	Исходное соединение				Продукты окисления					
					1-я волна		2-я волна		3-я волна	
	$E_{1/2}^{ок}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n	$E_{1/2}^{вос}$, В	n
5a	0.60	2.0	-2.74	1.0	-1.32	1.5			-2.74	1.0
5b	0.64	2.0	-2.68	1.0	-1.35	1.5			-2.68	1.0
5c	0.71	2.0	-2.27	0.3	-1.40	1.4	-2.20	0.7	-2.76	0.8
5d	0.55	1.3	-2.76	0.8	-1.41	1.3	-2.43	0.7	-2.76	0.8
			-2.43	0.5						
6b			-1.33	1.2						
			-2.35	1.2						
6d			-1.41	1.2						
			-1.80	0.2						
			-2.43	0.5						
			-2.76	0.4						
7b			-2.35	1.0						
7d			-2.27	0.8						
8b			-0.98	0.5						
			-1.90	0.8						
8d			-1.05	1.3						
			-1.50	0.2						
			-1.78	1.6						
9			-0.98	1.3						
			-1.72	1.3						
10			-1.82	0.8						
			-2.58	0.3						
11	0.67	1.6	-2.06	0.8	-1.40	1.4	-2.06	0.7	-2.53	1.5
			-2.53	1.5						
12			-0.87	1.5						
			-1.40	0.2						
			-2.10	0.8						
13			-1.98	1.1						
14			-0.77	1.3						
			-1.40	0.1						
			-2.37	0.9						
15			-1.75	1.4						

и 4-незамещенного пиридина **7b** (-2.34 В). Таким образом, можно сделать вывод о том, что в качестве продуктов электрохимического окисления соединений **1b** и **1d** могут образоваться как 4-замещенные, так и 4-незамещенные протонированные пиридины **8b**, **8d** и **6b**, **6d**. В случае электроокисления соединений **2a-e**, содержащих сложноэфирную группировку в положении 4 гетероцикла, основным продуктом, детектируемым на кольцевом электроде, является 4-замещенная протонированная форма пиридина. Значение потенциала полуволны первой волны восстановления продукта электрохимического окисления N-замещенного соединения **2a** (-0.99 В) соответствует потенциалу полуволны восстановления модельного соединения **9**. Так как при электрохимическом окислении N-незамещенных производных **2b-e** также обнаружена волна восстановления при этом потенциале, то с высокой долей вероятности можно утверждать, что и N-незамещенные производные **2b-e** окисляются с сохранением заместителя в положении 4 гетероцикла. Однако на кольцевом электроде детектируется и вторая волна восстановления при потенциале -1.35 В, которая, вероятно, соответствует восстановлению 4-незамещенного продукта **6b**. Высота этой волны и, следовательно, количество продукта значительно меньше, чем 4-замещенного продукта (аналога **9**), а для соединения **2b** такая волна отсутствует полностью. Аналогичным образом можно анализировать соединения, для которых были доступны модельные незамещенные соединения, в случае же отсутствия таковых можно воспользоваться аналогией с близкими по структуре соединениями.

В условиях электрохимического окисления производных 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты почти во всех случаях образуются оба вида продуктов, т.е. процесс протекает как с сохранением заместителя в положении 4 гетероцикла, так и с его отрывом. Строение заместителя влияет лишь на соотношение обоих продуктов реакции. Если при электрохимическом окислении сложных эфиров изоникотиновой кислоты преобладает продукт с заместителем в положении 4, метилового эфира **2b** — только продукт с 4-COOCN₃, то в случае соединений с группой COOH в основном обнаруживается продукт с отщепленной карбоксильной группой. Переход от метокси- к более сложным эфирным группам в заместителе в положении 4 гетероцикла облегчает его отщепление (соединения **2b-e**). Удлинение алкильной цепочки в карбалкоксизаместителях в положениях 3 и 5 гетероцикла также приводит к дестабилизации группы 4-COON (соединения **1a-d**). В отношении замещенных амидов изоникотиновой кислоты нам не удалось выявить достоверных закономерностей, возможно, потому, что эти соединения малорастворимы в ацетонитриле и волны восстанавливающихся продуктов выражены слабо, а также из-за отсутствия модельных соединений, содержащих амидный заместитель.

Усиление электронодонорных свойств алкилов в сложноэфирных группах в положениях гетероцикла как 3, 5, так и 4 способствует отщеплению 4-карбонильного заместителя. Подобное свойство отмечено при химическом окислении 4-алкил- и 4-аралкилпроизводных 1,4-дигидропиридина [5, 13, 14]. Отщепление 4-алкилгруппы от 1,4-дигидропиридина (в отличие

от 1,4-дигидропиридинов с 4-арилгруппой) наблюдалось и при окислении цитохромом P-450, который действовал как *Ie*-окислитель [4, 6, 15].

Методом ВДЭК были изучены также три полициклических дигидропроизводных, замещенных группами COOH, COOCH₃ и CONH₂ (соединения **4a-c**, табл. 1), и некоторые соединения, моделирующие гидрированную изоникотиновую кислоту (см. табл. 2). Анализ полученных результатов указывает на то, что полициклические аналоги 1,4-дигидропиридина окисляются труднее, чем соответствующие моноциклические соединения. Образующиеся продукты окисления, соответственно, восстанавливаются легче. В случае карбметокси-заместителя в процессе окисления полностью сохраняется заместитель в положении 4 и образуется протонированный продукт, аналогичный **14**. Для производного с заместителем COOH **4a** были синтезированы все модельные соединения предполагаемых продуктов окисления. При сравнении видно, что потенциал восстановления продукта (-0.77 В) – протонированной формы **14** – сдвинут в сторону положительных значений на 170 мВ по сравнению с потенциалом восстановления моноциклического аналога **8b** и на 100 мВ – по сравнению с потенциалом восстановления 4-незамещенного полициклического продукта **12**. При окислении соединений **4a** и **4c** на полярограммах регистрируется вторая, слабо выраженная волна при потенциале полуволны -1.3 В. Ее отнесение к определенному продукту затруднительно, поскольку таким значением потенциала не обладал ни один из изученных модельных продуктов окисления, а в этом районе потенциалов может протекать дальнейшее восстановление как **14**, так и **12**. Однако достаточно достоверно можно говорить о том, что при электрохимическом окислении полициклических аналогов 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты заместитель в положении 4 сохраняется. Этот вывод согласуется с изложенным относительно моноциклических производных 1,4-дигидропиридина и показывает, что выраженные электроноакцепторные свойства в положениях 3, 4 и 5 трициклических конденсированных циклогексеновых производных 1,4-дигидропиридина затрудняют отрыв электронов [16] и при электрохимическом окислении проявляют стабилизирующий эффект в отношении отщепления карбонильного заместителя в положении 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Карбоксипроизводные 1,4-дигидропиридина **1a-d** синтезированы по методу, предложенному в работе [17], 4-карбалкоксипроизводные **2a-e** – [11], 4-карбамоил-производные **3a-d** – [18, 19]. Методика синтеза соединения **4a** описана в работе [20], соединений **4b,c** – [21,22]. N-Незамещенные производные 1,4-дигидропиридина **5a-d** синтезированы по методике, представленной в [23]. Химическое окисление и общая методика синтеза окисленных форм соединений типа **7** дана в [11]. Поскольку непосредственное окисление 4-карбоксилпроизводных 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты протекает с декарбоксилированием, для получения дегидрированных соединений типа **10** использован более длинный путь: 1) приготовление метилового эфира 1,4-дигидроизоникотиновой кислоты, 2) метилирование по азоту (в случае синтеза N-метилзамещенных соединений) последовательной обработкой гидридом натрия в безводной среде и метилиодидом по методу [24], 3) окисление (NaNO₂+CH₃OOH; N₂O₃ в

спирте), 4) гидролиз группы 4-COOCN₃ эквимольным количеством КОН в спирте. Перхлораты производных пиридиния приготовлены из растворов соответствующих пиридинов в хлорной кислоте.

Электрохимические исследования по методу ВДЭК проводились на установке, состоящей из системы вращения электрода Ring-Disk Electrode System Model 636 фирмы PAR (США) и двойного потенциостата E-350 фирмы Bruker. Дисковый и кольцевой электроды изготовлены из стеклогرافита. Вычисленный коэффициент эффективности электродов [25] 0.39, скорость вращения электродов 2000 мин⁻¹. Все потенциалы измеряли относительно 0.1 н. серебряного электрода сравнения (Ag/AgNO₃) в ацетонитриле, очищенном по методике работы [26]. Концентрация деполаризатора для большинства соединений 5.10⁻⁴ моль.л⁻¹, для слаборастворимых соединений – 1.10⁻⁵ моль.л⁻¹. В качестве фонового электролита использовали 1.10⁻¹ моль.л⁻¹ гексафторфосфат тетрабутиламмония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. J. Elving, C. O. Schmakel, K. S. V. Santhanam, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 1 (1976).
2. I. Misane, V. Kluša, M. Dambrova, S. Germane, G. Duburs, E. Bisenieks, R. Rimondini, S. O. Ögren, *European Neuropsychopharmacology*, **8**, 329 (1998).
3. M. B. Taraban, A. I. Krupa, N. E. Polyakov, T. V. Leshina, V. Lūsis, D. Muceniece, G. Duburs, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 151 (1993).
4. R. H. Böcker, F. P. Guengerich, *J. Med. Chem.*, **29**, 1596 (1986).
5. O. Garcia, F. Delgado, A. C. Cano, C. Alvarez, *Tetrah. Lett.*, **34**, 623 (1993).
6. O. Augusto, H. S. Beilan, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.*, **257**, 11288 (1982).
7. Я. П. Стралынь, Ю. И. Бейлис, Я. Р. Улдрикис, Г. Я. Дубур, А. Э. Саусинь, Б. С. Чекавичус, *XTC*, 1525 (1975).
8. J. Ogle, J. Stradins, L. Baumanes, *Electrochim. Acta*, **39**, N 1, 73 (1994).
9. V. Skála, J. Volke, V. Oháňka, J. Kuthan, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **42**, 292 (1977).
10. J. Ludvik, F. Tureček, J. Volke, *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 105 (1985).
11. Г. Я. Дубур, Я. Р. Улдрикис, *XTC*, 354 (1972).
12. Г. Я. Дубур, Г. Я. Ванаг, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 119 (1962).
13. R. W. Saalfrank, S. Reihls, M. Hug, *Tetrah. Lett.*, **34**, 6036 (1993).
14. J.-J. V. Eynde, R. D'Orazio, Y. V. Haverbeke, *Tetrahedron*, **50**, 2479 (1994).
15. F. P. Guengerich, W. R. Brain, M. Iwasaki, M.-A. Sari, C. Bäärnhielm, P. Berntsson, *J. Med. Chem.*, **34**, 1838 (1991).
16. Н. Р. Коноплева, Я. П. Стралынь, Н. П. Скворцов, Г. Я. Дубур, Ю. В. Водзинский, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 678 (1983).
17. Г. Я. Дубур, Я. Р. Улдрикис, *XTC*, 1015 (1969).
18. J. Poikans, G. Tirzitis, E. Bisenieks, J. Uldrikis, V. S. Gurevich, I. A. Mikhailova, G. Duburs, *Eur. J. Med. Chem.*, **29**, 325 (1994).
19. A. Kalniņš, L. Baumanes, J. Stradiņš, E. Bisenieks, J. Poikāns, J. Uldriķis, G. Duburs, *Latv. Ķīm. Žurn.*, N 4, 71 (1998).
20. J. F. Biellmann, H. J. Callot, *Tetrahedron*, **26**, 4799 (1970).
21. R. J. Highet, J. F. Biellmann, *J. Org. Chem.*, **5**, 37 (1972).
22. М. Ф. Бундуле, Э. А. Бисениекс, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Г. Я. Дубур, Я. Р. Улдрикис, *XTC*, 666 (1980).
23. Я. Р. Улдрикис, Г. Я. Дубур, И. В. Дипан, Б. С. Чекавичус, *XTC*, 1230 (1975).
24. А. Э. Саусинь, В. К. Лусис, Г. Я. Дубур, Ю. И. Бейлис, *XTC*, 1508 (1978).
25. М. Р. Тарасевич, Е. И. Хрущева, В. Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*, Наука, Москва, 1987, 247.
26. D. Clark, M. Fleishmann, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 137 (1972).