

## Синтез, электрохимические и масс–спектрометрические свойства макроциклов с одним, двумя и четырьмя 3,3′–бииндолизиновыми редокс–активными фрагментами на 3–(индолизин–2–ил)хиноксалин–2–оной платформе

А. А. Калинин, Д. М. Раков, Л. З. Латыпова, И. Х. Ризванов, В. И. Морозов, В. В. Янилкин, В. А. Мамедов<sup>@</sup>

*Посвящается академику РАН Сinyaшину О.Г. в связи с его 60–летием*

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, 420088 Казань, Россия  
@E-mail: mamedov@iopc.ru*

*Разработан пошаговый подход к синтезу макроциклов, содержащих 2<sup>n</sup> хиноксалиноновых и индолизиновых структурных единиц в составе макроциклического остова. Финальная стадия синтеза макроциклов заключается во внутримолекулярной дегидроциклизации соединений–предшественников, протекающей с созданием углерод–углеродной связи между индолизиновыми фрагментами. Для макроциклов методом ЦВА зарегистрировано трехступенчатое окисление бииндолизиновых фрагментов. Первая и третья стадии обратимы, а вторая – необратима. Окисление при потенциалах первого пика приводит к стабильным катион–радикалам, зарегистрированным методом ЭПР ( $g=2.0024$ ,  $a_{2N} 0.26$  мТ). Фрагментация макроциклов в условиях съемки масс–спектров МАЛДИ, в отличие от ЭИ, протекает с отрывом фенильных радикалов.*

**Ключевые слова:** Макроциклы, хиноксалины, индолизины, йод, дегидроциклизация, вольтамперометрия, ЭПР, масс–спектрометрия.

## Synthesis, Electrochemical and Mass Spectrometric Properties of the Macrocycles with One, Two and Four 3,3′–Biindolizine Redox–Active Fragments on the 3–(Indolizin–2–yl)quinoxalin–2–one Platform

A. A. Kalinin, D. M. Rakov, L. Z. Latypova, I. Kh. Rizvanov, V. I. Morozov, V. V. Yanilkin, and V. A. Mamedov<sup>@</sup>

*Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences O. G. Sinyashin  
on the occasion of his 60<sup>th</sup> Birthday*

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Centre of RAS, 420088 Kazan, Russia  
@Corresponding author E-mail: mamedov@iopc.ru*

*The macrocycles of large size have structural features and possess physical properties and chemical behavior different from their smaller analogues. The interest to these compounds is due to their use as drugs, selective sensors, efficient transistors, organic light-emitting diodes, solar cells. Unfortunately, the entropy of the cyclization prevents the formation of such compounds because of the large number of monomeric units and significant flexibility of acyclic oligomeric precursors, so they are very difficult to be synthesized. It is possible to allocate three approaches to the synthesis of “large macrocycles”. One of them is based on the disclosure of macrocyclic ring of smaller macrocycles, the oligomer-*

ization and subsequent closure into oligomacrocycle. Another approach is a multicomponent macrocyclization (self-assembly), resulting in the formation of a large number of bonds simultaneously. The main approach is a step-by-step synthesis. The examples of the synthesis of macrocyclic oligoanilines, oligopyridines, oligopyrroles, oligothiophenes, oligocarbazoles are known. Oligoquinoxaline or oligoindolizine macrocycles have not been obtained. Step-by-step approach to the synthesis of the macrocycles containing 2<sup>n</sup> quinoxaline and indolizine structural units as a part of a macrocyclic skeleton has been developed. The final stage of the synthesis of macrocycles involves intramolecular dehydrocyclization of the precursors which results in the formation of the carbon-carbon bond between indolizine fragments. Three-step oxidation of biindolizine fragments are registered for the macrocycles by CVA method. The first and third stages are reversible, and the second is irreversible. Oxidation at the potentials of the first peak leads to the stable cation-radicals registered by EPR method ( $g = 2.0024$ ,  $a_{2N} = 0.26$  мТ). The fragmentation of macrocycles under the shooting conditions of MALDI mass-spectrometry measurements, unlike EI, occurs with phenyl radical ejection from the charged molecules.

**Ключевые слова:** Macrocycles, quinoxalines, indolizines, iodine, dehydrocyclization, cyclic voltammetry, EPR, mass-spectrometry.

## Введение

Макроциклы большого размера обладают структурными особенностями и вследствие этого физическими свойствами и химическим поведением отличным от их меньших аналогов. Интерес к таким структурам связан с применением в качестве лекарственных средств,<sup>[1]</sup> селективных сенсоров,<sup>[2]</sup> эффективных транзисторов, органических светодиодов, элементов солнечных батарей.<sup>[3-5]</sup> К сожалению, формированию таких соединений препятствует энтропия процесса циклизации из-за большого количества мономерных единиц и значительной гибкости нециклических олигомерных предшественников, поэтому их весьма трудно синтезировать. Можно выделить три подхода к синтезу “больших макроциклов”. Один из них основывается на раскрытии макроциклического кольца меньших по размеру макроциклов, олигомеризации и последующем замыкании в олигомакроцикл.<sup>[6]</sup> Другой подход – это мультикомпонентная макроциклизация (самосборка), в результате которой происходит образование большого числа связей одновременно.<sup>[7]</sup> Основным же подходом является пошаговый синтез.<sup>[2,8,9]</sup> Известны примеры синтеза макроциклических олигоанилинов,<sup>[5,7]</sup> олигопиридинов,<sup>[1,8]</sup> олигопирролов,<sup>[10-12]</sup> олиготиофенов,<sup>[2,4,5]</sup> олигокарбазолов.<sup>[3]</sup> Олигохиноксалиновые или олигоиндолизиновые макроциклы не получены.

Среди индолизиновых макроциклов, кроме синтезированных в наших работах,<sup>[13-16]</sup> известны макроциклы с одним индолизиновым<sup>[17,18]</sup> и двумя<sup>[19-22]</sup> индолизиновыми (бииндолизиновым) фрагментами. Последние, благодаря редокс-активному фрагменту, относятся к макроциклическим соединениям, способным обратимо реагировать на внешние воздействия. Такие соединения могут выступать в качестве молекулярных переключателей,<sup>[23]</sup> мембранных переносчиков,<sup>[24]</sup> а также представляют большой интерес в создании молекулярных машин и новых сенсоров для современной технологии, основанной на молекулярных процессах.

Ранее нами был разработан метод окислительной димеризации индолизинов в бииндолизины, протекающей под действием йода или системы йод+ацетат на-

трия.<sup>[13,14]</sup> Это метод был успешно применен для получения индолизиновых макроциклов,<sup>[13-16]</sup> для которых характерно редокс-переключаемое связывание некоторых катионов.<sup>[25-28]</sup> В настоящей работе разработан метод получения макроциклов, содержащих 2<sup>n</sup> хиноксалиновых и индолизиновых структурных единиц в составе макроциклического остова, показана универсальность вышеупомянутого метода трансформации индолизин → бииндолизин распространением его на замыкание в макроцикл индолизиновых подандов с длинными спейсерами, изучены электрохимические и масс-спектрометрические свойства макроциклов.

## Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на столике Voetius. ИК-спектры всех соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Vector-22 (Bruker). Спектры <sup>1</sup>H ЯМР всех соединений записаны на Фурье-спектрометре AVANCE-400 (Bruker) с рабочей частотой 400.1 МГц. Химические сдвиги приведены в δ-шкале (экспериментально измерены относительно соответствующих дейтерорастворителей).

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) низкого разрешения получены на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280 °С. Использовалась система прямого ввода вещества в источник. Температура ампулы-испарителя изменялась от 50 °С до 350 °С. Масс-спектры МАЛДИ были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Использовались три режима работы: линейный режим, отражательный режим (Reflector), режим фрагментации (LIFT-TOF/TOF). В режиме высокого разрешения были измерены точные значения масс всех соединений. Для этого вместе с анализируемыми соединениями на мишень наносилась одна из калибровочных смесей: ПЭГ-400, ПЭГ-1000 и ПЭГ-4000 с добавлением CsCl. Хлорид цезия, выступающий в качестве допанта, применялся нами для расширения диапазона калибровки и лучшей кристаллизации ПЭГ на мишени. Образцы растворялись в хлористом метиле в концентрации 10<sup>-6</sup> г/мл. Использовался раствор матрицы *para*-нитроанилин (*p*-NA)<sup>[29,30]</sup> в ацетонитриле (10 мг/мл). Растворы образцов наносились на пластиковую Prespotted Anchor Chip<sup>TM</sup> или металлическую MTP Anchor Chip<sup>TM</sup> мишени методом высушенной капли,<sup>[31]</sup> соотношение анализа и матрицы 1:1000.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1 на двухкоординатном самописце Н 307/2 при скорости развертки потенциала в интервале 10÷200 мВ/с в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ . Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод ( $\delta=3.4 \text{ мм}$ ), впрыснутый во фторопласт. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Потенциалы измерены относительно формального потенциала редокс-системы  $\text{Fc}^{0/+}$  (внутренний стандарт), с использованием серебряного электрода сравнения  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.01 M) в  $\text{MeCN}$ . Температура 295 K. Диффузионную природу токов пиков  $i_p$  доказывали теоретической формой вольтамперограммы и линейной зависимостью  $i_p - \nu^{1/2}$  при варьировании скорости развертки потенциала  $\nu$  в интервале от 10 до 200 мВ/с.

Исследование методом ЭПР в сочетании с *in situ* электролизом проводили с помощью установки, совмещающей ЭПР-спектрометр “radiopan SE/X-2544”, потенциостат ПИ-50-1 и электрохимическую ячейку. Установка позволяет провести электрохимический процесс непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Рабочим электродом служила платиновая пластинка, вспомогательным электродом – платиновая проволока, электродом сравнения – платиновая проволока. Растворы деаэрировали методом трехкратного повторения цикла “замораживание – вакуумирование – размораживание”. Температура 295 K. Соединение **1** получали по методике.<sup>[32]</sup>

**5-(10-Бромдецил)-3-(1-фенилиндозин-2-ил)-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалин (2) и 1,10-бис-[3-(1-фенилиндозин-2-ил)-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалин-1-ил]декан (3) Метод А.** Смесь 1.0 г (3.0 ммоль) соединения **1**, 0.44 г (7.9 ммоль) KOH, 20 мл диоксана и 2.34 г (7.8 ммоль) 1,10-дибромдекана перемешивают при 100 °С 16 ч. Реакционную смесь выливают в воду, нейтрализуют  $\text{AcOH}$ , выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат. Очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :гексан=1:3 → 3:1). Выход соединения **2**: 0.90 г (55 %), выход соединения **3**: 0.1 г (4 %). **Метод Б.** Получают аналогично методу А, но при нагревании в течение 24 ч и молярном соотношении соединения **1** и 1,10-дибромдекана 2:1. Выход соединения **2**: 5 %, выход соединения **3**: 40 %. Соединение **2**: желтые кристаллы, т. пл. 123–125 °С. ИК (вазелин)  $\nu \text{ см}^{-1}$ : 1651, 1600, 1580, 1529, 1496, 1312, 1283, 1249, 1221, 1187, 1151, 1086, 1025, 857, 803, 750, 702.  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.20–1.50 (м, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70–1.80 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80–1.90 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J=6.9 \text{ Гц}$ ), 4.27 (т, 2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J=7.7 \text{ Гц}$ ), 6.50 (д.д.д, 1H,  $\text{H}^6$  индолизин,  $J=7.0$ , 6.4, 1.1 Гц), 6.64 (д.д, 1H,  $\text{H}^7$  индолизин,  $J=9.1$ , 6.4, 0.9 Гц), 7.21 (д.д.д, 1H,  $\text{ArH}$ ,  $J=8.1$ , 7.2, 0.9 Гц), 7.25–7.30 (м, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.33–7.49 (м, 7H,  $\text{ArH}$ ), 7.90 (д, 1H,  $\text{H}^5$  индолизин,  $J=7.0 \text{ Гц}$ ), 8.46 (с, 2H,  $\text{H}^3$  индолизин). Масс-спектр (ЭИ)  $m/z$  (%): 558 (36), 557 (96), 556 (37), 555 (93)  $\text{M}^+$ , 477 (24), 476 (71), 475 (100), 448 (12), 434 (15), 420 (12), 378 (20), 364 (24), 351 (29), 338 (31), 337 (62), 336 (44), 322 (34), 320 (21), 309 (29), 307 (36), 218 (36), 204 (48), 167 (15). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 556.1937, 558.1923 [ $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O} + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C, 68.98; H, 6.07; N, 7.59; Br, 14.28.  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OBr}$ . Вычислено, %: C, 69.06; H, 6.16; N, 7.55; Br, 14.36. Соединение **3**: желтые кристаллы, т. пл. 221–223 °С. ИК (KBr)  $\nu \text{ см}^{-1}$ : 3051, 2927, 2852, 1650, 1580, 1528, 1461, 1313, 1284, 1184, 1139, 764, 745, 700, 429.  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.20–1.50 (м, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71–1.79 (м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.41 (т, 4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J=7.9 \text{ Гц}$ ), 6.49 (д.д, 2H,  $\text{H}^6$  индолизин,  $J=7.1$ , 6.2 Гц), 6.63 (д.д, 2H,  $\text{H}^7$  индолизин,  $J=9.0$ , 6.2 Гц), 7.18–7.48 (м, 20H, хиноксалин,  $\text{H}^8$  индолизин, Ph), 7.88 (д, 2H,  $\text{H}^5$  индолизин,  $J=7.1 \text{ Гц}$ ), 8.46 (с, 2H,  $\text{H}^3$  индолизин). Масс-спектр (ЭИ)  $m/z$  (%): 814 (17), 813 (54), 812 (100)  $\text{M}^+$ , 811 (41), 810 (58), 407 (14), 406 (27), 338 (16), 337 (22), 308 (35), 307 (13), 204 (21). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 813.3870 [ $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C, 79.79; H, 5.99; N, 10.48.  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 79.78; H, 5.95; N, 10.34.

**1,1'-Дифенил-2,2'-[1-(10-бромдецил)-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалин-3-ил]-3,3'-бииндолизин (4).** Раствор 0.95 г

(3.7 ммоль) **1** в 36 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляют в три этапа по 12 мл через каждые 10 мин к перемешиваемой суспензии 1.48 г (2.7 ммоль) соединения **2** и 0.44 г (5.4 ммоль)  $\text{NaOAc}$  в 64 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре. После добавления последней порции йода реакционную смесь перемешивают еще 10 мин, затем последовательно промывают 10 мл 5 % водного  $\text{NaHCO}_3$ , 5 % водным  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и водой. Органический слой сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса, получают коричневую смолообразную массу, из которой выделяют соединение **4** колоночной хроматографией на силикагеле (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :гексан=1:3 → 1:1). Выход 1.18 г (80 %). Желтые кристаллы, т. пл. 172–174 °С. ИК (вазелин)  $\nu \text{ см}^{-1}$ : 1653, 1602, 1585, 1548, 1348, 1307, 1279, 1159, 1103, 1075, 972, 74, 722.  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.15–1.30 (м, 20H), 1.35–1.45 (м, 8H), 1.80–1.90 (м, 4H), 3.40 (т, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J=6.8 \text{ Гц}$ ), 3.62–3.72 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.90–4.05 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.64 (д.д.д, 2H,  $\text{H}^6$  индолизин,  $J=7.1$ , 6.6, 1.1), 6.85 (д.д.д, 2H,  $\text{H}^7$  индолизин,  $J=9.1$ , 6.6, 1.1 Гц), 6.96 (д.д, 2H,  $\text{H}^6$  хиноксалин,  $J=7.5$ , 7.4 Гц), 6.98 (д, 2H,  $\text{H}^5$  хиноксалин,  $J=7.5 \text{ Гц}$ ), 7.07 (д, 2H,  $\text{H}^8$  хиноксалин,  $J=8.5 \text{ Гц}$ ), 7.11 (д.д, 2H, *n*-Ph,  $J=7.5$ , 7.5 Гц), 7.22 (д.д, 4H, *m*-Ph,  $J=7.6$ , 7.5 Гц), 7.32 (д.д, 2H,  $\text{H}^7$  хиноксалин,  $J=8.5$ , 7.4 Гц), 7.40 (д.д, 4H, *o*-Ph,  $J=7.6$ , 1.0 Гц), 7.65–7.70 (м, 4H,  $\text{H}^{5,8}$  индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 1114, 1113, 1112, 1111, 1110 [MH] $^+$ . Найдено, %: C, 69.07; H, 5.90; N, 7.57; Br, 14.48.  $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_2\text{Br}_2$ . Вычислено, %: C, 69.19; H, 5.99; N, 7.56; Br, 14.38.

**1',14',15'-Трифенил-2',13',16'-триоксо-26-бромо-2,16(3,1),13(1,3)-трихиноксалина-1(2),14(2,3),15(3,2)-трииндолизинаеказаофан (6) и 1',14',15',28'-тетрафенил-2',13',16',27'-тетраоксо-2,16(3,1),13,27(1,3)-тетрахиноксалина-1,28(2),14(2,3),15(3,2)-тетраиндолизинаоктаоказаофан (7).** Смесь 0.44 г (0.4 ммоль) **3**, 25 мл диоксана, 0.13 г (2.3 ммоль) KOH и (а) 0.28 г (0.83 ммоль) соединения **1** или (б) 0.15 г **1** (0.45 ммоль) перемешивают при 100 °С 24 ч, охлаждают и выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и разделяют колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ =3:1 → 1:3). Выход соединения **6**: 104 мг (19 %) (а), 222 мг (41 %) (б). Желтые кристаллы, т. пл. 114–116 °С. ИК (вазелин)  $\nu \text{ см}^{-1}$ : 3068, 3048, 2925, 2852, 1654, 1602, 1582, 1523, 1492, 1459, 1346, 1311, 1282, 1221, 1177, 1162, 1096, 1072, 1037, 758, 744, 725, 700, 665, 561.  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.12–1.50 (м, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71–1.86 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J=6.9 \text{ Гц}$ ), 3.62–3.72 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.90–4.00 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.27 (т, 2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J=7.9 \text{ Гц}$ ), 6.49 (д.д, 1H,  $\text{H}^6$  индолизин,  $J=6.8$ , 6.6 Гц), 6.61–6.68 (м, 3H,  $\text{H}^{6,7}$  индолизин), 6.82–6.88 (м, 2H,  $\text{H}^7$  индолизин), 6.95 (д.д, 2H,  $\text{ArH}$ ,  $J=7.6$ , 7.1 Гц), 6.98 (д, 2H,  $\text{ArH}$ ,  $J=7.8 \text{ Гц}$ ), 7.06–7.13 (м, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.18–7.22 (м, 6H,  $\text{ArH}$ ), 7.28–7.48 (м, 14H,  $\text{ArH}$ ), 7.64–7.69 (м, 4H,  $\text{H}^{5,8}$  индолизин), 7.88 (д, 1H,  $\text{H}^5$  индолизин,  $J=7.0 \text{ Гц}$ ), 8.46 (с, 1H,  $\text{H}^3$  индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 1368.5742 [ $\text{C}_{86}\text{H}_{80}\text{BrN}_9\text{O}_3 + \text{H}$ ] $^+$ . Выход соединения **7**: 175 мг (27 %) (а), 50 мг (8 %) (б). Желтые кристаллы, т. пл. 138–140 °С. ИК (вазелин)  $\nu \text{ см}^{-1}$ : 3076, 3050, 1655, 1602, 1582, 1545, 1527, 1493, 1459, 1347, 1311, 1283, 1222, 1177, 1137, 1096, 1071, 1037, 758, 744, 725, 701, 666, 605.  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.10–1.50 (м, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70–1.85 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.62–3.72 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.90–4.00 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.26 (т, 4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J=7.7 \text{ Гц}$ ), 6.46 (д.д, 2H,  $\text{H}^6$  индолизин,  $J=7.3$ , 5.9, 1.2 Гц), 6.60–6.67 (м, 4H,  $\text{H}^{6,7}$  индолизин), 6.84 (д.д, 2H,  $\text{H}^7$  индолизин,  $J=9.0$ , 6.7 Гц), 6.93 (д.д, 2H,  $\text{ArH}$ ,  $J=7.8$ , 6.9 Гц), 6.98 (д, 2H,  $\text{ArH}$ ,  $J=7.2 \text{ Гц}$ ), 7.06–7.12 (м, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.18–7.22 (м, 6H,  $\text{ArH}$ ), 7.28–7.48 (м, 24H,  $\text{ArH}$ ), 7.64–7.69 (м, 4H,  $\text{H}^{5,8}$  индолизин), 7.88 (д, 2H,  $\text{H}^5$  индолизин,  $J=7.0 \text{ Гц}$ ), 8.46 (с, 2H,  $\text{H}^3$  индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 1625.7638 [ $\text{C}_{108}\text{H}_{94}\text{N}_{12}\text{O}_4 + \text{H}$ ] $^+$ .

**12',13',26',27',40',41'-Гексафенил-11',14',25',28',39',42'-гексаоксо-11,25,39(1,3),14,28,42(3,1)-гексахиноксалина-1,5,2-дибромо-12,26,40(2,3),13,27,41(3,2)-гексаиндолизинадопентактаофан (8).** Получают аналогично соединению

**3** из соединения **6**. Выход: 51 %. Желтые кристаллы, т. пл. 158–160 °С. ИК (вазелин)  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3051, 2929, 2854, 1650, 1602, 1584, 1527, 1486, 1463, 1349, 1308, 1279, 1242, 1160, 1103, 1072, 1038, 741, 702. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.11–1.30 (м, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.50 (м, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.75–1.86 (м, 4H, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.39 (т, 4H, CH<sub>2</sub>Br,  $J=6.8$  Гц), 3.62–3.72 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 3.90–4.00 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 6.61–6.67 (м, 6H, Н<sup>6</sup> индолизин), 6.80–6.88 (м, 6H, Н<sup>7</sup> индолизин), 6.90–6.95 (м, 6H, ArH), 6.95–7.00 (м, 6H, ArH), 7.04–7.13 (м, 12H, ArH), 7.18–7.23 (м, 12H, ArH, *m*-Ph), 7.26–7.32 (м, 6H, ArH), 7.38–7.43 (м, 12H, ArH, *o*-Ph), 7.64–7.69 (м, 12H, Н<sup>5,8</sup> индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 2734.0928 [C<sub>172</sub>H<sub>158</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>18</sub>O<sub>6</sub>+H]<sup>+</sup>.

*1', 14', 15', 28', 266, 42', 43'-Гептафенил-2', 13', 16', 27', 30', 41', 44'-гептаоксо-5-4-бром-2, 16, 30, 44(3, 1), 13, 27, 41(1, 3)-гептахиноксалина-1(2), 14, 28, 42(2, 3), 15, 29, 43(3, 2)-гептаиндолизинатетрапентаконтафан (10) и 1', 14', 15', 28', 266, 42', 43', 56'-октафенил-2', 13', 16', 27', 30', 41', 44', 55'-октаоксо-2, 16, 30, 44(3, 1), 13, 27, 41, 55(1, 3)-октахиноксалина-1, 56(2), 14, 28, 42(2, 3), 15, 29, 43(3, 2)-октаиндолизинагексапентаконтафан (11)*. Получают аналогично соединениям **6** и **7** по методике *a* из соединения **8**. Выход соединения **10**: 21 %. Желтые кристаллы, т. пл. 161–163 °С. ИК (плёнка)  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3052, 2928, 2854, 1658, 1603, 1584, 1521, 1461, 1347, 1310, 1280, 1222, 1161, 1097, 1073, 742, 701. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.05–1.90 (м, 64H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (т, 2H, CH<sub>2</sub>Br,  $J=6.9$  Гц), 3.60–3.70 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 3.88–3.98 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 4.26 (т, 2H, NCH<sub>2</sub>,  $J=8.0$  Гц), 6.48 (д.д, 1H, Н<sup>6</sup> индолизин,  $J=6.4, 6.0$  Гц), 6.58–6.67 (м, 7H, Н<sup>6,7</sup> индолизин), 6.78–6.88 (м, 6H, Н<sup>7</sup> индолизин), 6.80–7.46 (м, 64H, ArH), 7.62–7.68 (м, 12H, Н<sup>5,8</sup> индолизин), 7.88 (д, 1H, Н<sup>5</sup> индолизин,  $J=7.1$  Гц), 8.46 (с, 1H, Н<sup>3</sup> индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 2990.2842 [C<sub>194</sub>H<sub>172</sub>BrN<sub>21</sub>O<sub>7</sub>+H]<sup>+</sup>. Выход соединения **11**: 12 %. Желтые кристаллы, т. пл. 165–167 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.05–1.50 (м, 64H, CH<sub>2</sub>), 3.60–3.72 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 3.85–3.98 (м, 6H, NCH<sub>2</sub>), 4.26 (т, 4H, NCH<sub>2</sub>,  $J=7.4$  Гц), 6.47 (д.д, 2H, Н<sup>6</sup> индолизин,  $J=6.6, 6.4$  Гц), 6.58–6.68 (м, 8H, Н<sup>6,7</sup> индолизин), 6.80–6.88 (м, 6H, Н<sup>7</sup> индолизин), 6.89–6.98 (м, 6H, ArH), 6.99–7.04 (м, 20H, ArH), 7.15–7.23 (м, 16H, *m*-Ph), 7.24–7.46 (м, 32H, ArH), 7.62–7.69 (м, 12H, Н<sup>5,8</sup> индолизин), 7.88 (д, 2H, Н<sup>5</sup> индолизин,  $J=7.4$  Гц), 8.46 (с, 2H, Н<sup>3</sup> индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 3246.5229 [C<sub>216</sub>H<sub>186</sub>N<sub>24</sub>O<sub>8</sub>+H]<sup>+</sup>.

*2', 3'-Дифенил-1', 4', 2'-диоксо-1, 4(3, 1)-дихиноксалина-2(2, 3), 3(3, 2)-диндолизинациклофаны 5, 9, 12*. К раствору 0.20 ммоль поданда **3** (**7** или **11**) в 150 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> присыпают 0.47 ммоль NaOAc и добавляют раствор 100 мг (0.47 ммоль) I<sub>2</sub> в 30 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, перемешивают 6 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Раствор промывают 5 % водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, 5 % водным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и водой. Растворитель отгоняют, получая коричневую смолообразную массу, из которой выделяют макроциклы **5** (**9** или **12**) колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

*2', 3'-Дифенил-1', 4', 2'-диоксо-1, 4(3, 1)-дихиноксалина-2(2, 3), 3(3, 2)-диндолизинациклотетрадекафан (5)*. Выход 59 % (*б*). Желтые кристаллы, т. пл. >360 °С. ИК (KBr)  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3072, 2928, 2855, 1650, 1601, 1584, 1521, 1487, 1456, 1364, 1348, 1226, 1159, 1097, 760, 728, 706. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 0.90–1.30 (м, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.50 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.50–3.65 (м, 2H, 1H из NCH<sub>2</sub>), 3.85–4.00 (м, 2H, 1H из NCH<sub>2</sub>), 6.67 (д.д.д, 2H, Н<sup>6</sup> индолизин,  $J=7.0, 6.3, 1.1$  Гц), 7.02 (д.д.д, 2H, Н<sup>7</sup> индолизин,  $J=9.1, 6.3, 1.0$  Гц), 7.11–7.43 (м, 18H, хиноксалин, Ph), 7.71 (д, 2H, Н<sup>8</sup> индолизин,  $J=9.1$  Гц), 8.03 (д, 2H, Н<sup>5</sup> индолизин,  $J=7.0$  Гц). Масс-спектр (ЭИ)  $m/z$  (%): 812 (19), 811 (61), 810 (100) M<sup>+</sup>, 405 (11). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 811.3785 [C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C, 80.07; H, 5.68; N, 10.43. C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C, 79.97; H, 5.72; N, 10.36.

*2', 3', 16', 17', 30', 31', 44', 45'-Октафенил-1', 4', 2', 15', 18'-тетраоксо-1, 4, 18(3, 1), 15(1, 3)тетрахиноксалина-2, 16(2, 3), 3, 17(3, 2)-тетраиндолизинациклооктакозафан (9)*. Выход: 73 %. Жел-

тые кристаллы, т. пл. >360 °С. ИК (вазелин)  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 2924, 2852, 1651, 1601, 1521, 1488, 1455, 1364, 1312, 1278, 1230, 1159, 1097, 1071, 1038, 760, 725, 703. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.02–1.23 (м, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.33–1.50 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.60–4.00 (м, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.58–6.67 (м, 4H, Н<sup>6</sup> индолизин), 6.80–6.88 (м, 4H, Н<sup>7</sup> индолизин), 7.00–7.12 (м, 10H, ArH), 7.18 (д.д, 8H,  $J=7.5, 7.2$  Гц, *m*-Ph), 7.21–7.26 (м, 4H, ArH), 7.28–7.40 (м, 14H, ArH), 7.66–7.69 (м, 4H, Н<sup>8</sup> индолизин), 7.70–7.75 (м, 4H, Н<sup>5</sup> индолизин).

Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 1623.7306 [C<sub>108</sub>H<sub>92</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>. *2', 3', 16', 17', 30', 31', 44', 45'-Октафенил-1', 4', 2', 15', 18', 29', 32', 43', 46'-октаоксо-1, 4, 18, 32, 46(3, 1), 15, 29, 43(1, 3)-октахиноксалина-2, 16, 30, 44(2, 3), 3, 17, 31, 45(3, 2)-октаиндолизинациклогексапентаконтафан (12)*. Выход: 43 %. Желтые кристаллы, т. пл. 210–212 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  м.д.: 1.05–1.22 (м, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.35–1.50 (м, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.60–3.73 (м, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.83–4.00 (м, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.58–6.67 (м, 8H, Н<sup>6</sup> индолизин), 6.79–6.87 (м, 8H, Н<sup>7</sup> индолизин), 6.88–6.97 (м, 8H, ArH), 6.98–7.14 (м, 24H, ArH), 7.18 (д.д, 16H, *m*-Ph,  $J=7.9, 7.5$  Гц), 7.22–7.26 (м, 8H, ArH), 7.35–7.43 (д, 16H, *o*-Ph,  $J=7.5$  Гц), 7.62–7.70 (м, 16H, Н<sup>5,8</sup> индолизин). Масс-спектр (МАЛДИ)  $m/z$ : 3244.4649 [C<sub>216</sub>H<sub>184</sub>N<sub>24</sub>O<sub>8</sub>+H]<sup>+</sup>.

## Обсуждение результатов

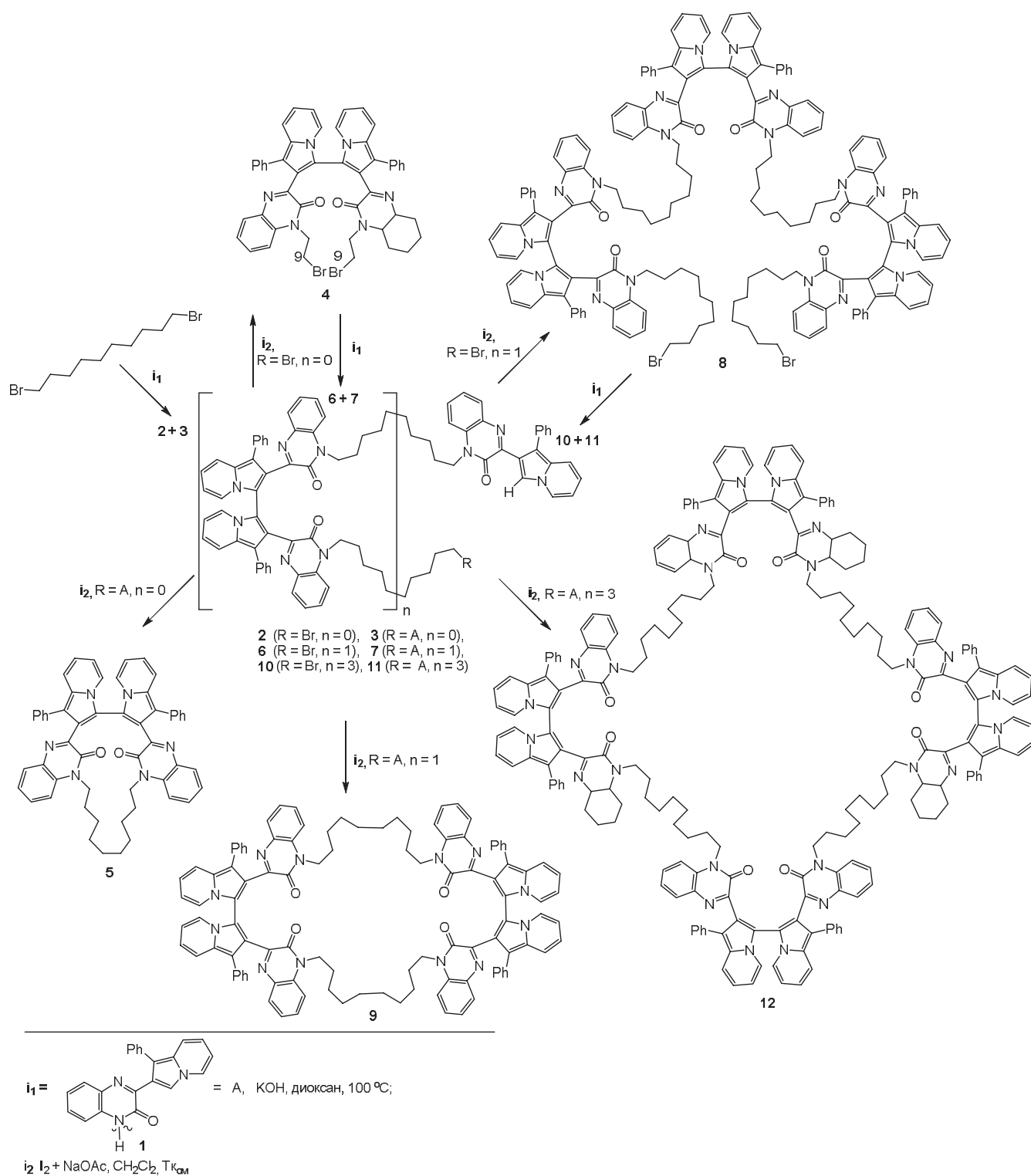
### Синтез макроциклов

Синтез макроциклов основывался на 3-(1-фенилиндолизин)хиноксалин-2-оне **1**,<sup>[32]</sup> содержащем в своем составе два различных по природе реакционных центра: амидную группу с высокой NH кислотностью в хиноксалииновом фрагменте и атом С3 с высокой локальной  $\pi$ -избыточностью в индолизиновом фрагменте. Алкилирование этого соединения в присутствии КОН 1,10-дибромдеканом в соотношении 1:2.6 приводит преимущественно к бромдецильному производному **2**, а при соотношении 2:1 – преимущественно к поданду **3**.

Аналогичным образом с формированием двух продуктов бромпроизводного **6** и поданда **7**, бромпроизводного **10** и поданда **11** протекает алкилирование соединения **1** дибромидами **4** и **8** соответственно. Соединения **4** и **8**, в свою очередь, были получены в результате окислительной димеризации соединений **2** и **6**, протекающей под действием системы йод + ацетат натрия.

Обработка разбавленных растворов подандов **3**, **7** и **11** раствором йода в присутствии ацетата натрия приводит к внутримолекулярной циклизации и, соответственно, формированию макроцикла **5**, содержащему в своем составе 2 хиноксалииновых и 2 индолизиновых фрагмента, макроцикла **9** с 4 хиноксалииновыми и 4 индолизиновыми фрагментами и макроцикла **12** с 8 хиноксалииновыми и 8 индолизиновыми фрагментами.

Все соединения **2**–**12** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы. В спектре <sup>1</sup>H ЯМР соединения **4** протоны NCH<sub>2</sub>-группы неэквивалентны и проявляются в виде двух мультиплетных сигналов в областях 3.6–3.7 и 3.9–4.0 м.д. (Рисунок 1). Замена одного атома брома на 3-(1-фенилиндолизин-2-ил)-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалииновый фрагмент приводит к появлению в спектре <sup>1</sup>H ЯМР соединения **6** триплетного сигнала NCH<sub>2</sub>-группы этого фрагмента при 4.3 м.д, расположенного в более слабом поле по отношению к сигналам NCH<sub>2</sub>-группы бииндолизинового фрагмента (Рисунок 1) с соотношением интегральных интенсивностей



**Схема 1.** Синтез макроциклов **5**, **9**, **12** с несколькими хиноксалииновыми и индолизиновыми фрагментами.

$CH_2Br:CH_2N=1:2$ . В спектре  $^1H$  ЯМР соединения **6** отдельно от других ароматических протонов в слабом поле проявляется синглетный сигнал протона H3 вновь введенного индолизинового фрагмента при 8.5 м.д. (Рисунок 1). Спектр  $^1H$  ЯМР соединения **8** практически идентичен спектру  $^1H$  ЯМР дибромидов **4**, за исключением соотношения интегральных интенсивностей протонов

двух мультиплетов  $NCH_2$  группы и триплетного сигнала  $CH_2Br$ . В соединении **4** оно составляет 1:1, а в соединении **8** – 3:1.

В макроциклах **5**, **9**, **12** отсутствуют синглетный сигнал H3 индолизинового фрагмента при 8.5 м.д, а также триплетные сигналы при 4.3 м.д, что свидетельствует об образовании макроциклических соединений.

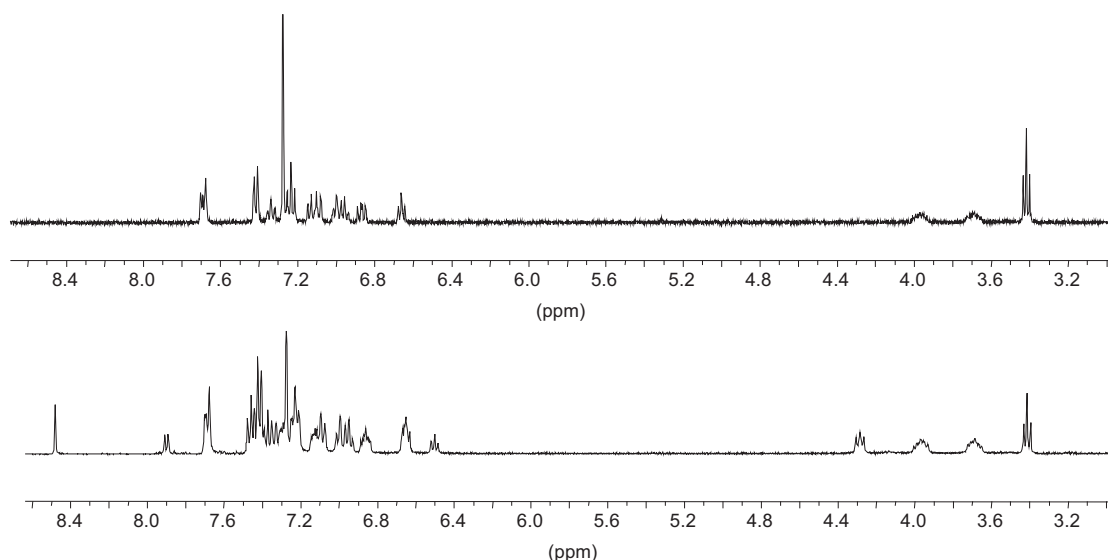


Рисунок 1. Фрагменты  $^1\text{H}$  ЯМР спектров (3.0–8.6 м.д.) соединений **4** (верхний) и **6** (нижний).

### Масс-спектрометрические свойства макроциклов

Для всех исследованных соединений в масс-спектре ЭИ характеристичными являются фрагментные ионы с  $m/z=475$  и  $337$ , соответствующие 3-(1-фенилиндолизин-2-ил)-1-децилхиноксалин-2-ону и его остатку после отрыва децильной цепи. На Схеме 2 показана фрагментация соединения **2** с формированием соответствующих ионов.

В масс-спектре ЭИ макроцикла **5** наблюдается интенсивный пик молекулярного иона с  $m/z=810$ , а также относительно высока доля двухзарядного молекулярного иона с  $m/z=405$  ( $I_{\text{отн}}=15\%$ ), что говорит о высокой стабильности молекулярного иона. Доля фрагментных ионов невелика ( $I_{\text{отн}}$  до  $10\%$ ). Для его ациклического предшественника – поданда **3** – в масс-спектре ЭИ можно также отметить высокую интенсивность одно- и двухзарядных молекулярных ионов с  $m/z=812$  и  $406$  (до  $40\%$ ), однако доля фрагментных ионов с  $m/z=475$ ,  $337$ ,  $308$  гораздо выше. Поскольку применение метода ЭИ ограничено диапазоном масс до  $1000$  Да, был выбран метод масс-спектрометрии МАЛДИ для исследования соединений **2–12**.

В масс-спектрах МАЛДИ низкого разрешения в режиме регистрации положительных ионов наблюдаются

пики протонированных  $[\text{M}+\text{H}]^+$  и катионизированных  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  и  $[\text{M}+\text{K}]^+$  молекул. В режиме детектирования отрицательных ионов пики ионов исследуемых соединений не регистрируются.

Масс-спектры МАЛДИ высокого разрешения были получены в режиме рефлектрона. В масс-спектрах соединений **2–12** наряду с точным значением масс совпало теоретическое и экспериментальное изотопное распределение ионов. Ошибка определения масс наиболее распространенных изотопов не превысила  $7$  ppm (Таблица 1).

В масс-спектрах МАЛДИ для макроциклических соединений **5**, **9**, **12** выявлены иные пути фрагментации протонированных молекул, чем в масс-спектрах ЭИ: в условиях МАЛДИ происходит отрыв одного и двух фенильных радикалов. Для подандов **3**, **7**, **11** характерным является большая интенсивность пиков фрагментных ионов. Для соединений **4**, **6**, **8**, **10**, имеющих бромдецильный заместитель, характерно отщепление атома Br и разрыв связей алкильной цепи.

Для установления структурных особенностей соединений изучены основные пути фрагментации протонированных молекул по масс-спектрам метастабильных ионов МАЛДИ. Масс-спектр фрагментации МАЛДИ соединения **2** имеет схожий характер с масс-

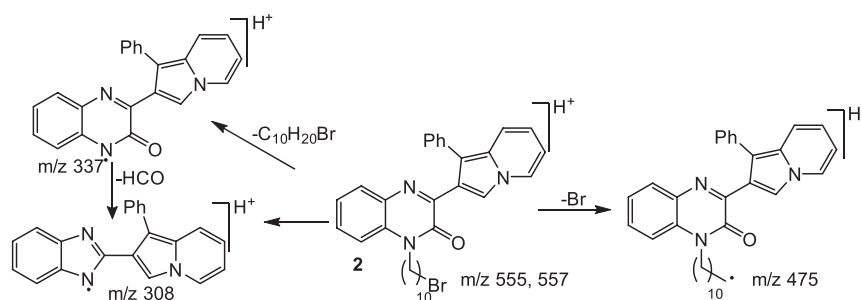


Схема 2. Фрагментация 1-(10-бромдецил)-3-(фенилиндолизин-2-ил)хиноксалин-2-она (**2**).

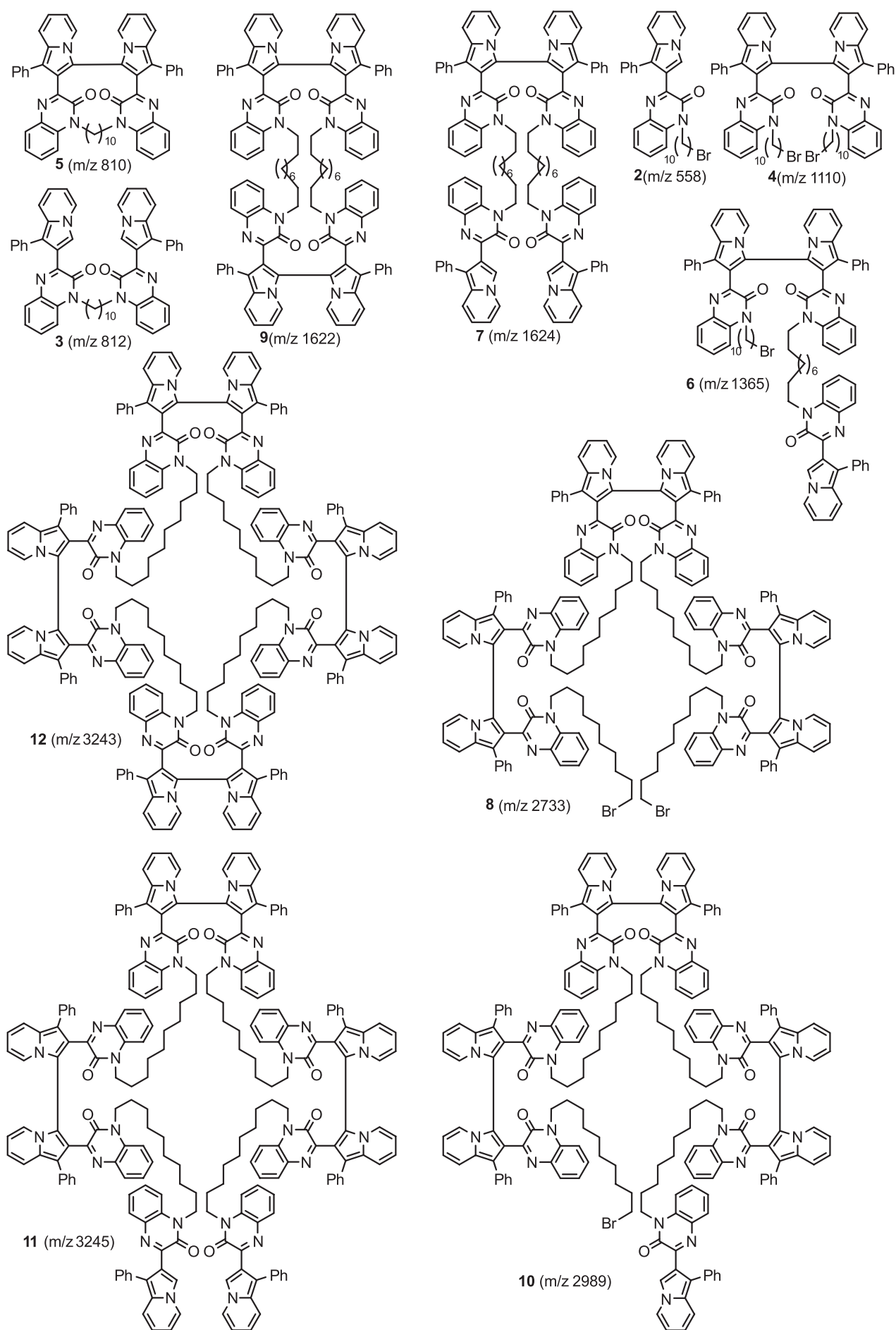


Рис. 2. Соединения 2–12.

Таблица 1. Массы протонированных молекул соединений 2–12<sup>а</sup>.

Соединение	Массы протонированных молекул [MH] <sup>+</sup>			
	теоретическая	экспериментальная	$\Delta m$	
2	C <sub>32</sub> H <sub>35</sub> BrN <sub>3</sub> O	556.1958	556.1907	0.0051
		558.1943	558.1895	0.0048
5	C <sub>54</sub> H <sub>47</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	811.3755	811.3699	0.0056
3	C <sub>54</sub> H <sub>49</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	813.3912	813.3870	0.0042
4	C <sub>64</sub> H <sub>67</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1111.3676	1111.3619	0.0057
6	C <sub>86</sub> H <sub>81</sub> BrN <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	1368.5647	1368.5597	0.0050
9	C <sub>108</sub> H <sub>93</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	1622.7469	1622.7523	0.0054
7	C <sub>108</sub> H <sub>95</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	1624.7625	1624.7681	0.0056
8	C <sub>172</sub> H <sub>159</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	2734.1088	2734.1021	0.0067
10	C <sub>194</sub> H <sub>173</sub> BrN <sub>21</sub> O <sub>7</sub>	2990.3054	2990.2985	0.0069
12	C <sub>216</sub> H <sub>185</sub> N <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	3244.4865	3244.4803	0.0062
11	C <sub>216</sub> H <sub>187</sub> N <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	3246.5021	3246.4962	0.0059

<sup>а</sup>указанные соединения имеют наиболее распространенные изотопы.

спектром ЭИ, с присутствием тех же характеристич-ных ионов. В масс-спектре фрагментации макроцикла **5** наблюдается интенсивный пик фрагментного иона с  $m/z=734$ , вероятно, обусловленный отрывом фенильного радикала. Стоит отметить, что в масс-спектрах ЭИ данное направление фрагментации обнаружено не было. В масс-спектре фрагментации для поданда **3** также наблюдается пик, соответствующий отрыву фенильного радикала. Однако основные направления фрагментации протонированной молекулы идут по путям, установленным для исходного соединения по масс-спектрам ЭИ.

В масс-спектре фрагментации макроцикла **9** наблюдаются интенсивные пики фрагментных ионов с  $m/z=1546$  и  $1469$ , которые обусловлены отрывом одного или двух фенильных радикалов от протонированной молекулы. Образование других фрагментных ионов согласуется с путями фрагментации исходного соединения. Для его предшественника – соединения **7** – основным направлением является распад протонированной молекулы с разрывом связи между индолизиновыми фрагментами и с образованием иона с  $m/z=812$ . В масс-спектре макроцикла **12** (Рисунок 3а) наблюдается интенсивный пик с  $m/z=3167$ , вероятно, обусловленный отрывом фенильного радикала. В случае его предшественника – соединения **11** (Рисунок 3б) – более интенсивен пик, соответствующий отрыву двух фенильных радикалов. Наиболее интенсивный пик фрагментного иона с  $m/z=2434$  соответствует отрыву от протонированной молекулы фрагмента с  $m/z=812$ . Пик иона с  $m/z=1624$  вызван распадом протонированной молекулы на два одинаковых фрагмента.

#### Электрохимическое окисление макроциклов и их прекурсоров

Ранее мы исследовали электрохимические свойства макроциклических бииндолизинов, содержащих в цикле

два хиноксалиновых и разное число оксаэтиленовых фрагментов, а также их ациклических предшественников в ацетонитриле, ДМФА и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[13,15]</sup> Исследуемые соединения **3**, **5** отличаются спейсером: оксаэтиленовые фрагменты заменены на алифатическую углеводородную цепочку, а в соединении **5** присутствуют два редокс-активных бииндолизиновых фрагмента. Замена спейсера приводит к снижению растворимости соединений **3**, **5**, а тем более соединений **7**, **9**, и в CH<sub>3</sub>CN, и в ДМФА; их растворимость не позволила достичь концентраций растворов, необходимых для вольтамперометрических измерений. Макроцикл **5** удалось растворить в ДМФА в концентрации 5·10<sup>-4</sup> М при нагревании и ультразвуковой обработке, однако при этом получились вольтамперограммы с невыразительными, нечетко выраженными, пиками. Все исследуемые соединения в достаточной степени растворяются в хлористом метиле, и поэтому в этой среде и были исследованы их электрохимические свойства.

Электрохимическое окисление макроцикла **5** протекает аналогично макроциклическим бииндолизином с мультиоксаэтиленовыми спейсерами.<sup>[13,15]</sup> На ЦВА-кривых, снятых на стеклоглеродном электроде в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, фиксируется три одноэлектронных диффузионно контролируемых пика окисления бииндолизинового фрагмента при тех же потенциалах (Рисунок 4, Таблица 2), что и для ранее изученных гетероциклофанов.<sup>[13,15]</sup> Первый и третий пики обратимы, а второй необратим.

Электролиз при потенциалах первого пика приводит к достаточно устойчивым бииндолизиновым катион-радикалам, регистрируемым методом ЭПР (Рисунок 5). Спектр ЭПР катион-радикала состоит из пяти линий с примерным соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1, обусловленными сверхтонкими взаимодействиями с ядрами двух эквивалентных атомов азота сопряженных индолизиновых фрагментов, и имеет следующие характеристики:  $g$  фактор 2.0024,  $a_{2N}$  0.26 мТ. Таким образом,



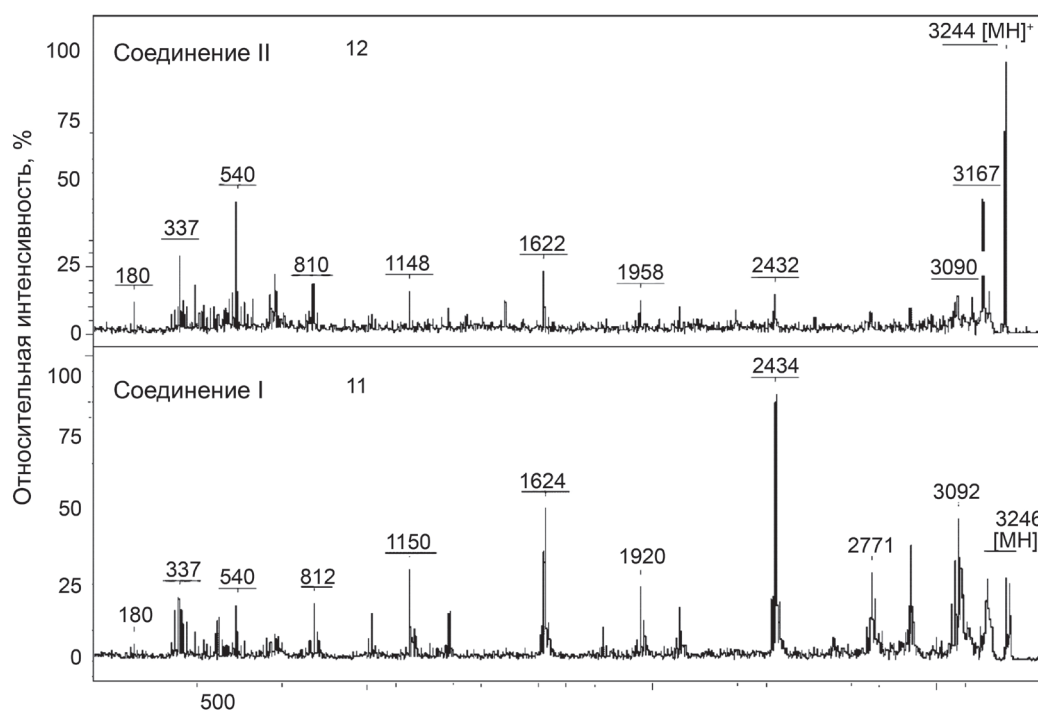


Рисунок 3. Масс-спектры метастабильных ионов МАЛДИ соединений **12** (а) и **11** (б).

замена мультиоксаэтиленового спейсера на алифатическую углеводородную цепь снижает растворимость гетероциклофанов, но не отражается на электрохимических свойствах. На первой стадии окисления получается катион-радикал бииндолизиновой единицы, который на второй ступени окисляется до дикатиона. Дикатион нестабилен и вступает в быстрые в шкале времен регистрации ЦВА-кривых необратимые химические реакции (за секунды протекают количественно) с образованием продукта, окисляющегося обратимо с переносом одного электрона при потенциалах третьей ступени.

Аналогично протекает окисление бииндолизиновых единиц и в гетероциклофане **9**. Поскольку **9** представляет собой димерный гетероциклофан **5** с двукратно увеличенной полостью и содержит два бииндолизиновых фрагмента, соответственно каждая ступень окисления является двухэлектронной (Рисунок 6, Таблица 2). Точно также методом ЭПР регистрируется бииндолизиновый катион-радикал с теми же характеристиками, что и в макроцикле **5** (Рисунок 7). Точно также дикатионы

бииндолизиновых единиц неустойчивы и вступают в быстрые необратимые химические реакции с образованием тех же продуктов, окисляющихся обратимо при потенциалах третьей ступени. Хотя в целом поведение бииндолизиновых единиц в макроцикле **9** подобно поведению в макроцикле **5**, все же есть некоторые тонкие отличительные особенности. Во-первых, обе эквивалентные бииндолизиновые единицы в гетероциклофане **9**, окисляющиеся при одном потенциале, отдают электрон чуть легче, чем в гетероциклофане **5** (Таблица 2). Во-вторых, линии на спектре катион-радикалов в **9** несколько уширены. Эти данные свидетельствуют о некотором взаимодействии бииндолизиновых единиц в гетероциклофане **9** в катион-радикальных состояниях, что приводит как к облегчению процесса электронного переноса, так и к уширению линий.

Что касается предшественников макроциклов **5** и **9** – соединений **3** и **7**, их электрохимическое поведение также подобно поведению ранее изученных аналогичных соединений с мультиоксаэтиленовыми

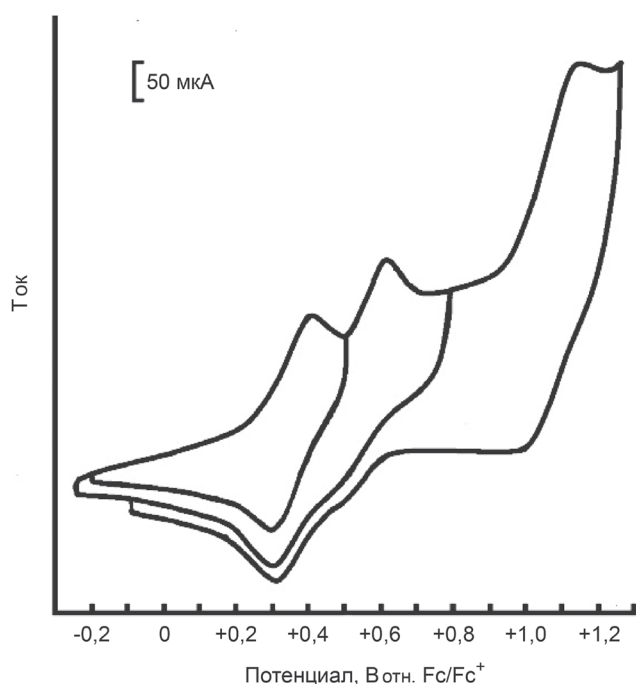
Таблица 2. Данные ЦВА для электрохимического окисления соединений **3**, **5**, **7**, **9** ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М) на стеклоуглеродном электроде в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4^a$ .

Соединение	$E_{p,ox}^I$ , В	$E_{p,ox}^{II}$ , В	$E_{p,ox}^{III}$ , В	$E_{p,red}^I$ , В	$E_{p,red}^{III}$ , В	$I_{p,ox}^I$ , мкА	$n^b$	$E_p - E_{p/2}^B$ , мВ
<b>5</b>	+0.29	+0.50	+1.04	+0.18	+0.84	12.5	1.0	56
<b>3</b>	+0.29	+0.51	+1.03	+0.12	+0.83	27.3	2.1	96
<b>9</b>	+0.26	+0.50	+0.99	+0.15	+0.82	23	1.8	71
<b>7</b>	+0.27	+0.52	+0.97		+0.84	30.5	2.3	81

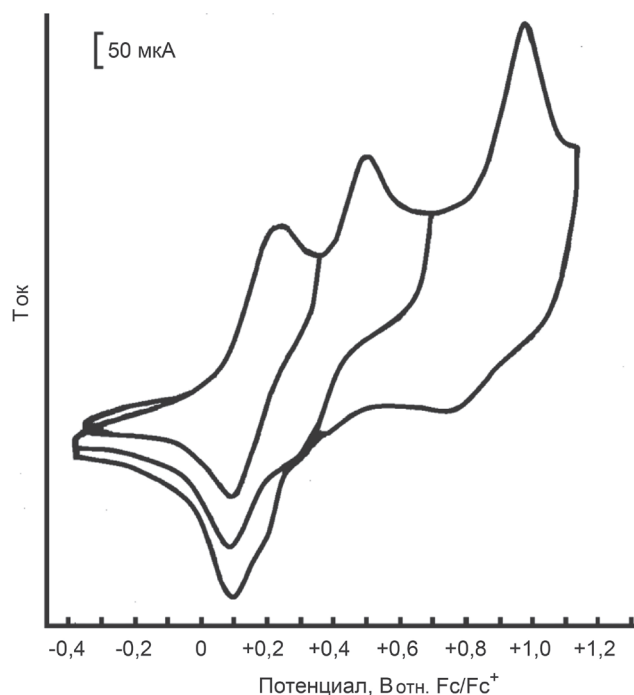
<sup>a</sup>потенциалы приведены относительно формального потенциала редокс-системы  $\text{Fe}^{0/+}$ ;

<sup>b</sup>число электронов, переносимых в расчете на одну молекулу при потенциалах первого пика окисления, определенное методом сравнения с одноэлектронным пиком окисления ферроцена;

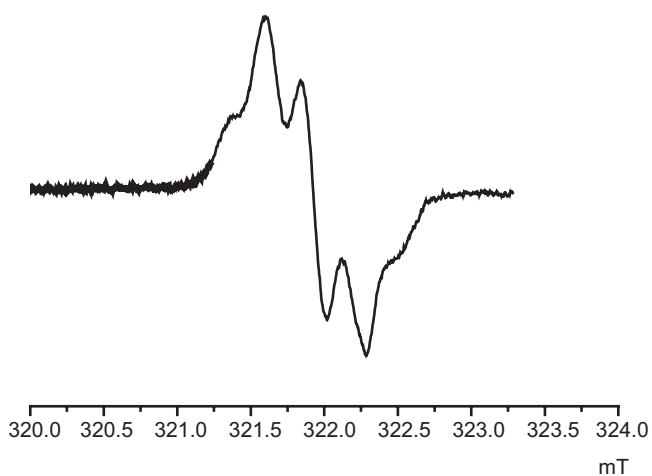
<sup>c</sup>для первого пика окисления.



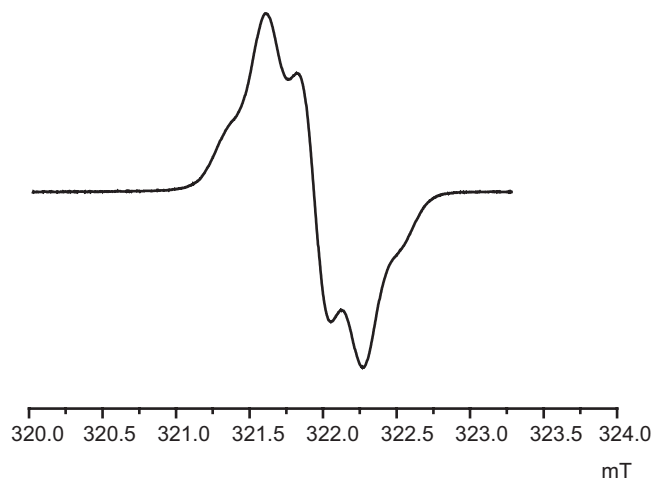
**Рисунок 4.** Циклические вольтамперограммы макроцикла **5** ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М) на стеклоуглеродном электроде в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .  $\nu=100$   $\text{mB} \cdot \text{c}^{-1}$ .



**Рисунок 6.** Циклические вольтамперограммы макроцикла **9** ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М) на стеклоуглеродном электроде в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .  $\nu=100$   $\text{mB} \cdot \text{c}^{-1}$ .



**Рисунок 5.** ЭПР спектр катион-радикала макроцикла **5**, электрохимически генерированного при потенциале  $E=+0.4$  В в среде  $\text{MeCN}/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  на Pt электроде ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М).



**Рисунок 7.** ЭПР спектр катион-радикала макроцикла **9**, электрохимически генерированного при потенциале  $E=+0.4$  В в среде  $\text{MeCN}/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  на Pt электроде ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М).

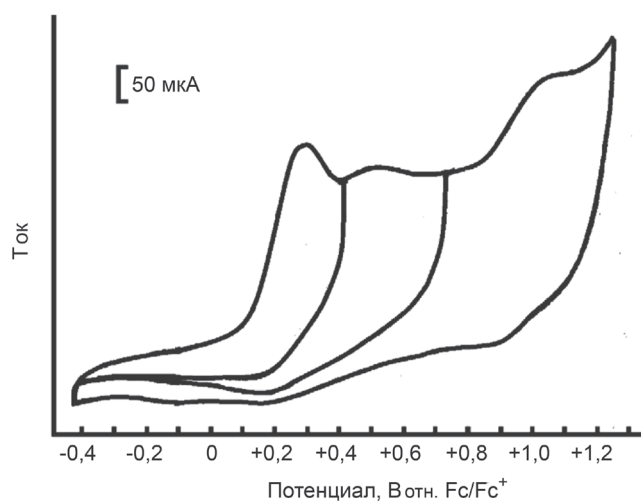
спейсерами. Для них на ЦВА-кривой фиксируется три (для **3**) или четыре (для **7**) пика окисления (Рисунки 8, 9). Обратимыми являются только последние пики, все остальные пики необратимы. Одними из основных первичных продуктов окисления индолизиновых единиц по первой ступени являются макроциклические соединения **5** и **9**, соответственно. Последующие ступени связаны с окислением этих макроциклов. На это указывает соответствие потенциалов последующих ступеней окисления соединений **3** и **5**, соединений **7** и **9**. К этому же выводу приводят и данные электролиза-ЭПР. Мы провели длительный (~2 часа) электролиз при потен-

циалах первого пика окисления **3** и **7** непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. В начальный момент времени никакие радикальные частицы методом ЭПР не фиксируются. Со временем (~30 мин) в спектрах ЭПР фиксируются медленно растущие малоинтенсивные сигналы с  $g$ -фактором, аналогичным катион-радикалам **5** и **9**, но с полностью неразрешённой сверхтонкой структурой (Рисунки 10 и 11, спектр I). Идентичный спектр регистрировался ранее для индолизиновых катион-радикалов в полииндолизиновой поверхностной пленке. При дальнейшем электролизе этот сигнал трансформируется (спектр I исчезает или маскируется)

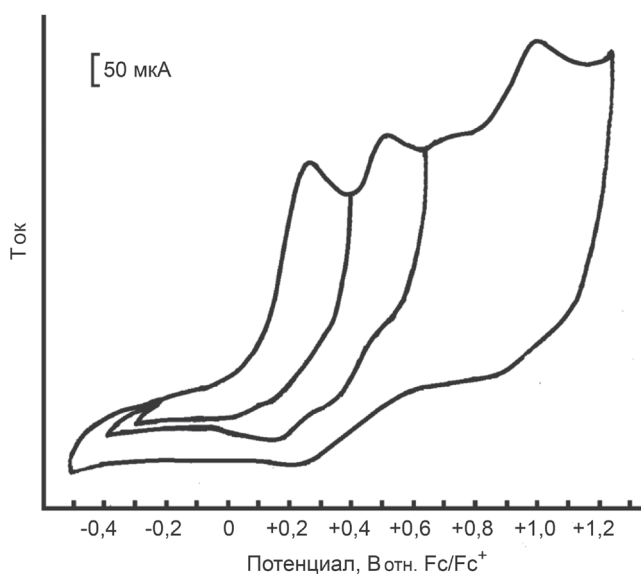
в интенсивный ЭПР сигнал катион-радикалов **5** и **9**, соответственно (Рисунки 10 и 11, спектр II). Полученный результат означает следующее. При окислении соединений **3** и **7** при потенциалах первого пика протекают параллельные процессы межмолекулярного и внутримолекулярного дегидросочетания катион-радикалов индолизиновых единиц с доминированием последнего процесса. Межмолекулярное сочетание катион-радикалов приводит в конечном итоге к полимерам (олигомерам)  $3_n$  и  $7_n$ , а внутримолекулярное сочетание – к гетероциклофанам **5** и **7**, соответственно. При осаждении полииндолизина в виде пленки на поверхности электрода при мультициклировании потенциала в интервале  $-0.4 \rightarrow +0.4 \rightarrow -0.4$  В должен возрасти ток первого пика окисления, как это мы наблюдали ранее при окис-

лении различных моно- и бииндолизинов с незамещенными положениями 1 и 3 (или незамещенными положениями 1 и 1' для бииндолизинов).<sup>[28,33,34]</sup> Мы сняли мультициклические вольтамперограммы (20 циклов) в указанном интервале и получили хорошо воспроизводимые ЦВА-кривые, не меняющие свои параметры от цикла к циклу. По-видимому, в данном случае мы получили олигомерные соединения, растворяющиеся в образующихся концентрациях в хлористом метиле и не осаждающиеся в заметных количествах на поверхности стеклоуглеродного электрода.

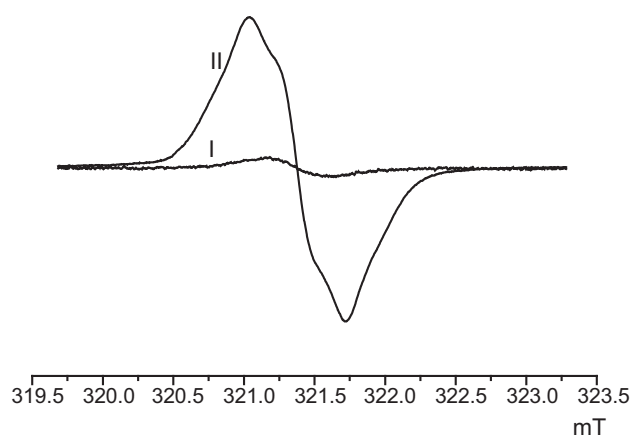
При потенциалах окисления ациклических бисиндолизинов **3** и **7** окисляются и образующиеся олигомеры и гетероциклофаны **5** и **9** до катион-радикалов (Таблица 2). В начальный момент электролиза, пока в растворе присутствуют исходные соединения, они не регистрируются вследствие того, что расходятся на окисление



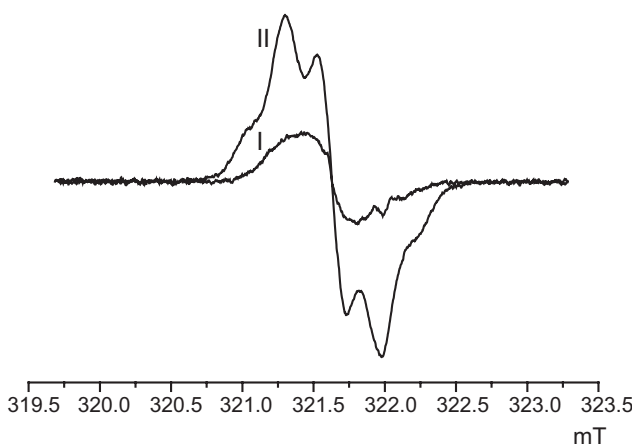
**Рисунок 8.** Циклические вольтамперограммы бииндолизина **3** ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М) на стеклоуглеродном электроде в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .  $\nu=100$  мВ·с<sup>-1</sup>.



**Рисунок 9.** Циклические вольтамперограммы поданда **7** ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М) на стеклоуглеродном электроде в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .  $\nu=100$  мВ·с<sup>-1</sup>.



**Рисунок 10.** ЭПР спектр катион-радикалов, генерируемых при длительном электролизе (2 часа) соединения **3** при потенциале  $E=+0.4$  В в среде  $\text{MeCN}/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  на Pt электроде ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М). Возникающий сначала спектр (I) со временем трансформируется в (II).



**Рисунок 11.** ЭПР спектр катион-радикалов, генерируемых при длительном электролизе (2 часа) поданда **7** при потенциале  $E=+0.4$  В в среде  $\text{MeCN}/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  на Pt электроде ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  М). Возникающий сначала спектр (I) со временем трансформируется в (II).

исходных соединений, т.е. в начальный момент времени они выполняют функцию медиатора. Наряду с окислением бисиндолизинов **3** и **7** непосредственно на электроде происходит и их медиаторное окисление. Лишь со временем, по мере расходования исходных соединений, они начинают фиксироваться, и в первую очередь регистрируется наименее подвижный окислитель – катион-радикал олигомерной частицы.

## Заключение

Таким образом, разработан пошаговый подход к синтезу макроциклов, содержащих 2<sup>n</sup> хиноксалиноновые и индолизиновые структурные единицы в составе макроциклического остова. Установлено, что окисление индолизиновых подандов с длинными спейсерами успешно протекает с созданием углерод-углеродной связи между индолизиновыми фрагментами, приводя с хорошим выходом к макроциклическим соединениям. Для макроциклов методом ЦВА зарегистрировано трехступенчатое окисление бииндолизиновых фрагментов, при этом первая и третья стадии обратимы, а вторая – необратима. Окисление при потенциалах первого пика приводит к стабильным катион-радикалам, зарегистрированным методом ЭПР ( $g=2.0024$ ,  $a_{2N} 0.26$  мТ). Фрагментация макроциклов в условиях съемки масс-спектров МАЛДИ, в отличие от ЭИ, протекает с отрывом фенильных радикалов.

**Благодарность.** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда по приоритетному направлению деятельности “Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований коллективами существующих научных лабораторий (кафедр)” (грант № 14-23-00073).

## Список литературы

### References

1. Kaiser A., Billot X., Gateau-Olesker A., Marazano C., Das B.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8026–8034.
2. Joussemle B., Blanchard P., Levillain E., Delaunay J., Allain M., Richomme P., Rondeau D., Gallego-Planas N., Roncali J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1363–1370.
3. Lu Y., Zhou Y., Quan Y.-W., Chen Q.-M., Chen R.-F., Zhang Z.-Y., Fan Q.-L., Huang W., Ding J.-F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 200–203.
4. Zade S.S., Bendikov M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2972–2981.
5. Nakao K., Nishimura M., Tamachi T., Kuwatani Y., Miyasaka H., Nishinaga T., Iyoda M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16740–16747.
6. Colquhoun H.M., Zhu Z., Williams D.J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4031–4034.
7. Wessjohann L.A., Rivera D.G., Coll F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7521–7526.

8. Ema T., Tanida D., Sugita K., Sakai T., Miyazawa K., Ohnishi A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2565–2568.
9. Vale M., Pink M., Rajca S., Rajca A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 27–35.
10. Sessler J.L., Gale P.A., Cho W.-S. *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge: RSC Publishing, **2006** (Russ. transl.) [Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Хо Вон-Сеоб. *Химия анионных рецепторов*: Пер. с англ. С.В. Макарова, В.Б. Шейнина. (Койфман О.И., ред.), М.: УРСС: КРАСАНД, **2011**, 456 с.].
11. Sessler J.L., Maeda H., Mizuno T., Lynch V.M., Furuta H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13474–13479.
12. Szydlo F., Andrioletti B., Rose E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2345–2348.
13. Mamedov V.A., Kalinin A.A., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Morozov V.I., Balandina A.A., Gubaidullin A.T., Isaikina O.G., Chernova A.V., Latypov Sh.K., Litvinov I.A. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 2060–2073.
14. Mamedov V.A., Kalinin A.A., Samigullina A.I., Mironova E.V., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Rizvanov I.Kh. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3348–3352.
15. Kalinin A.A., Mamedov V.A., Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Risvanov I.Kh., Morozov V.I. *Izv. AN Ser. Khim.* **2009**, 1441–1450 (in Russ.).
16. Mamedov V.A., Kalinin A.A., Gubaidullin A.T., Katsuba S.A., Syakaev V.V., Rizvanov I.K., Latypov Sh.K. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10675–10687.
17. Shkil' G.P., Lebedinskaya L.V., Sagitullin R.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 121–122.
18. Furuta H., Maeda H., Osuka A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6435–6436.
19. Sonnenschein H., Kreher T., Gründemann E., Krüger R.P., Kunath A., Zabel V. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 710–714.
20. Leitner M.B., Kreher T., Sonnenschein H., Costisella B., Springer J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 377–381.
21. Kreher T., Sonnenschein H., Costisella B., Schneider M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3451–3457.
22. Xia J. B., Wang X.Q., You S.L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 456–458.
23. Beer P.D. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409–450.
24. Bissel R.A., Cordova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F. *Nature* **1994**, *369*, 133–136.
25. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Mamedov V.A., Kalinin A.A., Gubskaya V.P. *Russ. J. Electrochem.* **2007**, *43*, 770–775.
26. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Stepanov A.S., Kalinin A.A., Mamedov V.A. *Russ. J. Electrochem.* **2010**, *46*, 49–61.
27. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Stepanov A.S., Kalinin A.A., Mamedov V.A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 89–94.
28. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Kalinin A.A., Mamedov V.A. *Russ. J. Electrochem.* **2011**, *47*, 1156–1172.
29. McCombie G., Knochenmuss R. *Anal. Chem.* **2004**, 4990–4997.
30. Zhong Guo, Lin He *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 1939–1944.
31. Karas M., Hillenkamp F. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299–2301.
32. Mamedov V.A., Kalinin A.A., Yanilkin V.V., Gubaidullin A.T., Latypov Sh.K., Balandina A.A., Isaikina O.G., Toropchina A.V., Nastapova N.V., Iglamova N.A., Litvinov I.A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 2616–2625.
33. Yanilkin V.V., Mamedov V.A., Toropchina A.V., Kalinin A.A., Nastapova N.V., Morozov V.I., Shekurov R.P., Isaikina O.G. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 212–224.
34. Yanilkin V.V., Mamedov V.A., Nastapova N.V., Kalinin A.A., Morozov V.I., Isaikina O.G. *Russ. J. Electrochem.* **2007**, *43*, 1127–1132.

Received 01.12.2015

Accepted 02.02.2016