

Е. В. Зайцева<sup>1\*</sup>, А. В. Шернюков<sup>1</sup>, С. А. Амитина<sup>1</sup>,  
Р. Тамура<sup>2</sup>, И. А. Григорьев<sup>1</sup>, Д. Г. Мажукин<sup>1,3</sup>

**СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ РЯДА 3-ИМИДАЗОЛИНА  
С ДВУМЯ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ**

На основе алкилароматических  $\alpha$ -гидроксиаминокетонов, содержащих  $n$ -гидрокси-(алкокси)арильный заместитель, получены диастереомерные стабильные спироциклические нитроксильные радикалы ряда 3-имидазолина, имеющие в составе две различные или две одинаковые мезогенные группы. Анализ спектров ЯМР их диамагнитных восстановленных производных позволил установить геометрическое строение полученных соединений.

**Ключевые слова:** 4-гидроксициклогексанон, 3-имидазолины, спироциклические нитроксильные радикалы, ацилирование по Мицунобу, конденсация.

Для магнитных жидких кристаллов (ЖК) было предсказано существование необычных магнитоэлектрических и магнитооптических свойств [1]. В результате исследований последнего десятилетия группой проф. Тамура был открыт новый класс органических хиральных стержнеобразных ЖК на основе нитроксильных радикалов (НР) пирролидинового ряда (PROXYLs) **1** (рис. 1) [2, 3], которые проявили уникальные межмолекулярные ферромагнитные взаимодействия, индуцируемые слабыми магнитными полями в различных ЖК фазах [4–6]. Сюда можно отнести феномен нелинейной парамагнитной восприимчивости [7, 8], генерацию второй оптической гармоники [9], существование двух магнитных бистабильных состояний в ферроэлектрической ЖК фазе [10] хирального нитроксида и др.

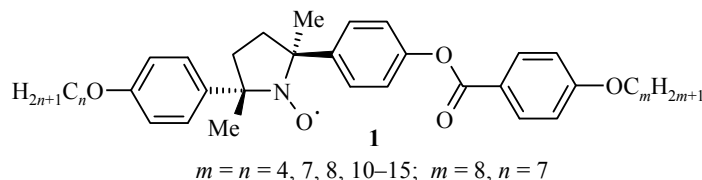


Рис. 1. Пример ЖК НР пирролидинового ряда PROXYLs

В этой связи представляется перспективным синтез и исследование новых органических ЖК парамагнетиков с центральным фрагментом на основе стабильного НР, но имеющим другой тип гетероциклического остова, например производных 2,5-дигидроимидазола. Введение дополнительного  $sp^2$ -гибридного атома азота позволит модифицировать молекулы радикалов за счёт донорных свойств иминного атома азота, что может привести к созданию веществ, переход которых в ЖК состояние может происходить при изменении рН среды.

Спироциклический фрагмент, использующийся как структурное звено для построения молекулы термотропного ЖК соединения, является темой исследований ряда зарубежных научных групп. Так, в работах проф. Фёгтле с сотр. описан синтез стержнеобразных ЖК **2–4** на основе моноспиро- и диспиропроизводных циклобутанового, циклопентанового и циклогексанового рядов (рис. 2) [11–15].

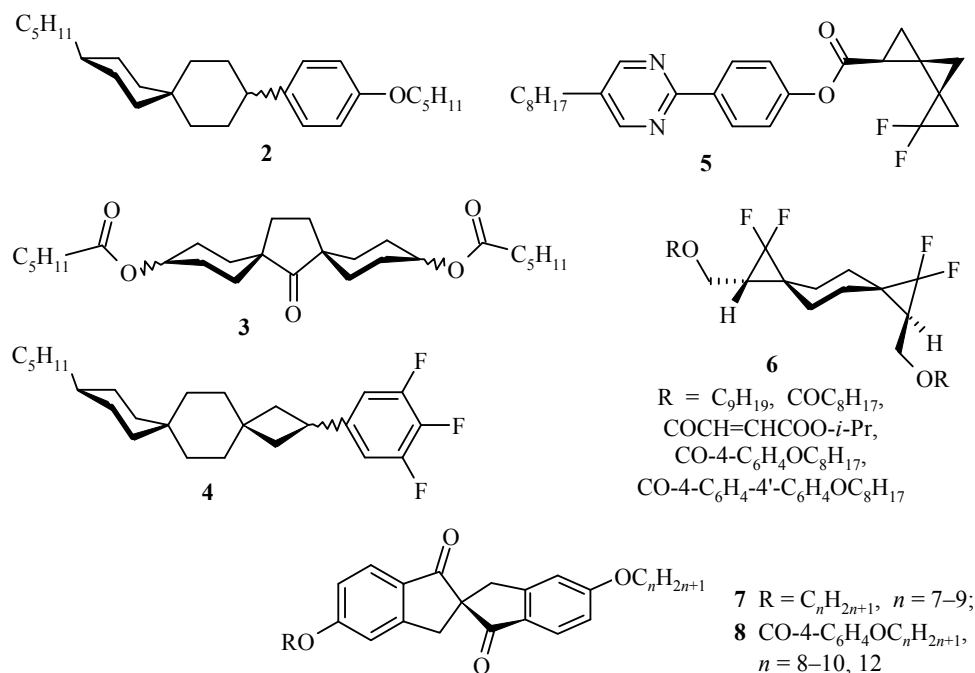


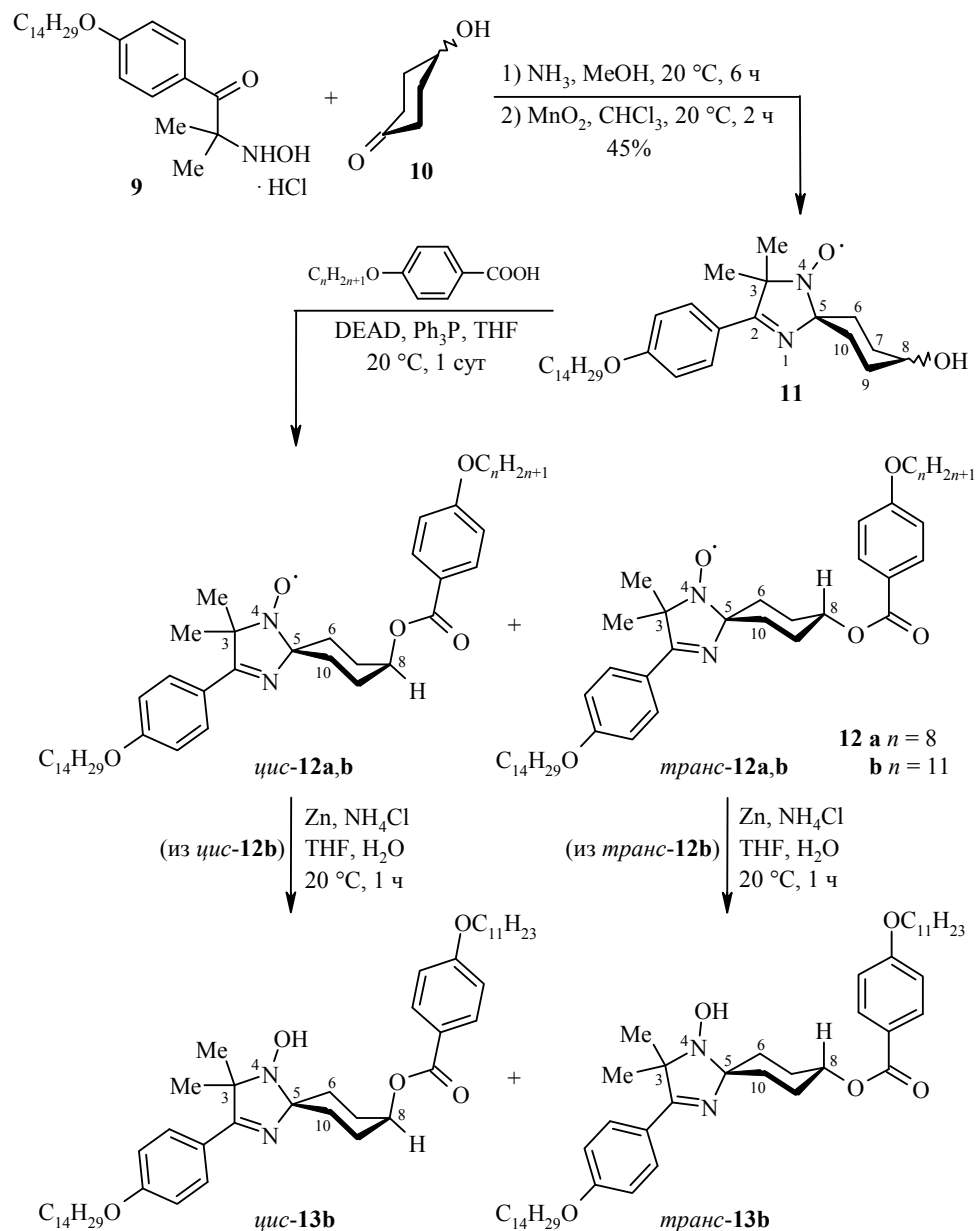
Рис. 2. Spiроциклические термотропные ЖК 2–8

Многообещающие результаты были получены в синтезе ферроэлектрических ЖК (ФЖК) **5** на основе триангулановых структур (3+3+3) [16, 17] и *гем*-дифторпроизводных диспирициклопропанов (3+6+3) **6**, проявляющих смектические фазы SmA и SmC\* в различных условиях [18]. Совсем недавно проф. Лемье с сотр. обнаружили, что аксиально-хиральные мезогенные 5-алкокси-5'-алкокси(алкоксибензоилокси)-2,2'-спирибииндан-1,1-дионы **7**, **8** способны выступать либо как эффективные хиральные допанты для образования ферроэлектрических ЖК композиций [19], либо быть самостоятельными ФЖК со значениями спонтанной поляризации  $P_S$  от 102 до 120 нКл·см<sup>-2</sup>, что в три раза превышает значение  $P_S$ , когда-либо полученное для аксиально-хирального SmC\* мезогена [20].

Настоящая статья является продолжением начатых нами ранее исследований, имеющих своей целью получение спирициклических нитроксильных моно- и бирадикалов (СНР) ряда азолов [21–23], обладающих мезогенными свойствами, или способных выступать в качестве спиновых зондов для изучения ЖК методами ЭПР, будучи растворенными в диамагнитных ЖК материалах [24]. В данной работе описан синтез и проведено установление пространственного строения двух типов диастереомерных НР 3-имидазолинового ряда, содержащих в своём составе спирициклический фрагмент, а также две мезогенные группы при атоме С-4 гетероцикла и в положении 4 циклогексанового цикла.

Эффективным методом синтеза функционально замещённых НР 3-имидазолина является конденсация замещённых алкилароматических  $\alpha$ -гидроксиламинокетонс с циклическими кетонами в присутствии аммиака или ацетата аммония с последующим окислением промежуточных 1-гидрокси-3-имидазолинов [25–28]. Вследствие высокой стабильности НР ряда имидазола [29], возможна их дальнейшая модификация по имеющимся в ароматическом и спирициклическом заместителях гидроксильным группам с сохранением радикального центра.

Действительно, взаимодействием *O*-алкилированного  $\alpha$ -гидроксиаминокетона **9** с 4-гидроксициклогексаноном (**10**) [30] в насыщенном аммиаке метаноле и последующим окислением промежуточного 1-гидроксиимидазолина двуокисью марганца в MeOH был синтезирован НР **11** с выходом 45%. С целью получения нитроксидов **12a,b** с двумя различными мезогенными группами было необходимо провести реакцию ацилирования радикала **11**, имеющего в циклогексановом фрагменте гидроксильную группу, с производными 4-алкоксибензойных кислот.



В процессе подбора оптимальных условий ацилирования вторичной гидроксильной группы в нитроксиде **11** были протестированы следующие системы: а) 4-алкоксибензойная кислота, карбонилдиимдазол,  $\text{CHCl}_3$ ; б) 4-алкоксибензойная кислота, дициклогексилкарбодиимид, ТГФ; в) 4-алкоксибензойная кислота, дициклогексилкарбодиимид, ДМАП, ТГФ;

г) ангидрид 4-алкилоксибензойной кислоты, ДМАП, Et<sub>3</sub>N, ТГФ; д) хлорангидрид 4-алкилоксибензойной кислоты, NEt<sub>3</sub>, ТГФ; е) хлорангидрид 4-алкилоксибензойной кислоты, NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; ж) 4-алкилоксибензойная кислота, пиридин, CHCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>. Ни один из перечисленных выше способов не привёл к желаемым ацилированным производным **12**, конверсия радикала **11** в этих условиях не наблюдается. Лишь только проведение ацилирования в условиях реакции Мицунобу [31] позволило получить целевые нитроксиды **12a,b** с выходами 39% в виде смеси диастереомеров, которую затем подвергли хроматографическому разделению методом препаративной ТСХ на силикагеле, выделив индивидуальные изомерные нитроксиды *цис*-**12a,b** и *транс*-**12a,b** в соотношении 2.3:1.0.

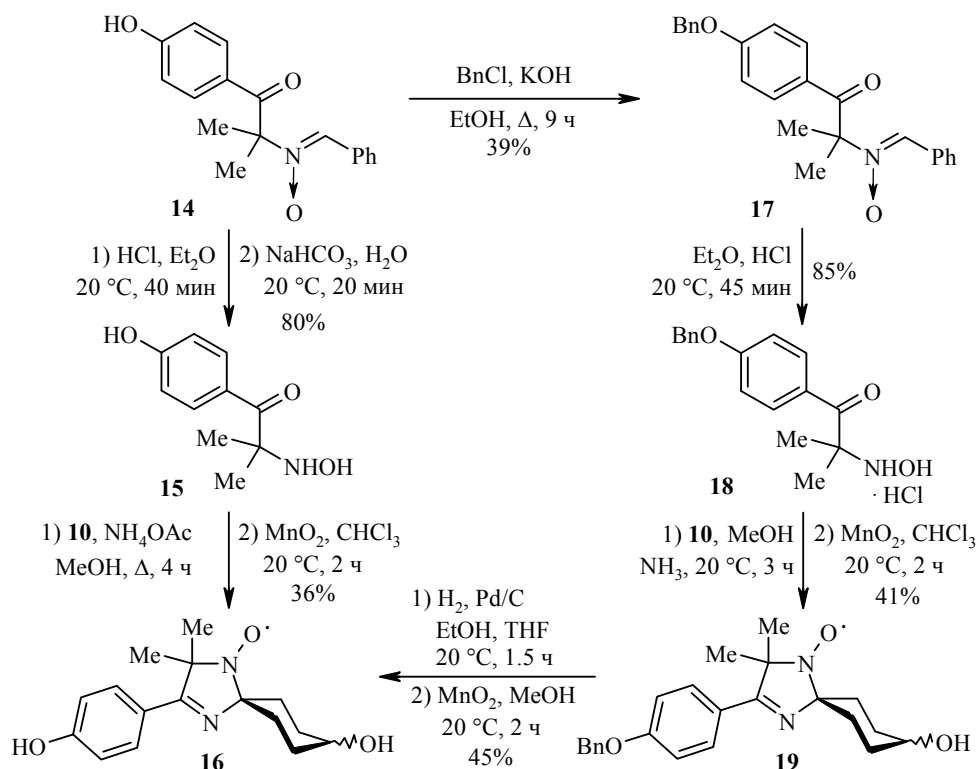
Вследствие высокой липофильности полученных СНР нам не удалось вырастить приемлемые кристаллы для проведения рентгеноструктурного исследования, поэтому для доказательства структуры и определения стереохимического строения оба изомерных нитроксида *цис*-**12b** и *транс*-**12b** были восстановлены в системе Zn–NH<sub>4</sub>Cl до соответствующих диамагнитных N-гидроксипроизводных *цис*-**13b** и *транс*-**13b**.

Стереохимия соединений **13b** была определена в пользу экваториального расположения группы NOH на основании анализа их спектров ЯМР с учётом вкладов достаточно большой конформационной энергии имидазолинового фрагмента (расчёт 2.1 ккал/моль) [32] и небольшой – ацильного заместителя (0.7–0.8 ккал/моль [33, 34]).

Основному диастереомеру **13b** было приписано строение *цис*-изомера. Так, в его спектре ЯМР <sup>1</sup>H протон при атоме углерода C-8 не имеет характерных аксиально-аксиальных констант, что подразумевает его экваториальное расположение, также подтверждающееся наличием соответствующего кросс-пика в спектрах ROESY/NOESY между аксиальными протонами 6,10-CH<sub>ax</sub> и *орто*-протонами фрагмента алкоксибензойной кислоты, что возможно только для аксиального расположения ацильного заместителя. В спектрах минорного соединения **13b** протоны циклогексанового кольца проявляются в виде сильносвязанной спиновой системы, вследствие чего необходимые константы были получены путём симуляции спектров (рис. 3). Это соединение было отнесено к *транс*-изомеру на основании наличия у протона 8-CH аксиально-аксиальных констант, что говорит о его аксиальном расположении и, соответственно, экваториальном расположении ацильного заместителя.

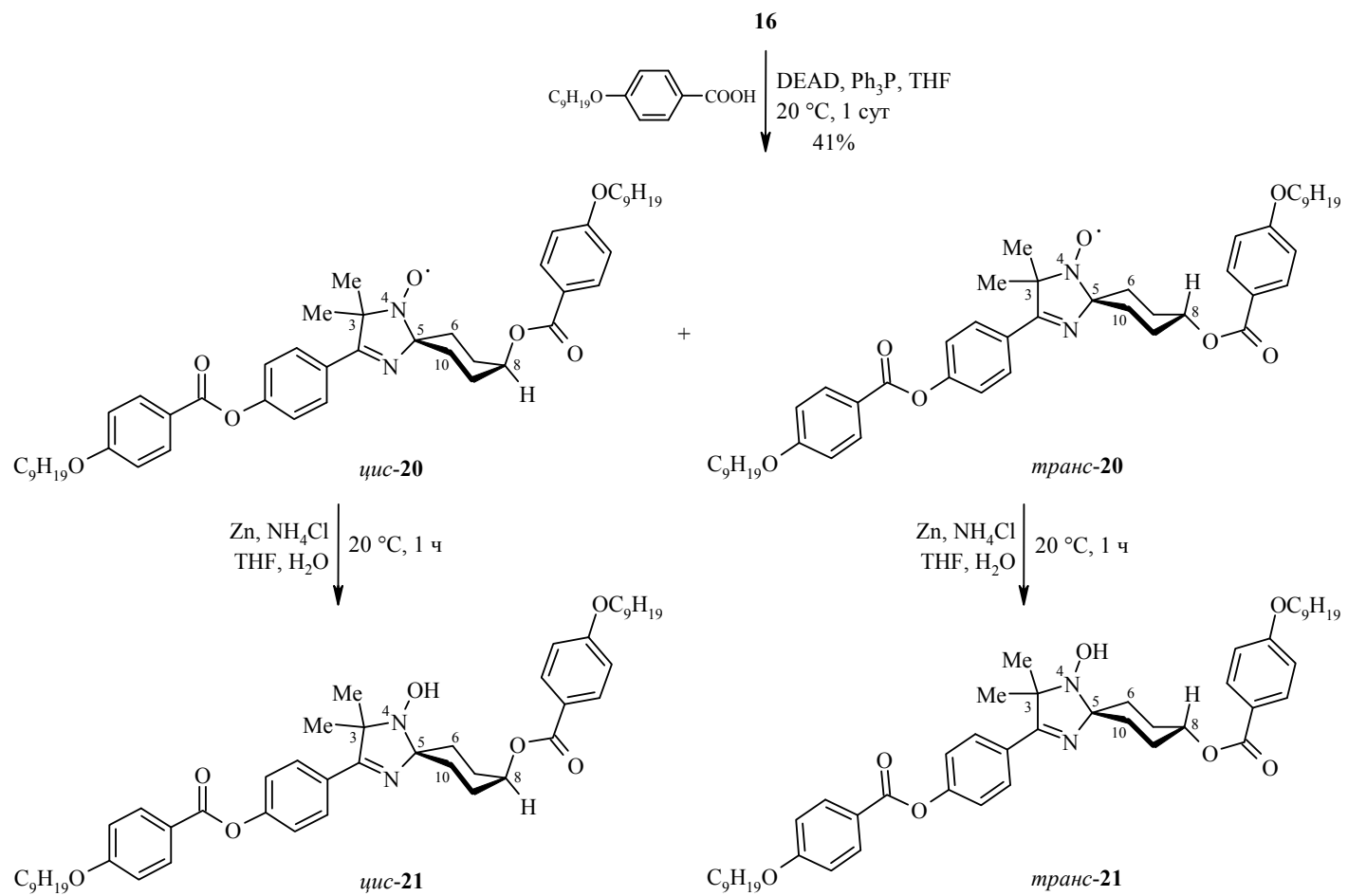
Для получения нитроксильного радикала **16**, содержащего фенольную и вторичную гидроксильные группы, в качестве исходного соединения был использован синтезированный из ациклического нитрона **14** α-гидроксил-аминокетон **15**. Конденсация последнего с 4-гидроксициклогексанолом (**10**) в присутствии ацетата аммония и последующее окисление MnO<sub>2</sub> промежуточного 1-гидроксиимидазолина без его выделения и очистки привели к нитроксиду **16** с выходом 36%. При увеличении загрузок в описанной реакции с 1 до 10 ммоль выход радикала **16** уменьшался до 8–10%. Для получения радикала **16** в количествах, позволяющих рассматривать его в качестве синтетического блока, был применён модифицированный метод, заключающийся в использовании бензильной защиты фенольной группы. Для этого нитрон **14** подвергли реакции алкилирования с VnCl и далее действием концентрированной соляной кислоты на бензилпроизводное **17** был получен α-гидроксиламинокетон **18** с выходом 85%. Его конденсация с 4-гидрокси-

циклогексаноном (**10**) и окисление полученного имидазолина двуокисью марганца в хлороформе привели к нитроксидам **19** с выходом 41%. Дебензилирование радикала **19** гидрированием на палладиевом катализаторе неизбежно сопровождалось побочным процессом восстановления фрагмента N–O до гидросиламина. Окисление полученного имидазолина MnO<sub>2</sub> в метаноле привело к целевому нитроксидам **16** с выходом 45%. Несмотря на то, что выходы продуктов в вышеописанной цепочке превращений являются средними, все стадии синтеза воспроизводимы и пригодны для масштабирования, поэтому для наработки целевого нитроксида **16** был выбран именно этот синтетический путь.



Двойное ацилирование нитроксида **16** *para*-нонилоксибензойной кислотой в условиях реакции Мицунобу дало диастереомерную смесь радикалов **20** с выходом 41%. Хроматографическое разделение полученной смеси методом препаративной ТСХ на силикагеле позволило выделить индивидуальные изомеры *цис*-**20** и *транс*-**20** в соотношении 2.7:1.0. Для установления стереохимии полученных нитроксидов **20** каждый из изомеров был восстановлен в системе Zn–NH<sub>4</sub>Cl до соответствующих диамагнитных *N*-гидроксипроизводных *цис*-**21** и *транс*-**21**, строение которых аналогично соединениям **13b** было установлено на основании анализа их спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

Для нитроксидов *цис*-**12a,b**, *транс*-**12a,b**, *цис*-**20** и *транс*-**20** были записаны термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в температурном диапазоне 25–150 °С, в котором эти соединения проявили высокую термодинамическую стабильность. Для радикалов *цис*-**12a,b**, *транс*-**12a,b** и *транс*-**20** на кривых термограммы ДСК были зафиксированы только пики переходов из кристаллического состояния в изотропное. Для радикала *цис*-**20** на термограмме ДСК при нагревании наблюдаются два пика. Однако



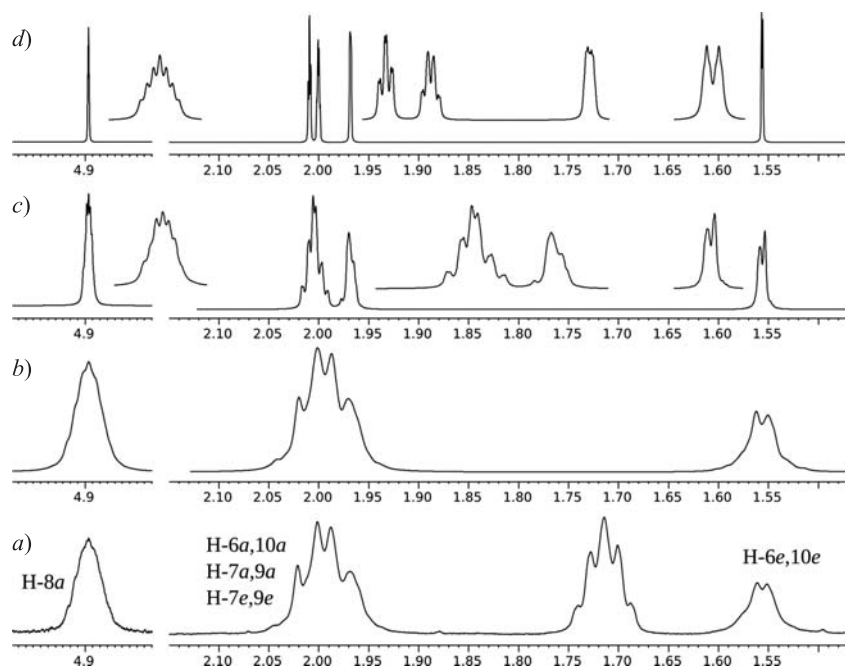


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения *транс-13b*, содержащие сигналы циклогексанового кольца: *a*) экспериментальный спектр (500 МГц), *b*) симулированный спектр (500 МГц). Для большей наглядности показана симуляция рассматриваемой спиновой системы с теми же параметрами, как и *b*), но в более высоком поле: *c*) 2000 МГц, *d*) 10000 МГц

наблюдение фазовых переходов соединения *цис-20* с использованием поляризационного микроскопа показало, что эти пики соответствуют полиморфным переходам, при этом появления мезофаз для этого соединения не наблюдалось. В результате проведённого исследования можно сделать вывод, что ни одно из полученных нами соединений не является ЖК в указанном температурном диапазоне.

Таким образом, продемонстрирована перспективность использования 4-гидроксициклогексанона в синтезе бифункциональных спироциклических нитроксильных радикалов ряда 3-имидазолина и разработан подход к получению диастереомерных нитроксильных радикалов, содержащих в своём составе две различные или две одинаковые мезогенные группы. Пространственное строение полученных изомерных нитроксидов установлено при помощи анализа спектров ЯМР их диамагнитных восстановленных производных – гидросиламинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Vector-22 фирмы Bruker в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометрах фирмы Bruker AV-400 (400 и 100 МГц соответственно, соединения **17**, **18**), Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно, соединения *цис-13b* и *транс-13b*) и Bruker AV-600 (600 и 150 МГц соответственно, соединения *цис-21* и *транс-21*). Растворители –  $\text{CDCl}_3$ – $\text{DMCO-d}_6$ , 5:1 (спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **13b**, **21**) и  $\text{DMCO-d}_6$  (спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  остальных соединений); в качестве внутреннего стандарта использованы сигналы  $\text{DMCO-d}_6$  (2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Структуры *цис/транс*-изомеров соединений **13b** и **21** установлены с использованием стандартных одномерных спектров ЯМР и двумерных экспериментов ( $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  ROESY,  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$  HETCOR,  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMBC). В экспериментах NOESY и ROESY исполь-

зовано время смешивания и спин-лока 0.3 с. Константы и химические сдвиги в имидазолинах **13b** и **21** для циклогексановых спиновых систем уточнены путём симуляции с использованием программы gNMR (v5.0.6.0) [35]. Квантово-химические расчёты проведены на кластере Новосибирского государственного университета [36]. Первоначальные наборы конформеров генерировались с помощью программ ChemAxon's Marvin (conformers plugin) [37], Verachem Vconf [38]. Далее полученные структуры оптимизировали с помощью метода функционала плотности (функционал PBE [39], базис L22 [40], аналогичный cc-pCVTZ) программой PRIRODA [40]. ЭПР измерения проведены для растворов нитроксидов в  $\text{CHCl}_3$  в концентрации 0.1 мМ с использованием ЭПР спектрометра X-диапазона (Elexsys E540, Bruker, Germany) со следующими настройками прибора: амплитуда модуляции 1 Гс, мощность микроволнового излучения 10 мВт, время записи спектра 40 с. *g*-Фактор радикалов рассчитывали, используя 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (*g* 2.0036) в качестве внешнего стандарта. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro EA3000 Температуры плавления и термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии зарегистрированы на приборе марки FP 81 HT Mettler Toledo.

Контроль за ходом реакций осуществлён с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil UV-254 и POLYGRAM ALOX N/UV<sub>254</sub>, элюенты  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ -MeOH, гексан-EtOAc. Нитроксильные радикалы выделены и очищены методом колоночной хроматографии или препаративной ТСХ с использованием силикагеля Acros (0.060–0.200 мм). Для реакций ацилирования использован свежеперегнанный абсолютный ТГФ. Все другие растворители, если это не оговорено в тексте специально, дополнительной очистке не подвергались.

Исходные соединения, нитрон **14** и  $\alpha$ -гидроксиламинокетоны **9**, **15** синтезированы согласно патенту [41]. 4-Алкилоксибензойные кислоты [42], 4-гидроксициклогексанон (**10**) [30] получены согласно литературным методикам.

**8-Гидрокси-3,3-диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-1-ен-4-оксил (11)**. Раствор 2.135 г (5 ммоль) гидрохлорида гидроксиламинокетона **9** и 0.678 г (6 ммоль) 4-гидроксициклогексанона (**10**) в 75 мл MeOH, насыщенного аммиаком, выдерживают при 20 °С в течение 6 ч в атмосфере аргона, смесь концентрируют, к остатку добавляют 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , осадок отфильтровывают и сушат. Полученное вещество смешивают с 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и 2.150 г (25 ммоль)  $\text{MnO}_2$ , суспензию перемешивают при 20 °С в течение 2 ч, избыток окислителя отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент гексан-EtOAc, 2:1. Выход 1.091 г (45%), светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. 105–107 °С (гексан-EtOAc). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3415 (OH), 1604, 1568 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_{\text{N}}$  1.45 мТл. Найдено, %: С 74.01; Н 10.11; N 5.70.  $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 74.18; Н 10.17; N 5.77.

**8-[(4-Алкокси)бензоил]окси-3,3-диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-diazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксилы 12a,b** (общая методика). В круглодонную колбу, заполненную аргоном, помещают 0.194 г (0.4 ммоль) нитроксида **11**, 0.445 г (1.7 ммоль)  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 1.6 ммоль 4-алкилоксибензойной кислоты и 4 мл ТГФ. К полученной смеси при перемешивании добавляют 0.278 г (1.6 ммоль) диэтилазодикарбоксилата и перемешивают в токе аргона при 20 °С в течение 1 сут. Смесь концентрируют в вакууме водоструйного насоса, к остатку добавляют  $\text{Et}_2\text{O}$  и охлаждают до 0 °С. Осадок отфильтровывают, фильтрат концентрируют, остаток хроматографируют с помощью препаративной ТСХ на силикагеле, элюент гексан-EtOAc, 4:1, собирают фракции с  $R_f$  0.30 (*цис*-изомеры) и с  $R_f$  0.35 (*транс*-изомеры).

**(5s,8s)-3,3-Диметил-8-[(4-октилокси)бензоил]окси-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-diazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (цис-12a)**. Выход 27%, светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. 61–63 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1716 (C=O), 1608, 1596 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_{\text{N}}$  1.45 мТл. Найдено, %: С 75.53; Н 9.45; N 4.06.  $\text{C}_{45}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.27; Н 9.69; N 3.90.

**(5r,8r)-3,3-Диметил-8-[(4-октилокси)бензоил]окси-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-diazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (транс-12a)**. Выход 12%, светло-жёлтые

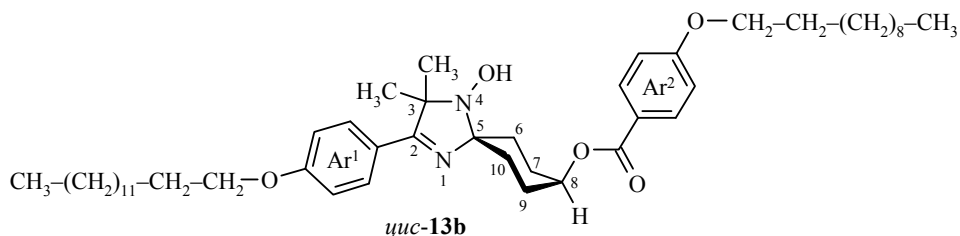


мелкие кристаллы, т. пл. 68–70 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1706 (C=O), 1608, 1596 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_{\text{N}}$  1.45 мТл. Найдено, %: С 75.06; Н 9.47; N 4.08.  $\text{C}_{45}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.27; Н 9.69; N 3.90.

**(5*s*,8*s*)-3,3-Диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-8-[(4-ундецилокси)бензоил]-окси-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (*цис*-12*b*)**. Выход 27%, светло-жёлтый порошок, т. пл. 80–82 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1712 (C=O), 1604, 1581 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_{\text{N}}$  1.45 мТл. Найдено, %: С 75.76; Н 9.83; N 3.90.  $\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.85; Н 9.95; N 3.69.

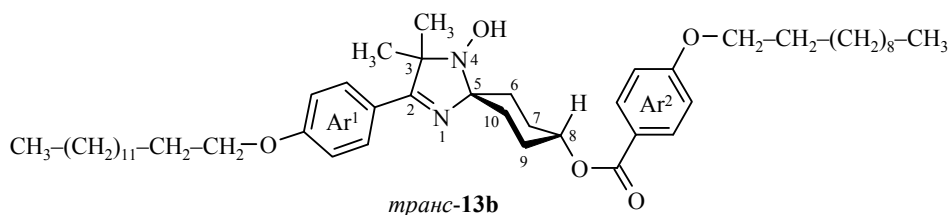
**(5*r*,8*r*)-3,3-Диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-8-[(4-ундецилокси)бензоил]-окси-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (*транс*-12*b*)**. Выход 12%, светло-жёлтый порошок, т. пл. 76–78 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1706 (C=O), 1608, 1594 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_{\text{N}}$  1.45 мТл. Найдено, %: С 75.81; Н 9.84; N 3.85.  $\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.85; Н 9.95; N 3.69.

**(5*s*,8*s*)-{4-Гидрокси-3,3-диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-дiazаспиро-[4.5]дец-3-ен-8-ил}{4-ундецилокси}бензоат (*цис*-13*b*)**. К раствору 51 мг (0.067 ммоль) соединения *цис*-12*b* в 1.5 мл ТГФ добавляют 8 мг (0.130 ммоль) цинковой пыли, затем к полученной суспензии при перемешивании добавляют раствор 4 мг (0.068 ммоль)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 50 мкл  $\text{H}_2\text{O}$  и перемешивают при 20 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч. Осадок Zn/ZnO отфильтровывают, фильтрат концентрируют, остаток растирают с EtOH, осадок отфильтровывают, промывают EtOH.



Выход 41 мг (80%), белый порошок, т. пл. 89–91 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1709 (C=O), 1608, 1596 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.80 (3H+3H, два т,  $J = 6.9$ , 2CH<sub>3</sub>); 1.13–1.40 (38H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>); 1.37 (6H, с, 3,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.41 (2H, д. д. д,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{6e,7a} = 3.7$ ,  $J_{6e,7e} = 3.1$ , 6,10-CH<sub>eq</sub>); 1.67–1.75 (4H, м, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.94 (2H, м,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{7e,6a} = J_{7e,8e} = 4.0$ ,  $J_{7e,6e} = 3.1$ , 7,9-CH<sub>eq</sub>); 2.08 (2H, д. д. д. д,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{7a,6a} = 12.7$ ,  $J_{7a,6e} = 3.7$ ,  $J_{7a,8e} = 3.0$ , 7,9-CH<sub>ax</sub>); 2.25 (2H, д. д. д,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{6a,7a} = 12.7$ ,  $J_{6a,7e} = 4.0$ , 6,10-CH<sub>ax</sub>); 3.92 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>1</sup>OCH<sub>2</sub>); 3.95 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>); 5.14 (1H, д. д. д. д,  $J_{8e,7e} = J_{8e,9e} = 4.0$ ,  $J_{8e,7a} = J_{8e,9a} = 3.0$ , 8-CH<sub>eq</sub>); 6.82 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>1</sup>); 6.86 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>2</sup>); 7.37 (1H, с, NOH); 7.71 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>1</sup>); 7.90 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>2</sup>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: сигналы остова: 24.5 (к, 3,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 27.3 (т, C-7,9); 30.5 (т, C-6,10); 69.3 (д, C-8); 70.1 (с, C-3); 88.5 (с, C-5); 113.6 (д, C-3,5 Ar<sup>1</sup>); 160.0 (с, C-4 Ar<sup>1</sup>); 122.5 (с, C-1 Ar<sup>2</sup>); 125.5 (с, C-1 Ar<sup>1</sup>); 128.8 (д, C-2,6 Ar<sup>1</sup>); 130.9 (д, C-2,6 Ar<sup>2</sup>); 160.0 (с, C-4 Ar<sup>1</sup>); 162.3 (с, C-4 Ar<sup>2</sup>); 164.9 (с, COO); 172.1 (с, C-2); сигналы алкильных заместителей: 13.70 (к, 2CH<sub>3</sub>); (далее – все триплеты) 22.04; 25.36; 25.38; 28.48; 28.54; 28.67; 28.68; 28.72; 28.91; 28.93; 28.94; 28.97; 29.00; 29.01; 31.24; 31.25; 67.38 (Ar<sup>1</sup>OCH<sub>2</sub>); 67.60 (Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 75.79; Н 9.94; N 3.69.  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 75.75; Н 10.06; N 3.68.

**(5*r*,8*r*)-{4-Гидрокси-3,3-диметил-2-[(4-тетрадецилокси)фенил]-1,4-дiazаспиро-[4.5]дец-3-ен-8-ил}{4-ундецилокси}бензоат (*транс*-13*b*)** получен аналогично *цис*-изомеру 13*b* восстановлением соединения *транс*-12*b*.



Выход 80%, белый порошок, т. пл. 87–89 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1708 (C=O), 1607, 1597 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.82 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_3$ ); 0.83 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.16–1.44 (38H, м,  $(\text{CH}_2)_{11}$ ,  $(\text{CH}_2)_8$ ); 1.37 (6H, с, 3,3-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ); 1.56 (2H, м,  $^2J = 12.5$ ,  $J_{6e,7a} = 3.7$ ,  $J_{6e,7e} = 3.1$ , 6,10- $\text{CH}_{eq}$ ); 1.68–1.75 (4H, м, 2O $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2$ ); 1.97 (2H, м,  $^2J = 11.5$ ,  $J_{7e,8a} = 5.0$ ,  $J_{7e,6a} = 4.0$ ,  $J_{7e,6e} = 3.1$ , 7,9- $\text{CH}_{eq}$ ); 2.00 (2H, м,  $J_{7a,6a} = 12.7$ ,  $^2J = 11.5$ ,  $J_{7a,8a} = 10.0$ ,  $J_{7a,6e} = 3.7$ , 7,9- $\text{CH}_{ax}$ ); 2.01 (2H, м,  $J_{6a,7a} = 12.7$ ,  $^2J = 12.5$ ,  $J_{6a,7e} = 4.0$ , 6,10- $\text{CH}_{ax}$ ); 3.96 (2H, т,  $J = 6.5$ ,  $\text{Ar}^1\text{OCH}_2$ ); 3.98 (2H, т,  $J = 6.5$ ,  $\text{Ar}^2\text{OCH}_2$ ); 4.90 (1H, м,  $J_{8a,7a} = J_{8a,9a} = 10.0$ ,  $J_{8a,7e} = J_{8a,9e} = 5.0$ , 8- $\text{CH}_{ax}$ ); 6.89 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5  $\text{Ar}^1$ ); 6.92 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5  $\text{Ar}^2$ ); 7.57 (1H, с, NOH); 7.78 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6  $\text{Ar}^1$ ); 7.88 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6  $\text{Ar}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: сигналы остова: 24.5 (к, 3,3-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ); 28.4 (т, C-7,9); 33.1 (т, C-6,10); 69.9 (с, C-3); 72.5 (д, C-8); 88.1 (с, C-5); 113.9 (д, C-3,5  $\text{Ar}^1$ , C-3,5  $\text{Ar}^2$ ); 122.3 (с, C-1  $\text{Ar}^2$ ); 125.3 (с, C-1  $\text{Ar}^1$ ); 129.1 (д, C-2,6  $\text{Ar}^1$ ); 131.1 (д, C-2,6  $\text{Ar}^2$ ); 160.1 (с, C-4  $\text{Ar}^1$ ); 162.4 (с, C-4  $\text{Ar}^2$ ); 164.9 (с, COO); 171.9 (с, C-2); сигналы алкильных заместителей: 13.88 (к, 2 $\text{CH}_3$ ); (далее – все триплеты) 22.12; 25.42; 25.47; 28.53; 28.60; 28.74; 28.77; 28.78; 28.99; 29.01; 29.04; 29.06; 29.07; 31.32; 67.44 ( $\text{Ar}^1\text{OCH}_2$ ); 67.67 ( $\text{Ar}^2\text{OCH}_2$ ); Найдено, %: C 75.80; H 9.92; N 3.70.  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 75.74; H 10.06; N 3.68.

***N*-Бензильден-1-(4-бензилоксифенил)-2-метил-1-оксипропан-2-амин-*N*-оксид (17)**. Смесь 14.150 г (50 ммоль) нитрона **14**, 16.455 г (130 ммоль) бензилхлорида и 5.600 г (100 ммоль) КОН в 100 мл абс. EtOH кипятят при перемешивании в течение 9 ч. Смесь охлаждают до 0 °С, осадок отфильтровывают, промывают водой и EtOH, кристаллизуют из EtOH. Выход 7.230 г (39%), белые мелкие иглы, т. пл. 153–155 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1676 (C=O), 1602, 1575 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.85 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 5.03 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ); 6.89 (2H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 7.27–7.41 (9H, м, H Ar,  $\text{PhCH=N}\rightarrow\text{O}$ ); 7.95 (2H, д,  $J = 9.0$ , H Ar); 8.15–8.21 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.8 (2 $\text{CH}_3$ ); 69.9 ( $\text{CMe}_2$ ); 80.2 ( $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ); 114.5 (2CH Ar); 126.6 (C Ar); 127.3 (2CH Ar); 128.0 (CH Ar); 128.4 (CH Ar); 128.5 (4CH Ar); 130.2 (C Ar); 130.4 (2CH Ar); 131.2 (2CH Ar); 133.4 ( $\text{PhCH=N}\rightarrow\text{O}$ ); 135.8 (C Ar); 162.5 (C Ar); 194.0 (C=O). Найдено, %: C 76.97; H 5.99; N 3.67.  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 77.19; H 6.21; N 3.75.

**Гидрохлорид 1-[4-(бензилокси)фенил]-2-(гидроксиламино)-2-метилпропан-1-она (18)**. Смесь 1.119 г (3 ммоль) соединения **17**, 3 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и 3 мл конц. HCl перемешивают при 20 °С в течение 45 мин, охлаждают до 0 °С, осадок гидрохлорида  $\alpha$ -гидроксиламинокетона **18** отфильтровывают, промывают ледяной водой и  $\text{Et}_2\text{O}$ , сушат и очищают перекристаллизацией из ацетона. Выход 0.820 г (85%), белый порошок, т. пл. 169–171 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1679 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.72 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 5.22 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ); 7.13 (2H, д,  $J = 8.8$ , H Ar); 7.14–7.46 (5H, м, H Ar); 7.99 (2H, д,  $J = 8.8$ , H Ar); 10.84 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2^+\text{OH}$ ); 11.75 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2^+\text{OH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.8 (2 $\text{CH}_3$ ); 69.1 ( $\text{CMe}_2$ ); 69.9 ( $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ); 115.2 (2CH Ar); 126.0 (C Ar); 128.1 (2CH Ar); 128.3 (CH Ar); 128.8 (2CH Ar); 132.2 (2CH Ar); 136.6 (C Ar); 162.7 (C Ar); 196.3 (C=O). Найдено, %: C 63.23; H 5.99; Cl 10.90; N 4.34.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$ . Вычислено, %: C 63.45; H 6.26; Cl 11.02; N 4.35.

**2-[4-(Бензилокси)фенил]-8-гидрокси-3,3-диметил-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (19)**. В насыщенный метанольный раствор аммиака (40 мл) добавляют 1.446 г (4.5 ммоль) соединения **18** и 0.513 г (4.5 ммоль) 4-гидроксициклогексанона (**10**), перемешивают смесь при 20 °С в течение 3 ч в атмосфере аргона. Растворитель упаривают, остаток смешивают с 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе до постоянного веса. Полученное вещество растворяют в 45 мл  $\text{CHCl}_3$ , добавляют 1.960 г (22.5 ммоль)  $\text{MnO}_2$  и перемешивают смесь в течение 2 ч. Отфильтровывают осадок окислителя, фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент гексан–EtOAc, 2:1. Выход 0.705 г (41%), светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. 123–125 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3415 (OH), 1606, 1568 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}} 2.0058$ ,  $a_N 1.45$  мТл. Найдено, %: C 72.46; H 7.08; N 7.36.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 72.80; H 7.17; N 7.38.

**8-Гидрокси-2-(4-гидроксифенил)-3,3-диметил-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (16)**. А. Раствор 0.195 г (1 ммоль) 2-(гидроксиламино)-1-(4-гидроксифенил)-

2-метилпропан-1-она (**15**), 0.114 г (1 ммоль) 4-гидроксициклогексанона (**10**) и 0.308 г (4 ммоль)  $\text{NH}_4\text{OAc}$  в 5 мл  $\text{MeOH}$  кипятят в течение 4 ч. Растворитель упаривают, остаток смешивают с 7 мл ацетона, осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  и добавляют 0.430 г (5 ммоль)  $\text{MnO}_2$ . Суспензию перемешивают при 20 °С в течение 2 ч, осадок окислителя отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент гексан– $\text{EtOAc}$ , 1:1. Выход 0.109 г (38%).

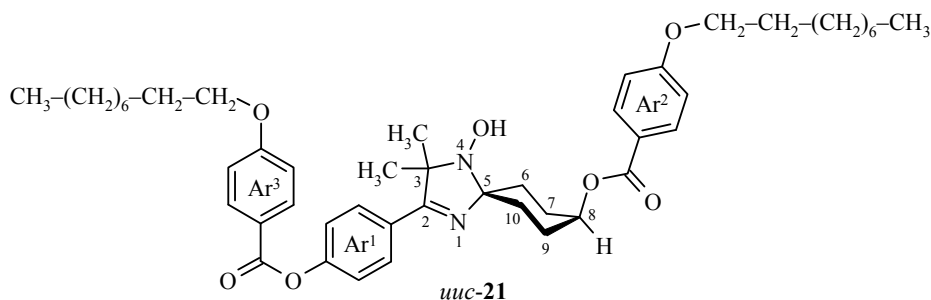
Б. К раствору 0.317 г (0.836 ммоль) нитроксида **19** в смеси 6 мл  $\text{EtOH}$  и 2 мл ТГФ добавляют 0.100 г 10%  $\text{Pd/C}$ , суспензию гидрируют при 20 °С и атмосферном давлении, пропуская ток  $\text{H}_2$  в течение 1.5 ч. Катализатор отфильтровывают, фильтрат концентрируют, остаток растворяют в 20 мл  $\text{MeOH}$ , добавляют 1.000 г (11.494 ммоль)  $\text{MnO}_2$  и перемешивают при 20 °С в течение 2 ч. Избыток окислителя отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент гексан– $\text{EtOAc}$ , 1:1. Выход 0.109 г (45%), жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. 192–194 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3425, 3141 (ОН), 1608, 1577 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_N$  1.45 мТл. Найдено, %: С 66.43; Н 7.19; N 9.67.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 66.42; Н 7.32; N 9.68.

**Цис- и транс-3,3-диметил-8-[(4-нилокси)бензоил]окси-2-{4-[(4-нилокси)бензоил]бензил}-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксилы (**20**)**. В круглодонную колбу, заполненную аргоном, помещают 0.103 г (0.35 ммоль) соединения **16**, 0.393 г (1.50 ммоль)  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 0.369 г (1.40 ммоль) 4-нилоксибензойной кислоты и 4 мл ТГФ. К полученной смеси добавляют 0.369 г (1.40 ммоль) диэтилазодикарбоксилата и перемешивают при 20 °С в течение 1 сут. Смесь концентрируют в вакууме, остаток разбавляют  $\text{Et}_2\text{O}$ , охлаждают до 0 °С, осадок отфильтровывают. После упаривания фильтрата остаток хроматографируют с помощью препаративной ТСХ на силикагеле, элюент гексан– $\text{EtOAc}$ , 4:1, собирают фракции с  $R_f$  0.30 (*цис*-изомер) и  $R_f$  0.35 (*транс*-изомер). Суммарный выход 41%.

**(5*s*,8*s*)-3,3-Диметил-8-[(4-нилокси)бензоил]окси-2-{4-[(4-нилокси)бензоил]фенил}-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (*цис*-**20**)**. Выход 30%, светло-жёлтые мелкие кристаллы. На термограмме ДСК при нагревании наблюдаются два пика при 86 и 91 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1741, 1712 (C=O), 1606, 1577 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_N$  1.45 мТл. Найдено, %: С 73.39; Н 8.19; N 3.61.  $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 73.72; Н 8.38; N 3.58.

**(5*r*,8*r*)-3,3-Диметил-8-[(4-нилокси)бензоил]окси-2-{4-[(4-нилокси)бензоил]фенил}-1,4-дiazаспиро[4.5]дец-3-ен-4-оксил (*транс*-**20**)**. Выход 11%, светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. 69–71 °С (гексан). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1741, 1712 (C=O), 1606, 1578 (C=N). Спектр ЭПР: триплет,  $g_{\text{iso}}$  2.0058,  $a_N$  1.45 мТл. Найдено, %: С 73.42; Н 8.25; N 3.60.  $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 73.72; Н 8.38; N 3.58.

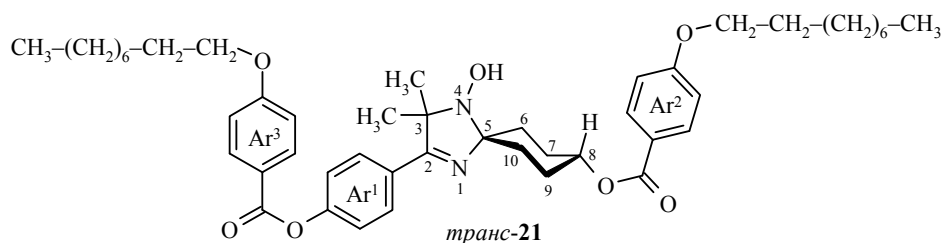
**(5*s*,8*s*)-(4-Гидрокси-3,3-диметил-2-{4-[(4-нилокси)бензоил]фенил}-1,4-diazаспиро[4.5]дец-3-ен-8-ил)(4-нилокси)бензоат (*цис*-**21**)** получен аналогично *цис*-изомеру **13b** восстановлением соединения *цис*-**20**.



Выход 78%, белый порошок, т. пл. 96–98 °С ( $\text{EtOH}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1733, 1712 (C=O), 1604, 1581 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.83 (6H, т,  $J = 6.9$ , 2 $\text{CH}_3$ ); 1.18–1.44 (24H, м, 2 $(\text{CH}_2)_6$ ); 1.42 (6H, с, 3,3- $(\text{CH}_3)_2$ ); 1.46 (2H, д. д. д.,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{6e,7a} = 3.7$ ,  $J_{6e,7e} = 3.1$ , 6,10- $\text{CH}_{\text{eq}}$ ); 1.70–1.77 (4H, м, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 1.96 (2H, м,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{7e,6a} = J_{7e,8e} =$

= 4.0,  $J_{7e,6e} = 3.1$ , 7,9-CH<sub>eq</sub>); 2.09 (2H, д. д. д. д,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{7a,6a} = 12.7$ ,  $J_{7a,6e} = 3.7$ ,  $J_{7a,8e} = 3.0$ , 7,9-CH<sub>ax</sub>); 2.29 (2H, д. д. д,  $^2J = 13.0$ ,  $J_{6a,7a} = 12.7$ ,  $J_{6a,7e} = 4.0$ , 6,10-CH<sub>ax</sub>); 3.98 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>); 4.02 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>); 5.17 (1H, д. д. д. д,  $J_{8e,7e} = J_{8e,9e} = 4.0$ ,  $J_{8e,7a} = J_{8e,9a} = 3.0$ , 8-CH<sub>eq</sub>); 6.91 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>2</sup>); 6.98 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>3</sup>); 7.23 (2H, д,  $^3J = 8.6$ , H-3,5 Ar<sup>1</sup>); 7.57 (1H, с, NOH); 7.88 (2H, д,  $^3J = 8.6$ , H-2,6 Ar<sup>2</sup>); 7.92 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>1</sup>); 8.04 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>3</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: сигналы остова: 24.4 (к, 3,3-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 27.3 (т, C-7,9); 30.4 (т, C-6,10); 69.1 (д, C-8); 70.2 (с, C-3); 88.9 (с, C-5); 113.8 (д, C-3,5 Ar<sup>2</sup>); 114.1 (д, C-3,5 Ar<sup>3</sup>); 120.5 (д, C-1 Ar<sup>3</sup>); 122.5 (с, C-1, Ar<sup>2</sup>); 128.6 (д, C-2,6 Ar<sup>1</sup>); 130.7 (д, C-1 Ar<sup>1</sup>); 130.9 (д, C-2,6 Ar<sup>2</sup>); 131.7 (д, C-2,6 Ar<sup>3</sup>); 151.9 (с, C-4 Ar<sup>1</sup>); 162.3 (с, C-4 Ar<sup>2</sup>); 163.1 (с, C-4 Ar<sup>3</sup>); 163.7 (с, Ar<sup>3</sup>COO); 164.7 (с, Ar<sup>2</sup>COO); 171.9 (с, C-2); сигналы алкильных заместителей: 13.72 (к, 2CH<sub>3</sub>); (далее – все триплеты) 22.02; 25.34; 25.36; 28.43; 28.48; 28.58; 28.70; 28.72; 28.86; 28.87; 31.20; 67.61 (Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>); 67.77 (Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 73.51; Н 8.40; N 3.62. C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 73.62; Н 8.50; N 3.58.

**(5*r*,8*r*)-(4-Гидрокси-3,3-диметил-2-{4-[(4-нонилокси)бензоил]фенил}-1,4-диаза-спиро[4.5]дец-3-ен-8-ил)(4-нонилокси)бензоат (транс-21)** получен аналогично *цис*-изомеру **13b** восстановлением соединения *транс*-20.



Выход 78%, белый порошок, т. пл. 78–80 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1732, 1708 (C=O), 1606, 1579 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.82 (3H, т,  $J = 6.9$ , CH<sub>3</sub>); 0.83 (3H, т,  $J = 6.9$ , CH<sub>3</sub>); 1.17–1.43 (24H, м, 2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>); 1.41 (6H, с, 3,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.61 (2H, м,  $^2J = 12.5$ ,  $J_{6e,7a} = 3.7$ ,  $J_{6e,7e} = 3.1$ , 6,10-CH<sub>eq</sub>); 1.69–1.77 (4H, м, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.99 (2H, м,  $^2J = 11.5$ ,  $J_{7e,8a} = 5.0$ ,  $J_{7e,6a} = 4.0$ ,  $J_{7e,6e} = 3.1$ , 7,9-CH<sub>eq</sub>); 2.02 (2H, м,  $J_{7a,6a} = 12.7$ ,  $^2J = 11.5$ ,  $J_{7a,8a} = 10.0$ ,  $J_{7a,6e} = 3.7$ , 7,9-CH<sub>ax</sub>); 2.06 (2H, м,  $J_{6a,7a} = 12.7$ ,  $^2J = 12.5$ ,  $J_{6a,7e} = 4.0$ , 6,10-CH<sub>ax</sub>); 3.97 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>); 4.02 (2H, т,  $J = 6.5$ , Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>); 4.92 (1H, м,  $J_{8a,7a} = J_{8a,9a} = 10.0$ ,  $J_{8a,7e} = J_{8a,9e} = 5.0$ , 8-CH<sub>ax</sub>); 6.89 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>2</sup>); 6.99 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-3,5 Ar<sup>3</sup>); 7.24 (2H, д,  $^3J = 8.6$ , H-3,5 Ar<sup>1</sup>); 7.59 (1H, с, NOH); 7.88 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>2</sup>); 7.91 (2H, д,  $^3J = 8.6$ , H-2,6 Ar<sup>1</sup>); 8.05 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H-2,6 Ar<sup>3</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: сигналы остова: 24.3 (к, 3,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 28.3 (т, C-7,9); 32.9 (т, C-6,10); 70.1 (с, C-3); 72.3 (д, C-8); 88.4 (с, C-5); 113.7 (д, C-3,5 Ar<sup>2</sup>); 114.1 (д, C-3,5 Ar<sup>3</sup>); 120.5 (д, C-1 Ar<sup>3</sup>); 121.5 (д, C-3,5 Ar<sup>1</sup>); 122.2 (с, C-1 Ar<sup>2</sup>); 128.7 (д, C-2,6 Ar<sup>1</sup>); 130.6 (д, C-1 Ar<sup>1</sup>); 130.9 (д, C-2,6 Ar<sup>2</sup>); 131.8 (д, C-2,6 Ar<sup>3</sup>); 152.0 (с, C-4 Ar<sup>1</sup>); 162.3 (с, C-4 Ar<sup>2</sup>); 163.1 (с, C-4 Ar<sup>3</sup>); 163.8 (с, Ar<sup>3</sup>COO); 164.8 (с, Ar<sup>2</sup>COO); 171.9 (с, C-2); сигналы алкильных заместителей: 13.73 (к, CH<sub>3</sub>); 13.74 (к, CH<sub>3</sub>); (далее – все триплеты) 22.01; 22.02; 25.34; 28.44; 28.46; 28.57; 28.58; 28.70; 28.86; 31.19; 31.20; 67.59 (Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>); 67.78 (Ar<sup>2</sup>OCH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 73.56; Н 8.41; N 3.60. C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 73.62; Н 8.50; N 3.58.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – JSPS (Японское общество содействия науке) (проект №11-03-92107-ЯФ-а), Интеграционной программы СО РАН (Партнерские фундаментальные исследования, проект № 1) и Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 8456).

Спектральные исследования, элементный анализ и запись термограмм ДСК выполнены в Аккредитованном испытательном аналитическом центре НИОХ СО РАН (Новосибирск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Magnetic Properties of Organic Materials*, P. M. Lahti (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1999, p. 728.
2. N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimonon, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, J. Yamauchi, Y. Yamamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3677 (2004).
3. R. Tamura, Y. Uchida, N. Ikuma, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2872 (2008).
4. R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, in *Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2014, vol. 8, p. 837.
5. R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, in *Liquid Crystals Beyond Display: Chemistry, Physics, and Applications*, Q. Li (Ed.), J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2012, p. 83.
6. R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, in *Nitroxides – Theory, Experiment and Applications*, A. I. Kokorin (Ed.), InTech, Rijeka, 2012, p. 191.
7. Y. Uchida, N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimonon, Y. Noda, J. Yamauchi, Y. Aoki, H. Nohira, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2950 (2008).
8. Y. Uchida, K. Suzuki, R. Tamura, N. Ikuma, S. Shimonon, Y. Noda, J. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9746 (2010).
9. R. Kogo, F. Araoka, Y. Uchida, R. Tamura, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Appl. Phys. Express*, **3**, 041701 (2010).
10. K. Suzuki, Y. Uchida, R. Tamura, Y. Noda, N. Ikuma, S. Shimonon, J. Yamauchi, *Soft Matter*, **9**, 4687 (2013).
11. W. Schmidt, F. Vögtle, E. Poetsch, *Liebigs Ann.*, 1319 (1995).
12. W. Calaminus, F. Vögtle, R. Eidenschink, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **41B**, 1011 (1986).
13. J. Boettcher, R. Hartmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **125**, 1865 (1992).
14. E. Poetsch, W. Schmidt, F. Vögtle, N. Feuerbacher, DE Pat. Appl. 19755245; *Chem. Abstr.*, **131**, P65963j (1999).
15. N. Feuerbacher, F. Vögtle, J. Windscheidt, E. Poetsch, M. Nieger, *Synthesis*, 117 (1999).
16. K. Miyazawa, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, 4109 (2000).
17. K. Miyazawa, D. Demus, A. de Meijere, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **364**, 253 (2001).
18. T. Itoh, M. Kanbara, S. Nakajima, Y. Sakuta, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Kato, K. Miyazawa, H. Uno, *J. Fluorine Chem.*, **130**, 1157 (2009).
19. Q. Cui, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1011 (2013).
20. Q. Cui, R. P. Lemieux, *Liq. Cryst.*, **40**, 1609 (2013).
21. Y. Uchida, N. Matsuoka, H. Takahashi, S. Shimonon, N. Ikuma, R. Tamura, *Heterocycles*, **74**, 607 (2007).
22. K. Suzuki, D. G. Mazhukin, H. Takahashi, Y. Uchida, R. Tamura, I. A. Grigor'ev, *Heterocycles*, **78**, 3091 (2009).
23. E. В. Зайцева, Ю. В. Гатилов, С. А. Амитина, Р. Тамура, И. А. Григорьев, Д. Г. Мажукин, *Журн. орган. химии*, **50**, 78 (2014). [*Russ. J. Org. Chem.*, **50**, 72 (2014).]
24. R. Tamura, K. Suzuki, Y. Uchida, Y. Noda, in *Electron Paramagnetic Resonance*, B. C. Gilbert, D. M. Murphy, V. Chechik (Eds.), RSC Publishing, 2013, vol. 23, p.1.
25. Т. К. Севастьянова, Л. Б. Володарский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2339 (1972). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **21**, 2276 (1972).]
26. В. А. Резников, Л. Б. Володарский, *ХГС*, 772 (1990). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, 643 (1990).]
27. F. Hintermaier, L. B. Volodarsky, K. Polborn, W. Beck, *Liebigs Ann.*, 2189 (1995).
28. В. А. Резников, Л. Б. Володарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1654 (1997). [*Russ. Chem. Bull.*], **46**, 1577 (1997).]
29. L. B. Volodarsky, in *Imidazoline Nitroxides: Synthesis and properties*, L. B. Volodarsky (Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1988, vol. 1, p. 232.
30. M. Haslanger, R. G. Lawton, *Synth. Commun.*, **4**, 155 (1974).

31. K. C. Kumara Swamy, N. N. Bhuvan Kumar, E. Balaraman, K. V. P. Pavan Kumar, *Chem. Rev.*, **109**, 2551 (2009).
32. <http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/conformers/shern/spiroimidazol/>
33. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, B. H. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 344 (1969).
34. H.-J. Schneider, V. Hoppen, *J. Org. Chem.*, **43**, 3866 (1978).
35. <http://home.cc.umanitoba.ca/~budzelaa/gNMR/gNMR.html>
36. <http://www.nusc.ru>
37. G. Impre, I. Jakli, A. Kalaszi, O. Farkas, *Advanced Automatic Generation of 3D Molecular Structures*, 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 27–31 August, 2006.
38. C.-E. Chang, M. K. Gilson, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1987 (2003).
39. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
40. D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 116 (2005).
41. Л. Б. Володарский, А. С. Лапик, В. В. Русских, В. С. Кобрин, Е. Ф. Лаврецкая, Л. И. Волкова, Д. А. Саркисян, М. М. Борисов, А. с. СССР 657016; *Chem. Abstr.*, **91**, P68767q (1979).
42. U. B. Vasconcelos, E. Dalmolin, A. A. Merlo, *Org. Lett.*, **7**, 1027 (2005).

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии  
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: elena@nioch.nsc.ru

Поступило 26.03.2014

<sup>2</sup> Высшая школа изучения человека и окружающей среды  
Университета г. Киото,  
Сакио-ку, Йошида Нихонмацу-чо, Киото 606-8501, Япония  
e-mail: tamura.rui.8c@kyoto-u.ac.jp

<sup>3</sup> Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: d-mazhukin@yandex.ru