

УДК 547.576 + 547.786 + 547.788

Е. А. ДИКУСАР¹, С. К. ПЕТКЕВИЧ¹, В. И. ПОТКИН¹, С. Г. СТЕПИН²**СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
4-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА**¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,²Витебский государственный медицинский университет

(Поступила в редакцию 13.01.2015)

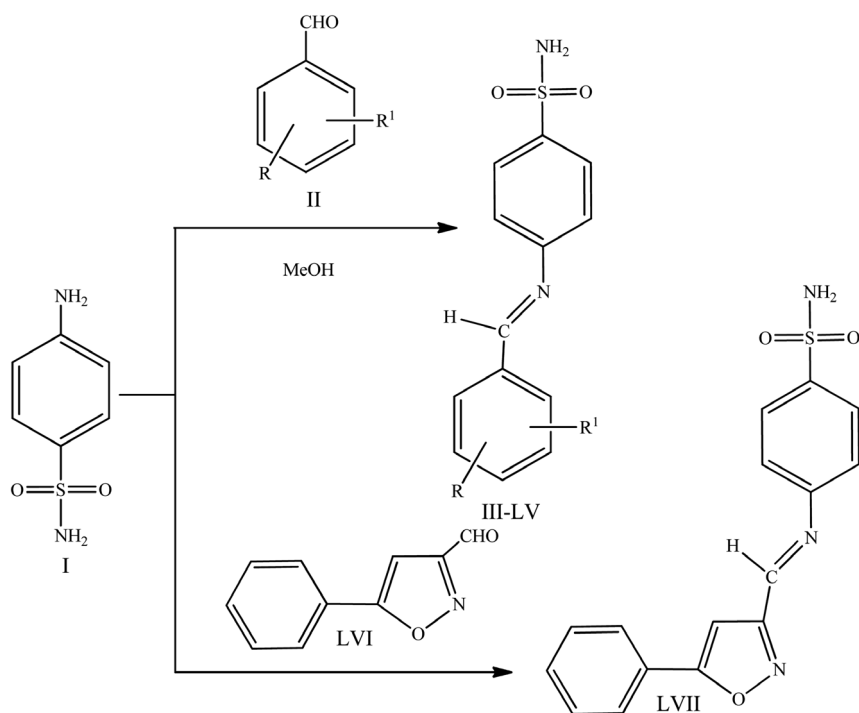
Стрептоцид (стрептоцид белый, пронтальбин, 4-аминобензолсульфамид) (I) [1–5] – один из первых представителей антимикробных химиотерапевтических препаратов группы сульфаниламидов. Стрептоцид (I) обладает широким спектром противомикробного действия: он был активен в отношении патогенных кокков, кишечной палочки, шигелл, холерного вибриона, клостридий, возбудителей сибирской язвы, дифтерии, катаральной пневмонии, инфлюэнцы, чумы, а также хламидий, актиномицетов, возбудителей токсоплазмоза. Стрептоцид (I) действует бактериостатически, механизм его действия связан с конкурентным антагонизмом с *n*-аминобензойной кислотой и конкурентным угнетением фермента дигидроптероатсинтетазы. Это приводит к нарушению синтеза дигидрофолиевой, а затем тетрагидрофолиевой кислоты, а в результате и к нарушению синтеза нуклеиновых кислот [3–5]. В настоящее время использование стрептоцида белого (I) в клинической медицине и ветеринарной практике ограничено из-за эффекта резистентности (привыкания) у патогенных бактерий.

В молекуле стрептоцида (I) содержатся сульфамидная (SO₂NH₂) и реакционноспособная ароматическая аминогруппа (C₆H₄NH₂). Квантово-химические расчеты, проведенные полуэмпирическим методом МПДП ПМ-3 [6, 7], показали, что заряд на атоме азота сульфамидной группы составляет –0,4454, а на атоме азота аминогруппы – +0,0887 (рис. 1). Из полученных данных следует, что ароматическая аминогруппа должна проявлять склонность к реакциям нуклеофильного присоединения и замещения, а амидная – нет [8].

В настоящей работе описан метод получения функционально замещенных ароматических (*E*)-азометинов (III–LV, LVII) – производных стрептоцида (I) и функционально замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (II) или альдегида (LVI) [9–13]. Целенаправленное введение различных функциональных групп (путем построения молекул с помощью эфирных и сложноэфирных линкерных ковалентных связей, в том числе содержащих галогены, нитрогруппы, гетероциклические фрагменты или карборановые кластеры) позволяет придать новые биологически активные свойства давно известным классам химических соединений [14].

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III–LV, LVII) получали по методике [11–13] – кипячением смеси (1:1) 4-аминобензолсульфамида (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда (II) или альдегида (LVI) в абсолютном метаноле в течение 30 мин. Целевые (*E*)-азометины (III–LV, LVII) были получены с выходом 72–81%.

Функционально замещенные (*E*)-азометины (III–LV, LVII) представляют собой бесцветные кристаллические соединения, они имеют четкие и довольно высокие температуры плавления, данные определения их элементного анализа и молекулярной массы криоскопически в бензоле представлены в табл. 1. Строение соединений (III–LV, LVII) также было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Чистота полученных соединений (III–LV, LVII), согласно данным ПМР спектроскопии, составляла 97 ± 1%. После первой перекристаллизации из смеси бензола с мета-



R = H, 2-R¹ = OH (III), *OBu-n* (IV), 4-R¹ = OH (V), OMe (VI), *OBu-n* (VII), O(CH₂)₁₄Me (VIII), OC₆H₁₁-цикло (IX), OCH₂C₆H₅ (X), CO₂H (XI); 3-R = OMe, 2-R¹ = OH (XII), *OBu-n* (XIII), OCH₂C₆H₅ (XIV); 2-R = 4-R¹ = OH (XV), EtO (XVI), *OBu-n* (XVII), OCH₂C₆H₅ (XVIII); 4-R = OMe, 3-R¹ = OH (XIX), OEt (XX), *OBu-n* (XXI), OCH₂C₆H₅ (XXII); 3-R = OMe, 4-R¹ = OH (XXIII), OMe (XXIV), OEt (XXV), OCHMe₂ (XXVI), *OBu-n* (XXVII), OCH₂CHMe₂ (XXVIII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XXIX), O(CH₂)₅Me (XXX), O(CH₂)₇Me (XXXI), O(CH₂)₁₄Me (XXXII), OCH₂C≡CH (XXXIII), OC₆H₁₁-цикло (XXXIV), OC₇H₁₃-цикло (XXXV), OCH₂C₆H₅ (XXXVI); Cl₂C=CClCH(O-)C(O)C₆H₄Me-4 (XXXVII), OC(O)Me (XXXVIII); 3-R = OEt, 4-R¹ = OH (XXXIX), EtO (XL), OCHMe₂ (XLI), *OBu-n* (XLII), OCH₂CHMe₂ (XLIII), O(CH₂)₂CHMe₂ (XLIV), O(CH₂)₅Me (XLV), O(CH₂)₇Me (XLVI), O(CH₂)₁₄Me (XLVII), OC₆H₁₁-цикло (XLVIII), OC₇H₁₃-цикло (XLIX), OCH₂C₆H₅ (L); OC(O)Me (LI); 3-R + 4-R¹ = OCH₂O (LII); 3-R = 4-R¹ = OH (LIII), *OBu-n* (LIV), OCH₂C₆H₅ (LV).

нолом она возростала до $99,8 \pm 0,1\%$ [15]. Соединениям (III–LV, LVII) приписана (*E*)-конфигурация на основании сравнения их ПМР спектров со спектрами родственных (*E*)-азометинов [11–13] и данных работы [16], а также сравнения данных компьютерного моделирования, проведенных полуэмпирическим методом МПДП ПМ-3 структуры и свойств изомерных (*E*)- и (*Z*)-азометинов [6, 7].

Таблица 1. Свойства соединений (III–LV, LVII)

Номер соединения	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			
			C	H	N	S
III	80	226–227	56.89	4.45	9.87	11.23
IV	72	144–145	61.85	6.16	8.09	9.28
V	81	210–211	56.78	4.40	10.01	11.32
VI	77	212–213	58.26	5.01	9.45	10.87
VII	76	137–138	61.80	6.22	8.10	9.19
VIII	73	64–65	69.53	8.94	5.26	6.14
IX	79	164–165	63.94	6.33	7.45	8.59
X	75	110–111	65.41	5.12	7.40	8.35
XI	81	295–296	55.68	4.10	8.88	10.13
XII	78	212–213	55.10	4.62	8.86	10.02
XIII	76	167–168	59.87	6.32	7.45	8.41

Номер соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	N	S
XIV	73	90–91	63.72	5.19	6.84	7.76
XV	75	167–168	53.65	4.21	9.13	10.65
XVI	80	169–170	58.83	5.94	7.75	8.99
XVII	80	173–174	62.68	7.18	6.70	7.58
XVIII	77	98–99	68.70	5.24	5.66	6.47
XIX	72	228–229	55.14	4.68	8.81	10.00
XX	78	190–191	57.90	5.65	8.03	9.27
XXI	81	164–165	59.88	6.19	7.70	8.80
XXII	80	153–154	63.66	5.12	7.11	8.19
XXIII	77	202–203	54.82	4.67	9.18	10.40
XXIV	78	150–151	56.62	5.20	8.45	9.87
XXV	78	227–228	57.79	5.65	8.10	9.27
XXVI	80	192–193	58.88	5.92	7.82	8.85
XXVII	81	191–192	59.90	6.26	7.45	8.52
XXVIII	81	191–192	59.92	6.20	7.47	8.50
XXIX	79	188–189	60.85	6.41	7.19	8.16
XXX	80	187–188	61.88	6.92	6.84	7.95
XXXI	78	143–144	63.46	7.10	6.35	7.22
XXXII	77	165–166	67.70	8.88	5.09	6.07
XXXIII	81	223–224	59.47	4.75	7.80	9.09
XXXIV	75	217–218	62.21	6.34	6.99	8.02
XXXV	77	215–216	62.89	6.45	6.44	7.50
XXXVI	80	186–187	63.90	5.22	6.81	7.76
XXXVII	71	66–67	53.32	3.98	4.56	5.25
XXXVIII	81	189–190	55.54	4.75	7.87	8.94
XXXIX	80	185–186	56.81	5.20	8.43	9.76
XL	80	219–220	58.96	5.94	7.83	8.99
XLI	79	210–211	60.00	6.31	7.35	8.52
XLII	78	193–194	60.87	6.30	7.21	8.17
XLIII	78	203–204	60.83	6.48	7.25	8.23
XLIV	79	189–190	61.87	6.93	6.82	7.88
XLV	80	196–197	62.71	7.13	6.59	7.56
XLVI	79	159–160	64.10	7.41	6.11	7.13
XLVII	77	174–175	68.20	8.84	4.96	5.68
XLVIII	80	212–213	62.95	6.69	6.58	7.54
XLIX	80	209–210	63.18	6.88	6.25	7.31
L	79	207–208	64.80	5.46	6.35	7.58
LI	81	174–175	56.67	5.14	7.31	8.39
LII	79	219–220	55.55	4.10	8.98	10.17
LIII	80	117–118	53.87	4.25	9.20	10.67
LIV	76	169–170	62.79	7.12	6.65	7.60
LV	77	184–185	68.90	5.38	5.66	6.43
LVII	75	204–205	58.97	4.12	12.53	9.55

Номер соединения	Формула	Вычислено, %				M	
		С	Н	N	S	[M ⁿ]	вычислено
III	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	56.51	4.38	10.14	11.60	276	276.31
IV	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	61.42	6.06	8.43	9.65	332	332.42
V	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	56.51	4.38	10.14	11.60	276	276.31
VI	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	57.92	4.86	9.65	11.04	290	290.34
VII	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	61.42	6.06	8.43	9.65	332	332.42
VIII	C ₂₈ H ₄₂ N ₂ O ₃ S	69.10	8.70	5.76	6.59	486	486.71
IX	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	63.66	6.19	7.82	8.95	358	358.45

Номер соединения	Формула	Вычислено, %				M	
		C	H	N	S	[M ⁺]	вычислено
X	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	65.55	4.95	7.64	8.75	366	366.43
XI	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	55.25	3.97	9.21	10.54	304	304.32
XII	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XIII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XIV	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XV	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	53.42	4.14	9.58	10.97	292	292.31
XVI	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XVII	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
XVIII	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	68.62	5.12	5.93	6.79	472	472.56
XIX	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XX	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	57.47	5.43	8.38	9.59	334	334.39
XXI	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXII	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XXIII	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	54.89	4.61	9.14	10.47	306	306.34
XXIV	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	56.24	5.03	8.74	10.01	320	320.36
XXV	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	57.47	5.43	8.38	9.59	334	334.39
XXVI	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XXVII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXVIII	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XXIX	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XXX	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	61.52	6.71	7.17	8.21	390	390.50
XXXI	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	63.13	7.22	6.69	7.66	418	418.19
XXXII	C ₂₉ H ₄₄ N ₂ O ₃ S	67.41	8.58	5.42	6.21	516	516.74
XXXIII	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	59.29	4.68	8.13	9.31	344	344.38
XXXIV	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	61.83	6.23	7.21	8.25	388	388.48
XXXV	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	62.66	6.51	6.96	7.97	402	402.51
XXXVI	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	63.62	5.08	7.07	8.09	396	396.46
XXXVII	C ₂₅ H ₂₁ Cl ₃ N ₂ O ₅ S	52.88	3.73	4.93	5.65	568	567.87
XXXVIII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₅ S	55.16	4.63	8.04	9.20	348	348.37
XXXIX	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	56.24	5.03	8.74	10.01	320	320.36
XL	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	58.60	5.79	8.04	9.20	348	348.42
XLI	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	59.65	6.12	7.73	8.85	362	362.44
XLII	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XLIII	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	60.62	6.43	7.44	8.52	376	376.47
XLIV	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	61.52	6.71	7.17	8.21	390	390.50
XLV	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
XLVI	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₄ S	63.86	7.46	6.48	7.41	432	432.58
XLVII	C ₃₀ H ₄₆ N ₂ O ₄ S	67.89	8.74	5.28	6.04	530	530.76
XLVIII	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	62.66	6.51	6.96	7.97	402	402.51
XLIX	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	63.44	6.78	6.73	7.70	416	416.53
L	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	64.37	5.40	6.82	7.81	410	410.49
LI	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	56.34	5.01	7.73	8.85	362	362.40
LII	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	55.25	3.97	9.21	10.54	304	304.32
LIII	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	53.42	4.14	9.58	10.97	292	292.31
LIV	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	62.35	6.98	6.93	7.93	404	404.52
LV	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	68.62	5.12	5.93	6.79	472	472.56
LVII	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	58.70	4.00	12.84	9.80	327	327.36

В ИК-спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III–LV, LVII) присутствовали соответствующие характеристические полосы поглощения, подтверждающие их строение (табл. 2) [17, 18].

Т а б л и ц а 2. Данные ИК-спектров соединений (I, III–LV, LVII)

Номер соединения	ИК-спектр, ν , см^{-1}
I	3477, 3374, 3268 (NH); 1629, 1595, 1503 (Ar); 1314, 1147, 1133, 1096 (C-S); 900, 837, 825 (CH_{Ar})
III	3341, 3244 (OH и NH); 1617 (C=N); 1591, 1572 (Ar); 1311, 1165, 1095 (C-O и C-S)
IV	3461, 3350, 3266 (NH); 1631 (C=N); 1598, 1501 (Ar); 1313, 1151, 1096 (C-O и C-S)
V	3353, 3246 (OH и NH); 1626 (C=N); 1606, 1579, 1518, 1441 (Ar); 1328, 1310, 1271, 1152, 1096 (C-O и C-S); 842, 830 (CH_{Ar})
VI	3276 (NH); 1609 (C=N); 1583, 1572, 1517 (Ar); 1331, 1316, 1269, 1172, 1152, 1094, 1028 (C-O и C-S); 902, 843, 800, 773 (CH_{Ar})
VII	3304 (NH); 1623 (C=N); 1605, 1584, 1570, 1512 (Ar); 1335, 1312, 1254, 1179, 1155, 1096, 1043, 1006 (C-O и C-S); 892, 846 (CH_{Ar})
VIII	3310 (NH); 1623 (C=N); 1605, 1587, 1578, 1509 (Ar); 1330, 1310, 1262, 1179, 1161, 1096, 1040, 1010 (C-O и C-S); 890, 845 (CH_{Ar})
IX	3269 (NH); 1630 (C=N); 1596, 1574, 1546 (Ar); 1335, 1311, 1151, 1095 (C-O и C-S); 901, 829 (CH_{Ar})
X	3253 (NH); 1627 (C=N); 1601, 1575, 1509 (Ar); 1298, 1257, 1162, 1119 (C-O и C-S); 912, 860, 831, 734 (CH_{Ar})
XI	3252 (NH); 1700, 1689 (C=O); 1621 (C=N); 1585, 1568, 1506 (Ar); 1328, 1293, 1285, 1206, 1153, 1094 (C-O и C-S); 880, 860, 835, 786, 765 (CH_{Ar})
XII	387, 3321, 3256 (OH и NH); 1619 (C=N); 1587, 1490, 1460 (Ar); 1342, 1317, 1253, 1200, 1160, 1093, 1075 (C-O и C-S); 966, 866, 843, 781, 740 (CH_{Ar})
XIII	3460, 3373, 3341, 3245 (NH); 1637 (C=N); 1599, 1574, 1504 (Ar); 1312, 1145, 1096 (C-O и C-S); 898, 826, 690 (CH_{Ar})
XIV	3457, 3370, 3342, 3245 (NH); 1638 (C=N); 1601, 1575, 1509 (Ar); 1290, 1257, 1164, 1119 (C-O и C-S); 914, 860, 832, 734 (CH_{Ar})
XV	3459, 3374, 3263 (OH и NH); 1625 (C=N); 1588, 1546, 1503, 1448 (Ar); 1314, 1246, 1151, 1094 (C-O и C-S); 896, 829, 799, 699 (CH_{Ar})
XVI	3475, 3373, 3255 (NH); 1629 (C=N); 1597, 1582, 1572, 1504 (Ar); 1337, 1312, 1294, 1277, 1148, 1096 (C-O и C-S); 899, 837, 825 (CH_{Ar})
XVII	3475, 3462, 3373, 3342, 3246 (NH); 1630 (C=N); 1597, 1574, 1504 (Ar); 1312, 1147, 1095 (C-O и C-S); 898, 826 (CH_{Ar})
XVIII	3460, 3374, 3260 (NH); 1630 (C=N); 1599, 1581, 1503 (Ar); 1311, 1261, 1184, 1149, 1096, 1019 (C-O и C-S); 900, 840, 731, 696 (CH_{Ar})
XIX	3424, 3296 (OH и NH); 1613 (C=N); 1577, 1515 (Ar); 1337, 1297, 1252, 1150, 1135, 1093, 1029 (C-O и C-S); 865, 836, 810, 760 (CH_{Ar})
XX	3278 (NH); 1622 (C=N); 1605, 1576, 1520 (Ar); 1331, 1273, 1217, 1156, 1093, 1027 (C-O и C-S); 874, 840, 796, 774 (CH_{Ar})
XXI	3290 (NH); 1621 (C=N); 1598, 1576, 1515 (Ar); 1333, 1274, 1217, 1155, 1092, 1024 (C-O и C-S); 858, 841, 827, 800, 776 (CH_{Ar})
XXII	3384, 3282 (NH); 1620 (C=N); 1597, 1578, 1512, 1438, 335 (Ar); 1272, 1154, 1137, 1092, 1021 (C-O и C-S); 840, 805, 756, 740, 698 (CH_{Ar})
XXIII	3488, 3386, 3357, 3240 (OH и NH); 1630 (C=N); 1599, 1581, 1514, 1432 (Ar); 1317, 1305, 1253, 1216, 1152, 1098, 1026 (C-O и C-S); 866, 855, 833, 745 (CH_{Ar})
XXIV	3279 (NH); 1621 (C=N); 1601, 1575, 1517 (Ar); 1332, 1271, 1219, 1154, 1093, 1023 (C-O и C-S); 877, 856, 840, 801, 780, 765, 742 (CH_{Ar})
XXV	3326 (NH); 1620 (C=N); 1601, 1577, 1513 (Ar); 1336, 1273, 1244, 1215, 1155, 1141, 1095, 1032 (C-O и C-S); 879, 859, 834, 811, 780, 765, 730 (CH_{Ar})
XXVI	3316 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1574, 1505 (Ar); 1342, 1271, 1244, 1155, 1138, 1107, 1095, 1023 (C-O и C-S); 880, 851, 837, 809, 696 (CH_{Ar})
XXVII	3330 (NH); 1618 (C=N); 1601, 1577, 1513 (Ar); 1335, 1274, 1245, 1155, 1142, 1095, 1030 (C-O и C-S); 880, 861, 835, 802, 739, 697 (CH_{Ar})
XXVIII	3326 (NH); 1616 (C=N); 1599, 1574, 1510 (Ar); 1342, 1274, 1243, 1156, 1139, 1094, 1011 (C-O и C-S); 900, 880, 865, 838, 805, 696 (CH_{Ar})

Номер соединения	ИК-спектр, ν , см^{-1}
XXIX	3345 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1578, 1514 (Ar); 1337, 1272, 1245, 1157, 1142, 1095, 1030, 1004 (C-O и C-S); 898, 880, 865, 834, 775, 696 (CH_{Ar})
XXX	3346 (NH); 1619 (C=N); 1601, 1578, 1513 (Ar); 1338, 1271, 1244, 1157, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 834, 804, 697 (CH_{Ar})
XXXI	3344 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1578, 1513 (Ar); 1338, 1272, 1244, 1157, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 834, 804, 696 (CH_{Ar})
XXXII	3340 (NH); 1618 (C=N); 1601, 1578, 1512 (Ar); 1338, 1272, 1244, 1158, 1143, 1096, 1030, 1016 (C-O и C-S); 898, 882, 864, 835, 804, 696 (CH_{Ar})
XXXIII	3330 (NH); 3285 ($\equiv\text{CH}$); 2131 (C \equiv C); 1614 (C=N); 1600, 1575, 1512 (Ar); 1332, 1277, 1247, 1216, 1155, 1145, 1093, 1022 (C-O и C-S); 865, 839, 804, 703, 625, 615 (CH_{Ar})
XXXIV	3348 (NH); 1620 (C=N); 1601, 1576, 1510 (Ar); 1336, 1272, 1241, 1156, 1145, 1096, 1030, 1015 (C-O и C-S); 898, 881, 866, 833, 815, 696 (CH_{Ar})
XXXV	3347 (NH); 1621 (C=N); 1601, 1576, 1509 (Ar); 1336, 1271, 1242, 1156, 1142, 1095, 1029, 986 (C-O и C-S); 889, 870, 833, 815, 696 (CH_{Ar})
XXXVI	3346 (NH); 1620 (C=N); 1600, 1578, 1511 (Ar); 1336, 1271, 1241, 1155, 1141, 1094, 1028, 984 (C-O и C-S); 895, 880, 865, 833, 820, 742, 695 (CH_{Ar})
XXXVII	3341, 3372 (NH); 1688 (C=O _{кетон.}); 1635 (C=N и C=C); 1597, 1501 (Ar); 1312, 1269, 1226, 1149, 1128, 1096, 1029, 974 (C-O и C-S); 897, 871, 825, 780, 732, 696 (CH_{Ar})
XXXVIII	3330 (NH); 1759 (C=O _{сложноэфирн.}); 1626 (C=N); 1601, 1581, 1504, 1464, 1421 (Ar); 1366, 1347, 1278, 1214, 1192, 1163, 1150, 1115, 1095, 1025, 1009 (C-O и C-S); 910, 865, 843, 772, 750, 720 (CH_{Ar})
XXXIX	3330, 3279 (OH и NH); 1621 (C=N); 1600, 1578, 1520 (Ar); 1332, 1289, 1202, 1155, 1093, 1038 (C-O и C-S); 878, 841, 827, 801, 698 (CH_{Ar})
XL	3332 (NH); 1616 (C=N); 1601, 1575, 1512 (Ar); 1338, 1268, 1244, 1212, 1156, 1140, 1108, 1099, 1035 (C-O и C-S); 898, 876, 865, 836, 812, 790, 745, 697 (CH_{Ar})
XLI	3350 (NH); 1617 (C=N); 1599, 1573, 1504, 1433 (Ar); 1344, 1269, 1242, 1211, 1157, 1140, 1105, 1096, 1035 (C-O и C-S); 894, 837, 812, 698 (CH_{Ar})
XLII	3337 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1575, 1512, 1437 (Ar); 1339, 1272, 1244, 1212, 1157, 1145, 1110, 1096, 1035 (C-O и C-S); 899, 870, 855, 837, 802, 740, 699 (CH_{Ar})
XLIII	3340 (NH); 1616 (C=N); 1597, 1573, 1509, 1434 (Ar); 1346, 1270, 1242, 1212, 1158, 1134, 1110, 1096, 1031, 1014 (C-O и C-S); 896, 880, 855, 837, 802, 740, 698 (CH_{Ar})
XLIV	3334 (NH); 1617 (C=N); 1601, 1576, 1513, 1439 (Ar); 1337, 1269, 1246, 1213, 1156, 1146, 1110, 1095, 1036, 1007 (C-O и C-S); 903, 876, 860, 835, 802, 745, 736, 698 (CH_{Ar})
XLV	3335 (NH); 1617 (C=N); 1575, 1513, 1439 (Ar); 1337, 1269, 1244, 1210, 1156, 1142, 1111, 1095, 1041, 1018 (C-O и C-S); 895, 874, 855, 836, 802, 746, 734, 698 (CH_{Ar})
XLVI	3340 (NH); 1617 (C=N); 1577, 1513, 1438 (Ar); 1337, 1269, 1245, 1210, 1156, 1142, 1111, 1095, 1041, 1018 (C-O и C-S); 898, 874, 855, 836, 802, 746, 735, 698 (CH_{Ar})
XLVII	3335 (NH); 1615 (C=N); 1599, 1575, 1513, 1437 (Ar); 1339, 1270, 1246, 1210, 1158, 1139, 1111, 1096, 1039, 1006 (C-O и C-S); 894, 874, 857, 836, 804, 742, 719 (CH_{Ar})
XLVIII	3321 (NH); 1618 (C=N); 1600, 1580, 1573, 1503 (Ar); 1336, 1270, 1240, 1209, 1157, 1139, 1095, 1038, 1018 (C-O и C-S); 898, 877, 836, 818, 745, 734, 698 (CH_{Ar})
XLIX	3321 (NH); 1619 (C=N); 1600, 1580, 1573, 1507 (Ar); 1335, 1268, 1241, 1209, 1155, 1141, 1094, 1037 (C-O и C-S); 898, 876, 835, 819, 755, 730, 698 (CH_{Ar})
L	3285 (NH); 1623 (C=N); 1601, 1575, 1520 (Ar); 1332, 1276, 1215, 1157, 1134, 1093, 1043, 1022 (C-O и C-S); 888, 840, 797, 740, 698 (CH_{Ar})
LI	3296 (NH); 1765 (C=O _{сложноэфирн.}); 1623 (C=N); 1600, 1579, 1516 (Ar); 1369, 1333, 1287, 1268, 1219, 1156, 1120, 1094, 1042 (C-O и C-S); 910, 875, 855, 839, 770, 697 (CH_{Ar})
LII	3292 (NH); 1620 (C=N); 1600, 1578, 1505 (Ar); 1331, 1275, 1221, 1155, 1108, 1093, 1043 (C-O и C-S); 884, 843, 820, 797, 770, 701 (CH_{Ar})
LIII	3461, 3374, 3252, 3270 (OH и NH); 1631 (C=N); 1597, 1537, 1502, 1441 (Ar); 1311, 1298, 1189, 1152, 1096 (C-O и C-S); 900, 865, 828, 813, 753, 722, 697 (CH_{Ar})
LIV	3332 (NH); 1618 (C=N); 1600, 1577, 1512 (Ar); 1338, 1274, 1244, 1210, 1156, 1143, 1109, 1095, 1021, 1000 (C-O и C-S); 874, 835, 810, 740, 732, 698 (CH_{Ar})
LV	3344 (NH); 1620 (C=N); 1598, 1578, 1511 (Ar); 1335, 1271, 1244, 1210, 1155, 1138, 1108, 1095, 1023, 1001 (C-O и C-S); 902, 877, 863, 822, 817, 809, 760, 735, 694 (CH_{Ar})
LVII	3370 (NH); 1622 (C=N); 1603, 1573, 1517, 1541 (Ar); 1327, 1347, 1156, 1094, 1054, 1035 (C-O и C-S); 910, 821, 765, 689 (CH_{Ar})

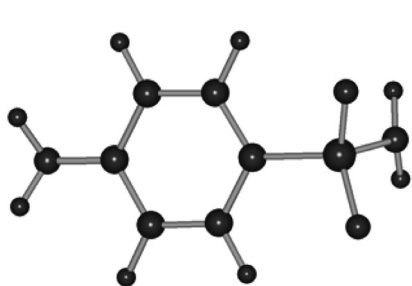


Рис. 1. МПДП-ПМЗ модель стрептоцида (I)

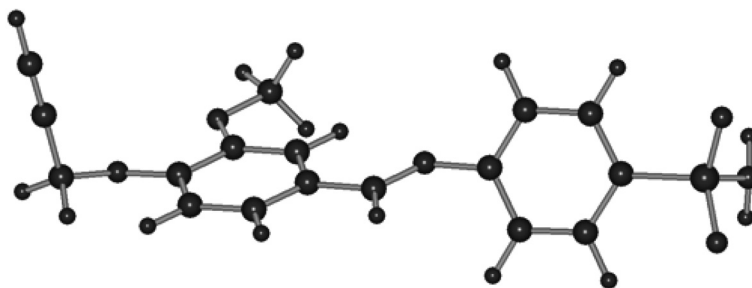


Рис. 2. МПДП-ПМЗ модель (*E*)-изомера соединения (XXXIII)

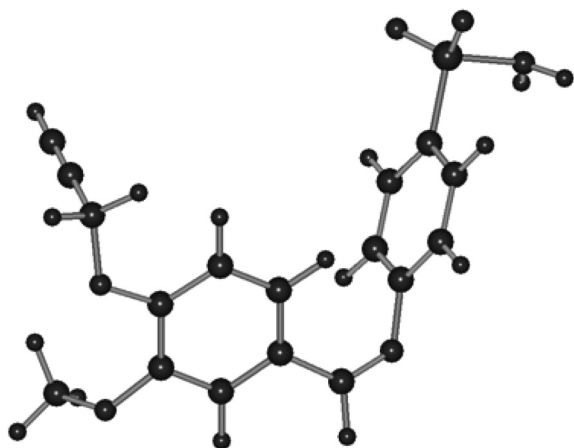


Рис. 3. МПДП-ПМЗ модель (*Z*)-изомера соединения (XXXIII)

В ПМР спектрах функционально замещенных (*E*)-азометинов (III–LV), записанных в 5%-ных растворах в дейтеродиметилсульфоксиде, присутствовали следующие сигналы протонов (δ , м. д.), подтверждающие их строение [18, 19]: сигналы групп (MeO) проявлялись в виде одного или двух синглетов в диапазоне 3.79–3.90 (3H или 6H); сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0.9–1.3 м. д. (3H, Me) и квартета при 3.8–4.2 м. д. (2H, CH₂); (HC=N) – 8.40–8.54 с (1H), что указывает на их (*E*)-конфигурацию [16]; (C₆H₄ и C₆H₃) – 6.40–7.90 м (7H или 8H).

Были проведены квантово-химические расчеты теплот образования (H_f) (*E*)- и (*Z*)-конфигурационных изомеров трех азометинов (VI, XXIV, XXXIII).

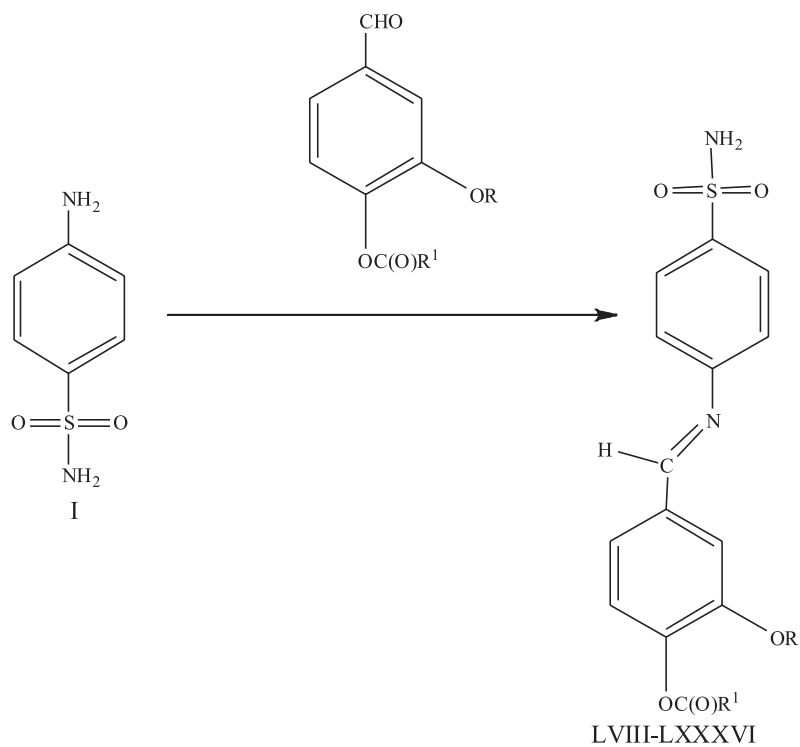
Квантово-химические расчеты проводили в рамках полуэмпирического приближения МПДП ПМЗ по программе GAMESS [6, 7]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. Данные квантово-химического моделирования стрептоцида (I) и соединений (VI, XXIV, XXXIII) приведены на рис. 1–3 и в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Данные квантово-химических расчетов соединений (I, VI, XXIV, XXXIII)

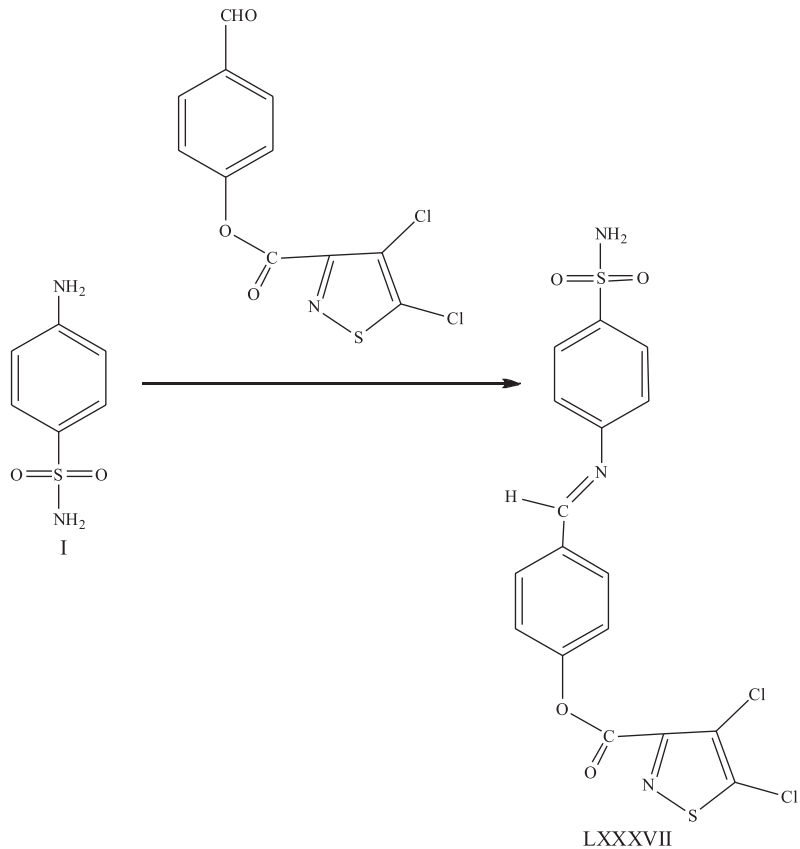
Номер соединения	H_f , кКал/моль	Дипольный момент, Дб	$E_{\text{взмо}}$, еВ	$E_{\text{нвмо}}$, еВ
I	-45.27	6.5	-9.31	-0.66
(<i>E</i>)-VI	-34.73	6.6	-9.24	-0.91
(<i>Z</i>)-VI	-34.49	4.7	-9.10	-1.30
(<i>E</i>)-XXIV	-69.05	5.7	-8.94	-0.84
(<i>Z</i>)-XXIV	-68.20	4.7	-9.41	-0.91
(<i>E</i>)-XXXIII	-14.08	5.4	-8.99	-1.02
(<i>Z</i>)-XXXIII	-13.88	3.6	-9.46	-0.75

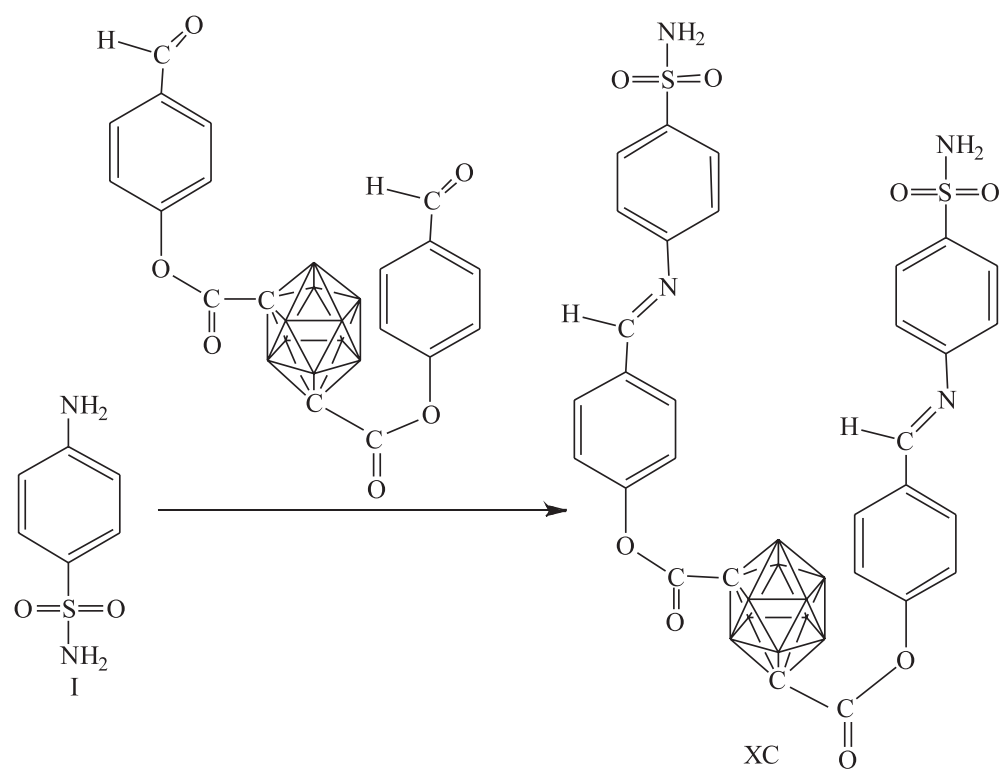
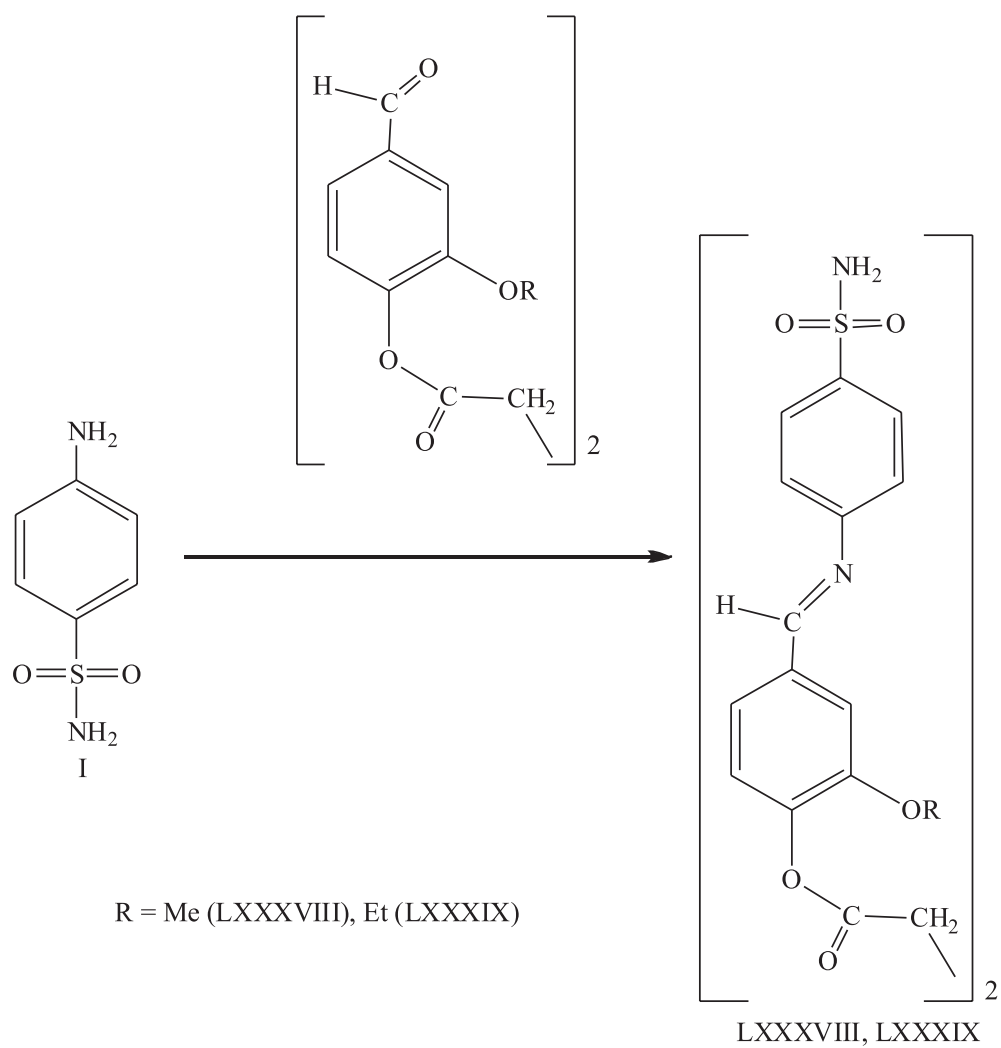
Результаты квантово-химических расчетов показывают, что термодинамическая устойчивость (H_f) у (*E*)-изомеров на ~0.20–0.85 кКал/моль выше, чем у соответствующих (*Z*)-изомеров азометинов (VI, XXIV, XXXIII). Этим и объясняется их образование в условиях термодинамического равновесия при их получении [11–13].

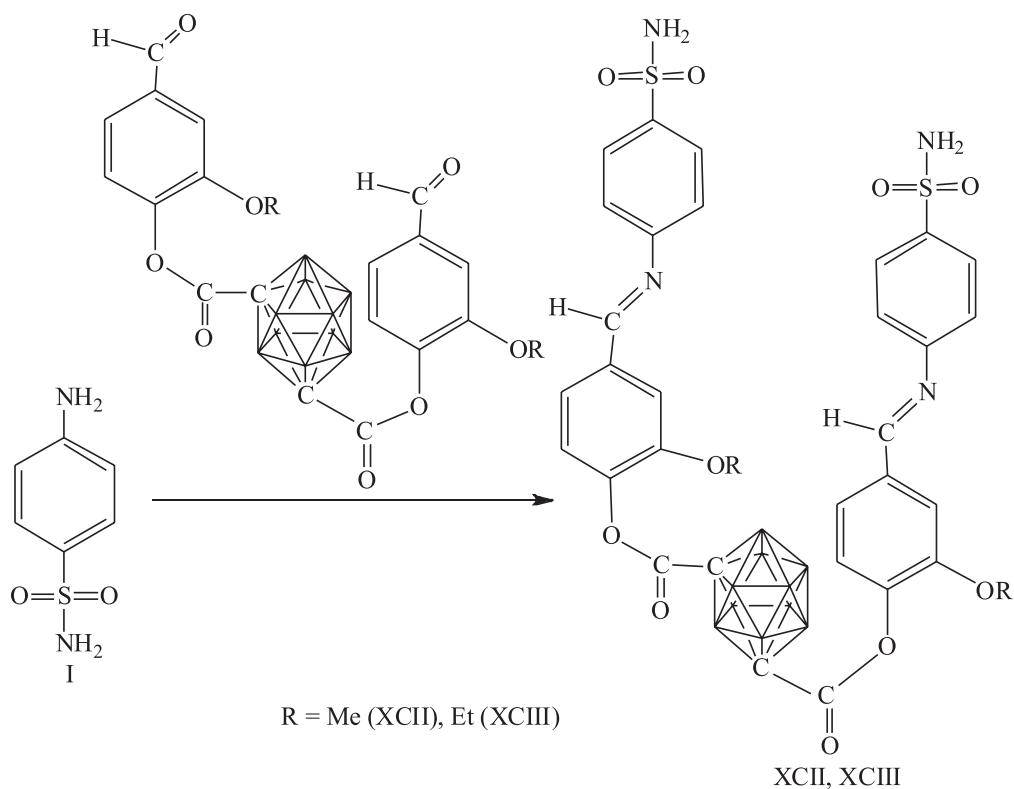
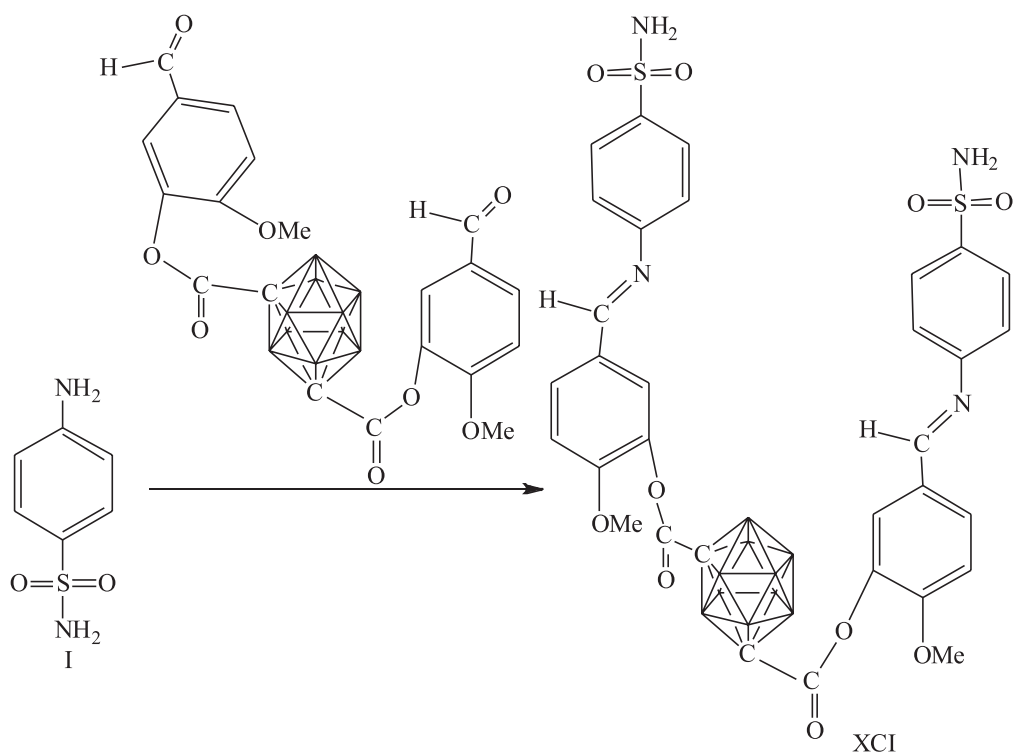
По полностью аналогичной схеме были синтезированы с выходами 70–82% производные стрептоцида (LVIII–XCIII), содержащие в своем составе различные функциональные, в том числе элементосодержащие (B, N, Cl, S) группы, прикрепленные с помощью сложноэфирной связи к фрагментам молекул 4-гидроксibenзальдегида, орто-ванилина, изованилина, ванилина и ваниляля (табл. 4–6). Карборансодержащие азометины (LXXIV, LXXXVI, XC–XCIII) представляют интерес в качестве агентов бор-нейтронозахватной терапии [20, 21].



R = Me, R¹ = Et (LVIII), Pr (LIX), *i*-Pr (LX), Bu (LXI), *i*-Bu (LXII), *t*-Bu (LXIII), Me(CH₂)₈ (LXIV), Me(CH₂)₁₁ (LXV), Me(CH₂)₁₆ (LXVI), MeO (LXVII), EtO (LXVIII), C₆H₅ (LXIX), 2-C₆H₄Cl (LXX), 2,4-C₆H₃Cl₂ (LXXI), 3-C₆H₄NO₂ (LXXII), 4-C₆H₄NO₂ (LXXIII), *m*-CB₁₀H₁₀CH (LXXIV); R = Et, R¹ = Et (LXXV), Pr (LXXVI), *i*-Pr (LXXVII), Bu (LXXVIII), *i*-Bu (LXXIX), *t*-Bu (LXXX), MeO (LXXXI), EtO (LXXXII), C₆H₅ (LXXXIII), 4-C₆H₄Me (LXXXIV), 3-C₆H₄NO₂ (LXXXV), *m*-CB₁₀H₁₀CH (LXXXVI).







В ПМР спектрах производных *орто*-ванилина, изованилина и ванилина присутствовали сигналы протонов MeO в виде синглетов в диапазоне 3.7–3.80 м. д., сигналы протонов EtO – в виде триплета в интервале 0.9–1.3 м. д. (Me) и квартета при 3.8–4.2 м. д. (CH₂); ароматических протонов – 6.8–7.5 м. д., протоны азотиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8.1–8.3 м. д., что характерно для азотинов (*E*)-конфигурации.

Т а б л и ц а 4. Свойства соединений (LVIII–XCIII)

Номер соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			
			С	Н	N	S
LVIII	82	166–167	56.72	5.14	7.38	8.46
LIX	80	173–174	57.80	5.47	7.09	8.25
LX	78	159–160	57.64	5.43	7.12	8.19
LXI	70	133–134	58.63	5.78	6.90	7.89
LXII	75	136–137	58.78	5.80	7.03	8.05
LXIII	77	204–205	58.60	5.61	6.82	7.99
LXIV	78	154–155	62.88	7.13	5.78	6.64
LXV	71	132–133	64.83	7.69	5.28	6.10
LXVI	70	52–53	67.42	8.45	4.30	5.25
LXVII	82	203–204	53.01	4.65	7.29	8.46
LXVIII	79	194–195	54.12	4.84	7.18	8.18
LXIX	80	221–222	61.87	4.44	6.52	7.59
LXX	80	104–105	56.93	4.00	5.98	6.93
LXXI	77	141–142	52.69	3.45	5.57	6.43
LXXII	79	163–164	55.61	3.88	8.95	6.78
LXXIII	78	226–227	55.70	3.82	8.93	6.71
LXXIV	80	197–198	43.12	5.19	5.47	6.32
LXXV	79	181–182	57.44	5.42	7.31	8.20
LXXVI	71	183–184	58.69	5.76	6.99	7.97
LXXVII	70	172–173	58.44	5.60	7.01	8.14
LXXVIII	73	148–149	59.76	6.18	6.58	7.63
LXXIX	75	138–139	59.81	6.06	6.54	7.58
LXXX	82	203–204	59.73	6.10	6.55	7.62
LXXXI	79	182–183	54.11	4.85	7.13	8.09
LXXXII	78	154–155	55.38	5.21	6.84	7.85
LXXXIII	80	212–213	62.54	4.83	6.20	7.21
LXXXIV	80	74–75	63.37	5.18	6.03	7.08
LXXXV	80	184–185	56.49	4.23	8.71	6.45
LXXXVI	77	225–226	44.25	5.48	5.24	6.21
LXXXVII	82	232–233	45.85	3.09	8.12	12.49
LXXXVIII	76	142–143	55.61	4.46	7.81	8.88
LXXXIX	77	188–189	56.87	4.71	7.66	8.62
XC	76	161–162	48.37	4.55	7.09	8.23
XCI	78	215–216	47.89	4.58	6.61	7.70
XCII	77	203–204	47.83	4.55	6.48	7.73
XCIII	74	253–254	48.95	4.89	6.36	7.51

Номер соединения	Формула	Вычислено				M	
		С	Н	N	S	[M ^r]	вычислено
LVIII	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	56.34	5.01	7.73	8.85	362	362.40
LIX	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LX	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LXI	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXIII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXIV	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₅ S	62.58	7.00	6.08	6.96	460	460.59
LXV	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₅ S	64.51	7.62	5.57	6.38	502	502.67
LXVI	C ₃₂ H ₄₈ N ₂ O ₅ S	67.10	8.45	4.89	5.60	572	572.80
LXVII	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₆ S	52.74	4.43	7.69	8.80	364	64.37
LXVIII	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	53.96	4.79	7.40	8.47	378	378.40
LXIX	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	61.45	4.42	6.83	7.81	410	410.44
LXX	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₅ S	56.69	3.85	6.30	7.21	444	444.89

Номер соединения	Формула	Вычислено				M	
		C	H	N	S	[M ⁺]	вычислено
LXXI	C ₂₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₅ S	52.62	3.36	5.84	6.69	478	479.33
LXXII	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	55.38	3.76	9.23	7.04	455	455.44
LXXIII	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	55.38	3.76	9.23	7.04	455	455.44
LXXIV	C ₁₇ H ₂₄ B ₁₀ N ₂ O ₅ S	42.85	5.08	5.88	6.73	477	476.56
LXXV	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	57.43	5.36	7.44	8.52	376	376.43
LXXVI	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXXVII	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	58.45	5.68	7.17	8.21	390	390.45
LXXVIII	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXIX	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXX	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S	59.39	5.98	6.93	7.93	404	404.48
LXXXI	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	53.96	4.79	7.40	8.47	378	378.40
LXXXII	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₆ S	55.09	5.14	7.14	8.17	392	392.43
LXXXIII	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	62.25	4.75	6.60	7.55	424	424.47
LXXXIV	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	63.00	5.06	6.39	7.31	438	438.50
LXXXV	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	56.28	4.08	8.95	6.83	469	469.47
LXXXVI	C ₁₈ H ₂₆ B ₁₀ N ₂ O ₅ S	44.07	5.34	5.71	6.54	490	490.58
LXXXVII	C ₁₉ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₅ S	45.61	3.02	8.40	12.82	500	500.38
LXXXVIII	C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	55.32	4.35	8.06	9.23	694	694.73
LXXXIX	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₁₀ S ₂	56.50	4.74	7.75	8.87	722	722.78
XC	C ₃₀ H ₃₂ B ₁₀ N ₄ O ₈ S ₂	48.12	4.31	7.48	8.56	748	748.84
XCI	C ₃₂ H ₃₆ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	47.51	4.49	6.93	7.93	808	808.89
XСII	C ₃₂ H ₃₆ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	47.51	4.49	6.93	7.93	808	808.89
XСIII	C ₃₄ H ₄₀ B ₁₀ N ₄ O ₁₀ S ₂	48.79	4.82	6.69	7.66	837	836.94

Т а б л и ц а 5. Данные элементного анализа элементосодержащих соединений (XXVII, LXX, LXXI, LXXIV, LXXXVI, LXXXVII, XC, XCI, XСII, XСIII)

Номер соединения	Элемент		Номер соединения	Элемент	
	найдено, %	вычислено, %		найдено, %	вычислено, %
XXVII	Cl, 18.28	Cl, 18.73	LXX	Cl, 7.65	Cl, 7.97
LXXI	Cl, 14.50	Cl, 14.79	LXXIV	B, 22.37	B, 22.69
LXXXVI	B, 21.84	B, 22.04	LXXXVII	Cl, 13.88	Cl, 14.17
XC	B, 14.07	B, 14.44	XCI	B, 13.00	B, 13.37
XСII	B, 13.09	B, 13.37	XСIII	B, 12.65	B, 12.92

Т а б л и ц а 6. Данные ИК-спектров соединений (LVIII–XСIII)

Номер соединения	ИК-спектр, ν , см ⁻¹
LVIII	3298 (NH); 1753 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1580, 1518 (Ar); 1332, 1271, 1156, 1116, 1094, 1034 (C-O и C-S); 885, 874, 842, 827 (CH _{Ar})
LIX	3303 (NH); 1754 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1579, 1517 (Ar); 1379, 1332, 1271, 1156, 1095, 1034 (C-O и C-S); 884, 841, 828, 697 (CH _{Ar})
LX	3346, 3252 (NH); 1751 (C=O); 1631 (C=N); 1598, 1585, 1506 (Ar); 1378, 1330, 1275, 1152, 1128, 1094, 1035 (C-O и C-S); 911, 864, 830, 821, 740, 720, 704 (CH _{Ar})
LXI	3332, 3299 (NH); 1757 (C=O); 1627 (C=N); 1598, 1580, 1515 (Ar); 1329, 1278, 1153, 1121, 1096, 1028 (C-O и C-S); 905, 868, 839, 829, 740, 720, 695 (CH _{Ar})
LXII	3300 (NH); 1750 (C=O); 1628 (C=N); 1598, 1581, 1513 (Ar); 1333, 1287, 1152, 1117, 1094, 1032 (C-O и C-S); 875, 842, 827, 697 (CH _{Ar})
LXIII	3368, 3257 (NH); 1748 (C=O); 1633 (C=N); 1600, 1587, 1512 (Ar); 1328, 1291, 1266, 1155, 1115, 1031 (C-O и C-S); 893, 880, 863, 840, 830, 713 (CH _{Ar})
LXIV	3300 (NH); 1758 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1581, 1516 (Ar); 1332, 1272, 1155, 1116, 1096, 1034 (C-O и C-S); 880, 874, 842, 697 (CH _{Ar})

Номер соединения	ИК-спектр, ν , см^{-1}
LXV	3297 (NH); 1765 (C=O); 1637 (C=N); 1599, 1576, 1506 (Ar); 1312, 1277, 1145, 1120, 1098, 1057 (C-O и C-S); 899, 827, 693 (CH_{Ar})
LXVI	3294 (NH); 1764 (C=O); 1623 (C=N); 1602, 1582, 1510 (Ar); 1331, 1274, 1156, 1119, 1100, 1055, 1034 (C-O и C-S); 887, 865, 843, 830, 720, 697 (CH_{Ar})
LXVII	3318, 3291 (NH); 1764, 1746 (C=O); 1626 (C=N); 1603, 1585, 1510 (Ar); 1344, 1282, 1257, 1225, 1155, 1128, 1094, 1058, 1029 (C-O и C-S); 870, 860, 842, 830, 818, 780, 754, 732, 701 (CH_{Ar})
LXVIII	3286 (NH); 1762 (C=O); 1626 (C=N); 1602, 1585, 1510 (Ar); 1335, 1280, 1251, 1223, 1206, 1153, 1096, 1042, 1033 (C-O и C-S); 899, 865, 839, 802, 776, 755, 722, 700 (CH_{Ar})
LXIX	3328 (NH); 1739 (C=O); 1627 (C=N); 1599, 1582, 1508 (Ar); 1333, 1258, 1155, 1122, 1054, 1025 (C-O и C-S); 870, 840, 819, 700 (CH_{Ar})
LXX	3378, 3256 (NH); 1746, 1732 (C=O); 1641 (C=N); 1600, 1589, 1506, 1468 (Ar); 1337, 1296, 1273, 1246, 1224, 1204, 1152, 1116, 1095, 1032 (C-O и C-S); 879, 867, 853, 845, 820, 743, 710, 693 (CH_{Ar})
LXXI	3460, 3373, 3341, 3247 (NH); 1750 (C=O); 1636 (C=N); 1599, 1583, 1558, 1505 (Ar); 1332, 1314, 1285, 1234, 1199, 1146, 1999, 1087, 1031 (C-O и C-S); 899, 873, 841, 827, 783, 757, 740, 695 (CH_{Ar})
LXXII	3290 (NH); 1742 (C=O); 1621 (C=N); 1600, 1581, 1514 (Ar); 1534, 1351 (NO_2); 1332, 1288, 1256, 1128, 1206, 1155, 1118, 1096, 1056, 1030 (C-O и C-S); 870, 860, 842, 830, 811, 770, 714, 694 (CH_{Ar})
LXXIII	3312 (NH); 1738 (C=O); 1623 (C=N); 1602, 1580, 1511 (Ar); 1530, 1351 (NO_2); 1336, 1266, 1223, 1205, 1154, 1115, 1075, 1027, 1013 (C-O и C-S); 874, 850, 841, 712, 694 (CH_{Ar})
LXXIV	3298 (NH); 3065 ($\text{CH}_{\text{Карборан}}$); 2611 (BH); 1771 (C=O); 1624 (C=N); 1601, 1581, 1514 (Ar); 1332, 1285, 1248, 1155, 1118, 1095, 1031 (C-O и C-S); 874, 843, 801, 775, 735, 694 (CH_{Ar})
LXXV	3296 (NH); 1756 (C=O); 1623 (C=N); 1598, 1579, 1516 (Ar); 1333, 1300, 1294, 1270, 1229, 1157, 1120, 1094, 1043 (C-O и C-S); 882, 839, 830, 780, 770, 696 (CH_{Ar})
LXXVI	3300 (NH); 1756 (C=O); 1623 (C=N); 1600, 1579, 1516 (Ar); 1333, 1300, 1287, 1269, 1230, 1156, 1120, 1094, 1043 (C-O и C-S); 870, 839, 770, 740, 695 (CH_{Ar})
LXXVII	3292 (NH); 1758 (C=O); 1624 (C=N); 1599, 1579, 1515 (Ar); 1332, 1300, 1284, 1268, 1229, 1156, 1135, 1122, 1094, 1041 (C-O и C-S); 870, 841, 815, 790, 775, 740, 725, 694 (CH_{Ar})
LXXVIII	3291 (NH); 1757 (C=O); 1624 (C=N); 1600, 1579, 1519 (Ar); 1332, 1289, 1268, 1229, 1157, 1135, 1122, 1094, 1039 (C-O и C-S); 870, 840, 800, 790, 775, 740, 694 (CH_{Ar})
LXXIX	3293 (NH); 1757 (C=O); 1626 (C=N); 1599, 1579, 1505 (Ar); 1332, 1314, 1289, 1269, 1150, 1119, 1094, 1040 (C-O и C-S); 900, 870, 841, 827, 775, 750, 694 (CH_{Ar})
LXXX	3284 (NH); 1755 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1580, 1515 (Ar); 1331, 1286, 1267, 1226, 156, 1117, 1039 (C-O и C-S); 890, 876, 844, 790, 694 (CH_{Ar})
LXXXI	3460, 3733, 3341, 3292, 3247 (NH); 1769 (C=O); 1638 (C=N); 1600, 1579, 1512 (Ar); 1334, 1315, 1283, 1261, 1205, 1155, 1130, 1097, 1056, 1040 (C-O и C-S); 899, 870, 840, 826, 774, 740, 726, 694 (CH_{Ar})
LXXXII	3287 (NH); 1761 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1580, 1517 (Ar); 1333, 1309, 1269, 1225, 1157, 1122, 1095, 1042 (C-O и C-S); 898, 873, 841, 828, 775, 698 (CH_{Ar})
LXXXIII	3306 (NH); 1737 (C=O); 1622 (C=N); 1600, 1577, 1517 (Ar); 1334, 1301, 1268, 1228, 1156, 1117, 1093, 1070, 1059, 1042, 1023 (C-O и C-S); 905, 873, 838, 760, 698 (CH_{Ar})
LXXXIV	3289 (NH); 1739 (C=O); 1624 (C=N); 1611, 1579, 1511 (Ar); 1333, 1302, 1266, 1199, 1175, 1156, 1118, 1097, 1064, 1017 (C-O и C-S); 903, 873, 839, 798, 779, 747, 688 (CH_{Ar})
LXXXV	3303 (NH); 1736 (C=O); 1622 (C=N); 1599, 1580, 1515 (Ar); 1535, 1352 (NO_2); 1333, 1400, 1288, 1263, 1224, 1157, 1121, 1095, 1040 (C-O и C-S); 810, 870, 855, 839, 830, 815, 772, 715, 695 (CH_{Ar})
LXXXVI	3294 (NH); 3063 ($\text{CH}_{\text{Карборан}}$); 2612 (BH); 1764 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1580, 1514 (Ar); 1332, 1300, 1287, 1249, 1227, 1156, 1119, 1094, 1038 (C-O и C-S); 904, 870, 841, 800, 783, 735, 720, 694 (CH_{Ar})
LXXXVII	3258 (NH); 1749 (C=O); 1627 (C=N); 1600, 1580, 1504 (Ar); 1358, 1348, 1314, 1218, 1188, 1156 (C-O и C-S); 899, 890, 820, 701 (CH_{Ar})
LXXXVIII	3282 (NH); 1743 (C=O); 1624 (C=N); 1599, 1579, 1515 (Ar); 1332, 1286, 1216, 1154, 1094, 1031 (C-O и C-S); 882, 842, 770, 697 (CH_{Ar})
LXXXIX	3288 (NH); 1758 (C=O); 1625 (C=N); 1599, 1580, 1511 (Ar); 1432, 1333, 1285, 1269, 1223, 1155, 1118, 1040 (C-O и C-S); 903, 876, 841, 781, 760, 747, 697 (CH_{Ar})
XC	3294 (NH); 2612 (BH); 1764 (C=O); 1625 (C=N); 1602, 1580, 1514 (Ar); 1332, 1300, 1287, 1249, 1227, 1156, 1119, 1094, 1038 (C-O и C-S); 902, 870, 841, 798, 740, 694 (CH_{Ar})
XCI	3307 (NH); 2618 (BH); 1768 (C=O); 1625 (C=N); 1612, 1582, 1515 (Ar); 1338, 1320, 1281, 1248, 1201, 1159, 1133, 1095, 1022 (C-O и C-S); 895, 838, 816, 775, 740, 726, 697 (CH_{Ar})
XCII	3332 (NH); 2619 (BH); 1773 (C=O); 1625 (C=N); 1601, 1582, 1506 (Ar); 1332, 1282, 1244, 1196, 1155, 1120, 1096, 1029 (C-O и C-S); 905, 873, 842, 801, 778, 734, 694 (CH_{Ar})
XCIII	3298 (NH); 2622 (BH); 1766 (C=O); 1626 (C=N); 1601, 1581, 1511 (Ar); 1334, 1244, 1192, 1156, 1102, 1095, 1038 (C-O и C-S); 904, 875, 842, 798, 760, 740, 695 (CH_{Ar})

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрофотометре Protégé-460 фирмы Nicolet в тонком слое или в KBr, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Bruker Avance-500 (500 МГц) для 5%-ных растворов в $\text{DMSO}-d_6$, химические сдвиги определяли относительно остаточных сигналов растворителя. Масс-спектры получены на приборе Hewlett Packard 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м × 0,25 мм, фаза (5% PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °С.

Стрептоцид (I) использовали чистотой 99,99% с т. пл. 165,5–166,5 °С [2]. Бензальдегиды (II) были синтезированы по методикам, описанным в работах [9–13].

Функционально замещенные (E)-азометины (III–LV, LVII–CXIII). Раствор 5 ммоль 4-аминобензолсульфамида (I) и соответствующего бензальдегида ванилинового ряда или альдегида (LVI) в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, охлаждали и оставляли на 10–15 ч при 0–5 °С. Образовавшиеся азометины (III–LV, LVII) отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре или декантацией, промывали небольшим количеством (2–5 мл) холодного метанола и сушили на воздухе.

Литература

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. В 2 т. М.: Новая Волна, 2001.
2. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
3. *Роберт-Нику М. Ц.* Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. М.: Химия, 1954.
4. *Дженкинс Г., Хартунг У.* Химия органических лекарственных препаратов. М.: Химия, 1949.
5. *Страчунский Л. С., Козлов С. Н.* Современная антимикробная химиотерапия. Руководство для врачей. М.: Боргес, 2002.
6. *Shmidt M. W. // J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, N 7. P. 1347–1363.
7. *Каплан И. Г.* Межмолекулярные взаимодействия: физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: БИНОМ, Лаб. знаний, 2012.
8. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
9. *Дикусар Е. А., Поткин В. И., Мурашова М. Ю., Петкевич С. К., Стёпин С. Г. // Вестн. Витеб. гос. техн. ун-та.* 2013. Вып. 24. С. 94–102.
10. *Дикусар Е. А., Выглазов О. Г., Мойсейчук К. Л., Жуковская Н. А., Козлов Н. Г. // ЖПХ.* 2005. Т. 78, вып. 1. С. 122–126.
11. *Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Тлеженов Р. Т.* Синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. В 2-х кн. Кн. 1. Нукус: Каракалпакстан, 2010.
12. *Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Ювченко А. П., Тлеженов Р. Т.* Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. Минск: Право и экономика, 2011.
13. *Дикусар Е. А., Поткин В. И., Козлов Н. Г.* Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012.
14. *Радченко Е. В.* Исследования связи между структурой и биологической активностью органических соединений на основе анализа локальных молекулярных характеристик. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2002.
15. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966.
16. *Дайер Д. Р.* Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. С. 92.
17. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
18. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
19. *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983.
20. *Рудаков Д. А., Дикусар Е. А., Зубрейчук З. П.* Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекабораты, металло- и металлокарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013.
21. *Дикусар Е. А.* Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014.

E. A. DIKUSAR, S. K. PETKEVICH, V. I. POTKIN, S. G. STEPIN

SYNTHESIS OF (E)-AZOMETHINES FROM 4-AMINOBENZENESULFONAMIDE (STREPTOCIDUM) DERIVATIVES

Summary

Synthesis of (E)-azomethines, derivatives of 4-aminobenzenesulfonamide (Streptocidum), by condensation of substituted vanillin-like benzaldehydes with streptocidum in methanol, has been described.