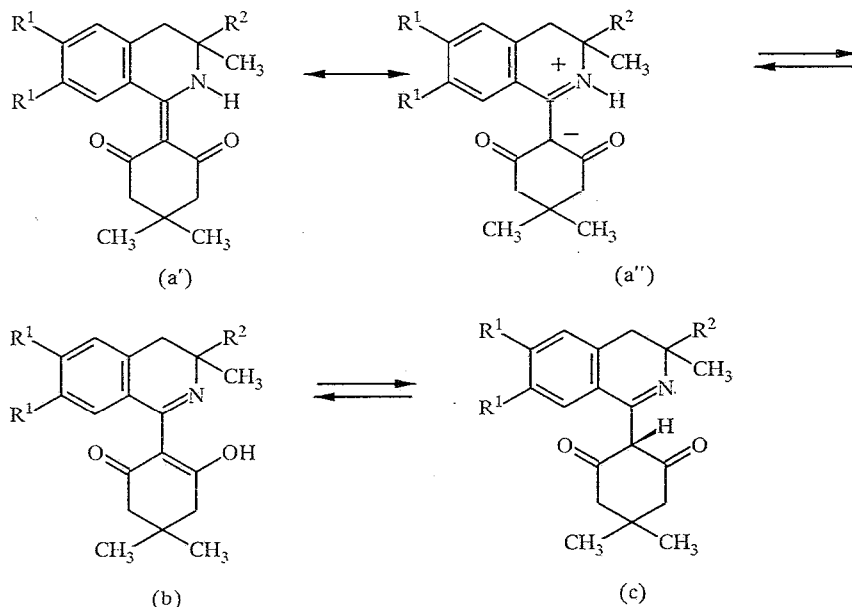


В. В. Давыдов, В. И. Сокол, Е. В. Балебанова, Ю. В. Шкляев,
В. Ф. Захаров, С. Л. Кузнецов, Б. Е. Зайцев

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛОЖЕНИЯХ 6 И 7
НА СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
3,3-ДИМЕТИЛ-1-(4,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-2,6-ДИОН-1-ИЛ)-
3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА**

Определена кристаллическая и молекулярная структура 3,3-диметил-6,7-диметокси-1-(4,4-диметилциклогекса-2,6-дион-1-ил)-3,4-дигидроизохинолина (I). Методами ИК, электронной, рентгеноэлектронной спектроскопии и ЯМР с привлечением квантово-химических расчетов в рамках MNDO/H приближения изучено влияние заместителей в положениях 6 и 7 на строение и таутомерные превращения 3,3-диметил-1-(4,4-диметилциклогекса-2,6-дион-1-ил)-3,4-дигидроизохинолина в растворах. Установлено, что в кристаллическом состоянии и растворах соединение I существует в форме енамино-дикетонного таутомера. Влияние заместителей в положениях 6 и 7 сводится к изменению конформации молекулы с соответствующим перераспределением электронной плотности.

Изучение комплексообразования солей Cu(II) с 3,3-диметил-6,7-диметокси- (I), 3,3-диметил- (II) и 3-метил- (III) производными 1-(4,4-диметилциклогекса-2,6-дион-1-ил)-3,4-дигидроизохинолина показало, что природа заместителей в положениях 6 и 7 влияет на состав и строение металлокомплексов названных выше лигандов, синтезированных в одинаковых условиях. Так, CuCl₂ с соединением II образует полимерный комплекс [CuL²Cl₂]_n, в котором лиганд находится в форме енамино-дикетонного таутомера (a) и выполняет роль мостика, присоединенного к Cu (II) через атомы кислорода [1]. В случае соединения I в тех же условиях синтеза CuCl₂ образует комплекс другого состава [CuL¹(H₂O)Cl₂], в котором лиганд находится также в виде енамино-дикетонного таутомера, но присоединяется



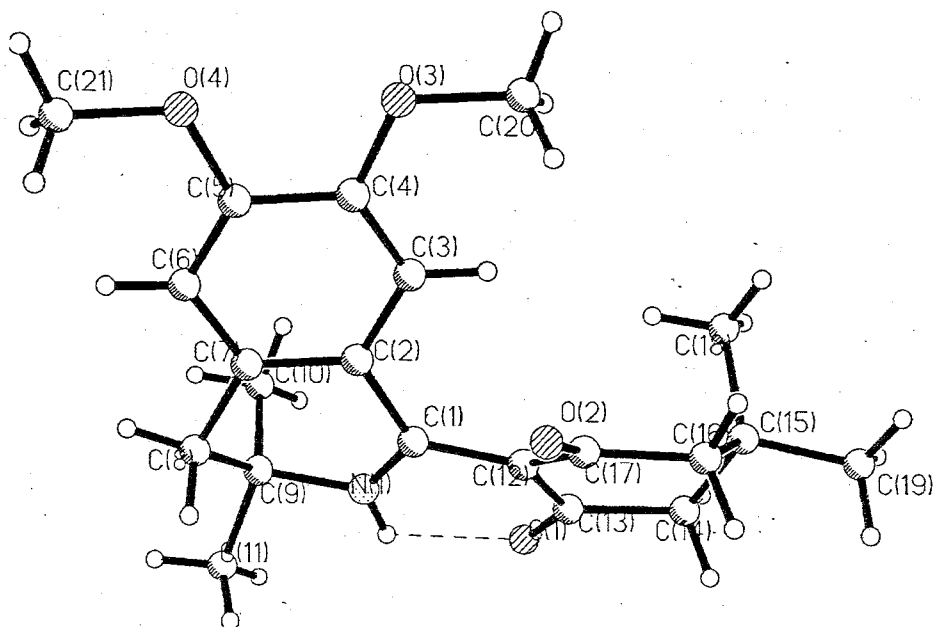
I R¹ = OCH₃, R² = CH₃; II R¹ = H, R² = CH₃; III R¹ = R² = H; IV R¹ = R² = CH₃

к Cu(II) уже монодентатно через атом кислорода одной из групп C=O [2]. При взаимодействии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с соединениями II и III образуются комплексы состава $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а с диметоксипроизводным I получается комплекс $[\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, где L — новый лиганд 3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизокарбостирил, образующийся из соединения I в ходе реакции [3]. Можно полагать, что причины обнаруженного эффекта связаны с особенностями электронного и молекулярного строения диметоксидигидроизохинолина I. Строение соединений II и III было рассмотрено в работах [4, 5], строение же соединения I ранее детально не исследовалось. Настоящее сообщение посвящено изучению диметоксидигидроизохинолина I, а также 3,3,6,7-тетраметил-1-(4,4-диметилциклогекса-2,6-дион-1-ил)-3,4-дигидроизохинолина (IV) в твердом состоянии и растворах методами квантово-химических расчетов, рентгеноструктурного анализа, ИК, электронной, рентгеноэлектронной спектроскопии и ЯМР.

Диметоксидигидроизохинолин I, как и дигидроизохинолины II и III, потенциально может существовать в форме енамино-дикетонного (a), азометино-енольного (b) и азометино-дикетонного (c) таутомеров. Основанием для такого предположения являются известные факты азометино-енаминной и кето-енольной таутомерии производных 3,4-дигидроизохинолина и 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона (димедона) [6—11]. Таутомерные превращения таких соединений в растворах определяются природой растворителей, температурой, а также зависят от агрегатного состояния веществ.

Твердое состояние. Рентгеноструктурное исследование 6,7-диметоксидигидроизохинолина I, монокристалл которого был получен перекристаллизацией в ацетоне, показало, что его строение подобно строению соединения II, в котором положения 6 и 7 не замещены (рис. 1). Соединение I находится в той же самой таутомерной форме (a), что и соединение II [4], и, в целом, имеет аналогичное строение. Однако кристаллы соединения I имеют более высокую симметрию, чем соединения II: в ромбической ячейке (пр. гр. $R\bar{3}ca$) молекулы I занимают одну независимую позицию, в то время как в моноклинной ячейке II (пр. гр. $P2_1$) имеется две кристаллографически независимые молекулы, отличающиеся друг от друга разной конформацией диметилциклогександионового (B) фрагмента (в одной молекуле — уплощенное кресло, в другой — уплощенная ванна). Последнее обстоятельство свидетельствует, во-первых, о конформационной лабильности этого цикла и, во-вторых, о том, что особенности конформации фрагмента B не оказывают значительного влияния на электронную структуру молекулы в целом.

Фрагмент B молекулы I имеет конформацию ванны, уплощенной по вершине, в которой находится атом $\text{C}_{(12)}$. Его отклонение от плоскости $\text{C}_{(13)}\text{C}_{(14)}\text{C}_{(16)}\text{C}_{(17)}$ составляет $+0,199 \text{ \AA}$ (см. рисунок). Вторая вершина, образованная атомом $\text{C}_{(15)}$, связанным с метильными группами, отклоняется от той же плоскости существенно больше — на $+0,690 \text{ \AA}$. При этом углы перегиба плоскостей по линиям $\text{C}_{(13)}\text{C}_{(17)}$ и $\text{C}_{(14)}\text{C}_{(16)}$ составляют 16 и 45° . Реализация именно такой конформации связана, по-видимому, с условиями упаковки молекул I в кристаллах и является одним из следствий наличия в них метоксигрупп. Так же, как в кристалле соединения II, фрагмент B молекулы I находится в дикетонной форме, чем отличается от строения свободного 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона (димедона), который в кристалле находится в виде кето-енольного таутомера [12, 13]. В отличие от димедона в β -дикетонной системе связей молекулы I наблюдается еще большее, чем в соединении II, выравнивание связей C=O. Так, в I связи $\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(13)}$ и $\text{O}_{(2)}-\text{C}_{(17)}$ имеют практически одинаковую длину ($1,234 \pm 0,004 \text{ \AA}$), в II эти связи уже немного различаются ($1,227(4)$ и $1,236(4) \text{ \AA}$), в димедоне это различие достигает $0,08 \text{ \AA}$ (длины связей C=O и C—OH составляют $1,246$ и $1,326 \text{ \AA}$ соответственно). Такой же эффект наблюдается



Строение молекулы 3,3-диметил-6,7-диметокси-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-1'-ил)-3,4-дигидроизохинолина

и в сопряженных с карбонильными группами связях С—С: в I связи C(12)—C(13) и C(12)—C(17) имеют одинаковую длину (1,43(2) Å), в II появляется их незначительная неравноценность (1,458(6) и 1,445(6) Å), в димедоне одна связь почти на 0,07 Å длиннее второй (С—ОН равна 1,418 Å, С—СО — 1,351 Å). Наблюдаемое изменение связей в β-дикетонной цепочке указывает, по-видимому, на большее, чем в соединении II,

Т а б л и ц а 1

Длины связей в молекуле I

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Дигидроизохинолиновый фрагмент			
O(3)—C(4)	1,36(2)	C(3)—C(4)	1,35(2)
O(3)—C(20)	1,46(2)	C(4)—C(5)	1,42(3)
O(4)—C(5)	1,37(2)	C(5)—C(6)	1,37(3)
O(4)—C(21)	1,43(2)	C(6)—C(7)	1,39(2)
N(1)—C(1)	1,28(2)	C(7)—C(8)	1,51(2)
N(1)—C(9)	1,49(2)	C(8)—C(9)	1,51(2)
C(1)—C(2)	1,45(2)	C(9)—C(10)	1,52(3)
C(2)—C(3)	1,39(3)	C(9)—C(11)	1,54(2)
C(2)—C(7)	1,39(2)	N(1)—H(1N1)	0,9(1)
Димедоновый фрагмент			
O(1)—C(13)	1,23(2)	C(14)—C(15)	1,51(2)
O(2)—C(17)	1,24(2)	C(15)—C(16)	1,51(2)
C(12)—C(13)	1,43(2)	C(15)—C(18)	1,53(2)
C(12)—C(17)	1,43(2)	C(15)—C(19)	1,53(2)
C(13)—C(14)	1,55(2)	C(16)—C(17)	1,50(2)
Связь между фрагментами			
C(1)—C(12)	1,45(2)		

сближение состояния фрагмента *B* молекулы I с анионом димедона, для которого также характерно выравнивание CO и CC связей [14]. Остальные связи C—C и валентные углы рассматриваемого фрагмента молекулы I близки к аналогичным в соединении II и димедоне и имеют стандартные значения (табл. 1, 2).

Диметилдигидропиридиновый цикл молекулы I также, как и в соединении II, имеет конформацию искаженного полукресла. Из плоскости четырех атомов C, компланарных с атомами C сопряженного плоского бензольного цикла с точностью до 0,02 Å, выходят в одну и ту же сторону атомы N (на +0,37 Å) и C₍₉₎ (на +0,91 Å). В целом фрагмент *B* молекулы I, также как в II, находится в енаминной таутомерной форме: атом H при атоме N найден при анализе разностного синтеза электронной плотности и его параметры уточнены МНК в изотропном приближении. Наличие заместителей CH₃O в бензольном цикле и связанное с этим изменение общей конформации молекулы оказывает влияние на величину кратной связи CN. В молекуле I связь C₍₁₎—N₍₁₎ сокращается до 1,28(2) Å при одновременном увеличении связи C₍₉₎—N₍₁₎ до 1,50(2) Å (разность между ними составляет 0,22 Å), в то время как в II первая связь равна 1,312(6), а вторая — 1,474(6) Å (разность — 0,16 Å). Подобная локализация связи C=N найдена ранее в катионе хлоргидрата 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина [15]. В указанном соединении, в кристалле которого имеется две независимые молекулы, эти связи равны 1,286(6) и 1,271(6) Å (C=N), 1,478(7) и 1,495(8) Å (C—N). Практически такая же разность между величинами кратной и одинарной

Таблица 2

Валентные углы в молекуле I

Угол	ω, град	Угол	ω, град
Дигидроизохинолиновый фрагмент			
C(4)O(3)C(20)	115(1)	O(4)C(5)C(4)	113(1)
C(5)O(4)C(21)	115(1)	O(4)C(5)C(6)	127(1)
H(1N1)N(1)C(1)	128(7)	C(4)C(5)C(6)	120(2)
H(1N1)N(1)C(9)	106(7)	C(5)C(6)C(7)	120(2)
C(1)N(1)C(9)	126(1)	C(2)C(7)C(6)	120(2)
N(1)C(1)C(2)	118(1)	C(2)C(7)C(8)	119(1)
N(1)C(1)C(12)	116(1)	C(6)C(7)C(8)	121(1)
C(2)C(1)C(12)	126(1)	C(7)C(8)C(9)	110(1)
C(1)C(2)C(3)	123(1)	N(1)C(9)C(8)	106(1)
C(1)C(2)C(7)	118(1)	N(1)C(9)C(10)	109(1)
C(3)C(2)C(7)	119(2)	N(1)C(9)C(11)	107(1)
C(2)C(3)C(4)	122(2)	C(8)C(9)C(10)	113(1)
O(3)C(4)C(3)	126(2)	C(8)C(9)C(11)	109(1)
O(3)C(4)C(5)	115(2)	C(10)C(9)C(11)	112(1)
C(3)C(4)C(5)	119(2)		
Димедоновый фрагмент			
C(1)C(12)C(13)	120(1)	C(14)C(15)C(18)	110(1)
C(1)C(12)C(17)	120(1)	C(14)C(15)C(19)	108(1)
C(13)C(12)C(17)	120(1)	C(16)C(15)C(18)	111(1)
O(1)C(13)C(12)	125(2)	C(16)C(15)C(19)	110(1)
O(1)C(13)C(14)	119(1)	C(18)C(15)C(19)	110(1)
C(12)C(13)C(14)	116(1)	C(15)C(16)C(17)	115(1)
C(13)C(14)C(15)	116(1)	O(2)C(17)C(12)	126(1)
C(14)C(15)C(16)	107(1)	O(2)C(17)C(16)	115(1)
		C(12)C(17)C(16)	120(1)

связей CN (0,192 в первой молекуле и 0,224 Å во второй), что и в соединении I, свидетельствует в пользу того, что заместители CH_3O способствуют приближению диметоксидигидроизохинолинового фрагмента молекулы I к состоянию, близкому к катионной форме. Группы CH_3 лежат практически в плоскости бензольного цикла (копланарного с точностью до 0,012 Å). В противоположные стороны от этой плоскости немного (на +0,05 и -0,02 Å) выходят атомы O. Метильные группы в них направлены в противоположные относительно друг друга стороны, углы при атомах O равны 115°. Связи O—C_{фенил} (ср. значение 1,37(1) Å) меньше, чем O—C_{метил} (ср. значение 1,44(1) Å). Остальные длины связей C—C и валентные углы диметоксидигидроизохинолинового фрагмента близки к аналогичным в соединении II и стандартным значениям (табл. 1, 2).

Центральная связь C₍₁₎—C₍₁₂₎, соединяющая циклические фрагменты A и B молекулы, в соединении I несколько больше аналогичной связи в II (1,45(2) и 1,435(1) Å соответственно), но остается короче одинарной связи типа C(sp²)—C(sp²) (1,466 Å) [16]. Это свидетельствует об ослаблении π-сопряжения между фрагментами B и A в молекуле I по сравнению с II. В пользу такого заключения говорит также и увеличение угла поворота между средними плоскостями фрагментов A и B до 36° по сравнению с 32° в соединении II. Однако, несмотря на некоторое увеличение разворота фрагментов A и B, в молекуле I сохраняется внутримолекулярная водородная связь N—H...O, которая, как и в II, замыкает неплоский шестичленный цикл N₍₁₎H₍₁₎O₍₁₎C₍₁₃₎C₍₁₂₎C₍₁₎. Согласно найденным параметрам, она становится слабее, чем в II: в I N—H, H...O и угол NHO составляют 0,87, 2,17 Å и 122°, в II — 0,78, 1,92 Å и 140° соответственно. При этом атомы H и O выходят из средней плоскости шестичленного цикла в разные стороны на +0,12 и -0,17 Å соответственно. Связевые узлы при атомах N₍₁₎, C₍₁₎ и C₍₁₂₎ в молекуле I имеют плоскую конфигурацию. Однако при этом у атомов N₍₁₎ и C₍₁₎ выявлена значительная неравноценность эндо- и экзоциклических углов. Так, существенно увеличены внутрициклический угол C₍₁₎N₍₁₎C₍₉₎ (до 125°) и экзоциклический угол C₍₂₎C₍₁₎C₍₁₂₎ (до 126°). Важно отметить, что угол C₍₂₎C₍₁₎C₍₁₂₎ больше, чем N₍₁₎C₍₂₎C₍₁₂₎, причем разность между ними в соединении I (Δ 10°) превышает величину Δ соответствующих углов в соединении II в свободном состоянии (ср. 4,4°) [4] и в составе комплекса с хлоридом меди (II) (3,7°) [1], а также в соединении I в составе комплекса с хлоридом меди (II) (5,6°) [2]. По-видимому, это также является следствием присутствия групп CH_3O в молекуле I. В результате центральная связь C₍₁₎—C₍₁₂₎ из-за внутримолекулярного отталкивания отклонена от метоксизаместителей в сторону шестичленного H-цикла.

В кристалле соединения I имеются укороченные контакты между атомом кислорода O₍₂₎ и атомами водорода метильной группы и бензольного кольца соседних молекул O₍₂₎...H(6C6) (-1/2 + x, 1/2 - y, -z) 2,51 Å и O₍₂₎...H(C20) (-1/2 - x, -1/2 + y, +z) 2,67 Å.

Обнаруженные особенности конформации и распределения длин связей и валентных углов в молекулах I находят свое отражение в их спектроскопических характеристиках.

Несмотря на то, что соединения I—III в твердом состоянии существуют в виде одного и того же таутомера (a), их ИК спектры имеют существенные отличия. В области колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C=N}}$ 1720...1620 см⁻¹ в спектрах соединения I наблюдается не одна, а две полосы, сумма интегральных интенсивностей которых близка к интенсивности полосы преимущественно $\nu_{\text{C=O}}$ в спектрах соединений II и III (табл. 3).

Согласно [17, 18], максимумы полос $\nu_{\text{C=O}}$ в спектрах твердых 2-нитро- и 2-(хинолин-2-ил)производных димедона, существующих в енольной форме, находятся в области 1661 и 1638 см⁻¹ соответственно. Метилловый эфир димедона характеризуется полосой $\nu_{\text{C=O}}$ с максимумом 1658 см⁻¹ [11]. Максимум полосы $\nu_{\text{C=N}}$ в спектре 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина

Положение максимумов полос в области 1750...1500 см^{-1}
в ИК спектрах дигидроизохинолинов I—IV

Соединение	Растворитель ²	$\nu, \text{см}^{-1} (\lambda \times 10^{-4})^*$
I	KBr	1656(3,13), 1630(1,85), 1611/1602/1590, 1570, 1539/1515
	CCl ₄	1670(1,14), 1638(2,58)
	CH ₃ CN	1714, 1653 сл, 1647, 1635, 1628, 1624, 1617
II	KBr	1643/1638(5,97), 1608, 1590/1580/1576, 1544/1522 пл/1505 пл
	CCl ₄	1644(3,39)
III	KBr	1629(4,93), 1608, 1587/1568/1547/1522 пл/1509 пл
	CCl ₄	1645(2,97)
IV	KBr	1658/1653, 1635, 1615, 1589, 1566/1558, 1534/1522 пл/1509 пл
	CCl ₄	1674(4,95), 1641(0,66), 1618
	CH ₃ CN	1664/1654, 1633, 1617

* В $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ для твердых веществ, в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ — для растворов.

² Концентрация растворов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

лежит в области 1629...1630 см^{-1} [19]. Исходя из этого указанные выше отличия в спектрах I—III можно было бы объяснить существованием I в форме азометино-енольного таутомера (b). В этом случае высокочастотные полосы в области 1658...1653 см^{-1} могли быть отнесены к $\nu\text{C}=\text{O}$ димедонового фрагмента, а полосы 1635...1630 см^{-1} — преимущественно к $\nu\text{C}=\text{N}$ дигидроизохинолинового фрагмента молекулы. Однако это противоречит рентгеноструктурным данным и говорит о том, что использование указанных полос для определения таутомерной формы рассматриваемых соединений требует осторожности. Высокочастотная полоса 1656 см^{-1} относится к $\nu\text{C}=\text{O}$ свободной группы $\text{C}=\text{O}$ в положении 6', а низкочастотная (1630 см^{-1}) — к группе $\text{C}=\text{O}$ в положении 2', связанной Н-связью. При этом последняя полоса перекрывается с полосой νCN дигидроизохинолинового фрагмента. При этом меняется их число и относительная интенсивность. В области колебаний νNH в спектре I наблюдается высокочастотный сдвиг «центра тяжести» широкой полосы, что согласуется с приведенными выше данными об ослаблении внутримолекулярной Н-связи в соединении I. Наличие групп CH_3O в положениях 6 и 7 характеризуется появлением в спектре соединения I новых по сравнению с II—IV интенсивных полос с максимумами 1282 и 1085 см^{-1} , которые, согласно [20, 16, с. 209], относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{As}}-\text{O}-\text{CH}_3$.

ИК спектр соединения IV, в положениях 6 и 7 которого находятся группы CH_3 , очень близок спектру I, из чего можно заключить, что в твердом состоянии соединения имеют аналогичное строение.

По данным рентгеноэлектронных спектров, энергия связи ($E_{\text{св}}$) O1s электронов в дигидроизохинолине I возрастает до 533,0 эВ по сравнению с 531,3 эВ в спектрах соединения II. Это происходит, по-видимому, за счет атомов O групп CH_3O ; отдельных линий, обусловленных атомами O групп CH_3 и $\text{C}=\text{O}$ димедонового фрагмента, выделить не удастся. Энергия связи N1s электронов в I (399,7 эВ) незначительно снижается по сравнению с соединением II (399,9 эВ), что согласуется с увеличением кратности связи $\text{C}=\text{N}$ в его молекуле.

Растворы. Ранее было показано [4], что таутомерная форма соединений II и III не меняется при переходе от кристаллического состояния к растворам в инертных растворителях, в растворах же с протонодонорными и

протоноакцепторными растворителями не исключалась возможность образования равновесной смеси таутомеров (а) и (b). Спектры ПМР соединений I и IV в $CDCl_3$ отличаются от спектров II наличием не одного, а двух сигналов «кислых» протонов в области 12,95...13,04 и 5,77...5,84 м. д. (табл. 4). Их суммарная интенсивность соответствует одному протону, а соотношение интенсивностей составляет примерно 7 : 3. Поскольку в спектре дигидроизохинолина II сигнал с δ 13,21 м. д. обусловлен протоном группы NH таутомера (а), то сигнал протона в интервале 5,77...5,84 м. д. отвечает либо протону группы OH таутомера (b), либо протону группы NH таутомера (а), имеющему вид конформера, в котором внутримолекулярная H связь разорвана. Так как при этом удвоения сигналов протонов CH_2 и CH_3 групп димедонового фрагмента молекул не наблюдается, можно сделать вывод, что образование таутомеров (b) не происходит, а появление сигналов H с δ 5,77 и 5,84 м. д. обусловлено группой NH таутомеров (а) соединений I и IV, в молекулах которых внутримолекулярная H-связь отсутствует.

Присутствие в растворах двух форм соединений I и IV с соотношением концентраций ~70 : 30 подтверждается также удвоением сигналов протонов групп CH_2 в положении 4 дигидроизохинолинового фрагмента молекул примерно с таким же соотношением интенсивностей. Сигналы ароматических H также удваиваются.

При повышении температуры растворов от 298 до 330 К изменения соотношения интенсивностей указанных сигналов, превышающего ошибку измерений, не наблюдалось.

В растворах в $DMSO-D_6$ диметоксидигидроизохинолин I также находится в двух формах, в пользу чего свидетельствует наличие двух сигналов «кислого» протона, а также неэквивалентность протонов метоксигрупп и удвоение сигналов группы CH_2 изохинолинового фрагмента молекулы. Согласно соотношению интенсивностей сигналов H групп NH с δ 12,75 и 7,45 м. д., а также группы CH_2 , относительная концентрация минорной формы (конформации таутомера (а) без внутримолекулярной H-связи) в растворе $DMSO-D_6$ возрастает по сравнению с раствором в $CDCl_3$ примерно до 50...60%.

Таблица 4

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах ПМР дигидроизохинолинов I, II и IV в растворах

Отнесение	Соединение				
	I			II, $CDCl_3$	IV, $CDCl_3$
	$CDCl_3$	DMSO	Ацетон		
	Дигидроизохинолиновый фрагмент А				
3- CH_3 (6H)	1,14	1,04	1,09	1,14	1,14
4-H(2H)	2,80	2,79	2,86	2,87	2,79
	2,84	2,83	—	—	2,83
NH	12,95	12,75	13,00	13,21	13,04
	5,77	7,45	—	—	5,84
R	3,70	3,57	3,73	—	2,21
	3,81	3,66	3,83	—	2,28
	3,92	3,78	3,86	—	—
	—	3,86	3,88	—	—
	Диметилциклогександионовый фрагмент В				
3-H, 5-H(4H)	2,42	2,33	2,37	2,44	2,43
4- CH_3 (6H)	1,29	1,20	1,27	1,28	1,26
	—	1,22	1,28	—	1,29

Существование дигидроизохинолинов I и IV в растворах в двух формах подтверждают их ИК спектры в растворе в CCl_4 . Действительно, в отличие от спектров соединений II и III в спектрах I и IV в области $1700\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ наблюдается не одна, а две полосы неодинаковой интенсивности. Полосы $1641\text{--}1638\text{ см}^{-1}$ также, как и аналогичные полосы в спектрах соединений II и III, относятся преимущественно к $\nu_{\text{C=O}}$ енамино-дикетонного таутомера (a) в форме конформера с внутримолекулярной Н-связью, а полосы $1670\text{--}1674\text{ см}^{-1}$ — к $\nu_{\text{C=O}}$ конформера без внутримолекулярной Н-связи. В области колебаний ν_{NH} в спектре I также наблюдается 2 полосы. Широкая полоса с максимумом 3269 см^{-1} обусловлена ν_{NH} ассоциированной группы NH, а полоса 3429 см^{-1} — ν_{NH} свободной группы. Аналогичные полосы с максимумами ~ 3180 и 3415 см^{-1} наблюдаются также в спектрах растворов соединения IV.

В электронных спектрах поглощения дигидроизохинолинов I и IV также, как и в спектрах соединений II и III, наблюдаются интенсивные полосы с максимумом $364\text{--}375\text{ нм}$, характеризующие π -взаимодействие между дигидроизохинолиновым и димедоновым фрагментами молекул (табл. 5). Наличие групп CH_3O или CH_3 в положениях 6 и 7 в соединениях I и IV приводит к увеличению числа полос в их спектрах в растворах EtOH и CH_3CN по сравнению со спектрами II и III. Это может быть обусловлено присутствием в их растворах равновесной смеси двух конформеров таутомера (a) (что согласуется с данными спектров ПМР и ИК спектров) либо связано с изменением симметрии молекул в результате присоединения заместителей в положения 6 и 7.

Таким образом, спектроскопические характеристики соединений I и IV позволяют предположить, что в растворах они существуют в виде смеси двух конформеров енамино-дикетонного таутомера (a), относительное содержание которых зависит от типа растворителя.

Квантово-химические расчеты. Для оценки относительной стабильности таутомеров (a) — (c) в отсутствие межмолекулярных взаимодействий были выполнены квантово-химические (MNDO/H) расчеты таутомеров 3,3-диметил-6,7-диметокси- (I*) и 3,3-диметил- (II*) производных 1-(циклогекса-2,6-дион-1-ил)-3,4-дигидроизохинолина. Рассчитанные межатомные расстояния и конформационные характеристики (величины твист-углов) близки к найденным экспериментально для соединений I и II [4], что свидетельствует о достаточной надежности полученных данных.

Таблица 5

Электронные спектры поглощения дигидроизохинолинов I—IV

Соединение	Растворитель	λ_{max} , нм (lg ϵ)					
I	EtOH	219(4,29)	246(4,26)	265(4,18)	283(3,85)	313(3,76)	364(4,08)
	CH_3CN		$\sim 245(4,40)$	$\sim 260(4,26)$	298(3,86)	308(3,85)	366(4,14)
	Ацетон						366(4,17)
	CCl_4			$\sim 265(4,26)$		313(3,92)	373(4,06)
II [4]	EtOH	226(3,53)		265(4,22)		321(3,62)	370(3,90)
	CH_3CN			259(4,29)		311(3,66)	373(3,00)
	Ацетон						370(3,99)
	CCl_4			263(4,29)		318(3,69)	369(3,94)
III [4]	EtOH	219(3,53)		266(4,24)		318(3,64)	366(3,92)
	CCl_4			238(4,31)		291(3,73)	372(3,94)
IV	EtOH	214(4,54)	234(4,47)	264(4,64)	$\sim 280(4,29)$	$\sim 335(3,20)$	366(4,23)
	CH_3CN		~ 232	257(4,16)	280(3,70)	329(3,64)	373(3,78)
	Ацетон						
	CCl_4						375(3,66)

Рассчитанные энергетические и конформационные характеристики таутомеров соединений I* и II*

Характеристика	I*			II*		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
$\Delta H^\circ_{обр}$, ккал/моль	-124,26	-131,85	-96,05	-46,10	-53,55	-16,68
ЕВЗМО, эВ	-8,83	-9,18	-9,38	-8,76	-9,19	-9,32
ЕНСМО, эВ	-0,93	-0,70		-0,75	-0,52	
μ , D	2,68	2,01	3,14	3,01	2,10	2,48
Твист-угол						
$N(1)C(1)C(12)C(17)$, град	20	31	59	20	31	65
$C(1)-C(12)$, Å	1,410	1,486	1,548	1,411	1,486	1,549
Сумма зарядов:						
фрагмент A	0,45	0	0	0,47	0	-0,03
фрагмент B	-0,45	0	0	-0,47	0	0,03
Заряды на атомах:						
$N(1)$	-0,373	-0,367	-0,264	-0,373	-0,368	-0,279
$O(1)$	-0,374	-0,257	-0,241	-0,376	-0,259	-0,273
$O(2)$	-0,323	-0,303	-0,265	-0,322	-0,301	-0,267
$O(3)$	-0,291	-0,291	-0,292			
$O(4)$	-0,294	-0,294	-0,290			

Рассчитанные теплоты образования ($\Delta H^\circ_{обр}$) таутомеров (c) соединений I* и II* значительно (на 29...37 ккал/моль) меньше $\Delta H^\circ_{обр}$ таутомеров (a) и (b) (табл. 6), следовательно, образование таутомеров (c) энергетически невыгодно. Разность вычисленных $\Delta H^\circ_{обр}$ таутомеров (a) и (b) для каждого из дигидроизохинолинов I* и II* (7,5...7,6 ккал/моль) сравнима с энергией Н-связей, что говорит о достаточно высокой вероятности их взаимопревращений. Согласно расчетам, в отсутствие межмолекулярных взаимодействий, независимо от природы заместителей в положениях 6 и 7, азометино-снольный таутомер (b) энергетически выгоднее, чем (a), наличие группы ОСН₃ в молекуле I* дополнительно увеличивает его стабильность. Вместе с тем, дипольный момент таутомера (b) меньше, поэтому неспецифическая сольватация должна способствовать смещению равновесия в сторону азометино-дикетонного таутомера (a). Величины твист-углов $N(9)C(21)C(19)C(10)$ соответствующих таутомеров молекул I* и II*, согласно расчету, практически равны.

Таблица 7

Кристаллографические данные соединения I

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Размер кристалла, мм		μ (МоК α), см ⁻¹	0,08
Цвет		$2\theta_{max}$, град	50
Пространственная группа	Pbca	Сканирование	$\theta/2\theta$
a , Å	11,919(8)	N	1804
b , Å	12,496(4)	N*	1186
c , Å	25,59(2)	Число независимых параметров	
V , Å ³	3811(4)	в МНК	225
Z	8	R	0,038
ρ (выч.), г/см ³	1,23	R_w	0,040
		GOOF	0,96

Распределение электронной плотности в молекулах енамино-дикетонных таутомеров (*a*) соединений I* и II* согласуется с предположением о том, что их можно рассматривать как псевдо-биполярные: сумма зарядов атомов дигидроизохинолинового фрагмента *A* равна примерно +0,5 *e*, а циклогександионового *B* — 0,5 *e*. В азометино-енольных таутомерах (*b*) подобного разделения зарядов не наблюдается. Метоксизаместители в положениях 6 и 7, являющиеся одновременно π -донорами и Δ -акцепторами, оказывают незначительное влияние на степень переноса электронной плотности из фрагмента *B* в *A*, о которой можно судить по суммарному заряду атомов фрагмента и величине дипольного момента молекулы.

Таким образом, рассмотрение особенностей строения соединения I в кристаллическом состоянии и в растворах позволяет заключить, что наличие групп CH_3O в положениях 6 и 7, влияя на распределение в ней электронной плотности, ведет к проявлению двух тенденций.

1. В молекуле I по сравнению с II увеличивается вклад кулоновского взаимодействия между дигидроизохинолиновым *A* и циклогександионовым *B* фрагментами, т. е. вклад предельной структуры (*a'*). В пользу этого свидетельствует локализация кратной связи $\text{C}=\text{N}$ во фрагменте *A* и выравнивание связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ во фрагменте *B*, а также рассчитанное распределение электронной плотности во фрагментах *A* и *B*. Таким образом, молекулу I можно рассматривать как внутримолекулярно поляризованную структуру. В результате действия этой тенденции связь между фрагментами *A* и *B* упрочняется.

2. Одновременно четко проявляется вторая тенденция, ослабляющая влияние первой, а именно: уменьшение π -взаимодействия между фрагментами *A* и *B*, что подтверждается удлинением центральной связи $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(12)}$, увеличением угла между средними плоскостями этих частей, ослаблением внутримолекулярной H -связи и увеличением разности экзоциклических углов при атоме $\text{C}_{(1)}$.

Поскольку эти две тенденции имеют противоположную направленность, суммарное проявление обоих эффектов нивелируется и строение молекул I в кристалле лишь немногим отличается от строения II. Вместе с тем эти эффекты в гораздо большей степени проявляются в поведении соединения I в растворах и в реакциях комплексообразования с солями металлов. Так, в реакциях с хлоридом меди они ведут не только к реализации иного способа координации, но и к существенным изменениям в строении молекул I, играющих роль лиганда [2], а при взаимодействии I с перхлоратом меди — к образованию нового лиганда и комплекса [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальный набор интенсивностей получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Engraf Nonius CAD4 (λ $\text{MoK}\alpha$, графитовый монокроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Кристаллографические характеристики приведены в табл. 7. Структура расшифрована прямым методом, полутяжелые атомы локализованы при последовательном анализе синтезов электронной плотности и уточнены сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. Атом N при атоме N локализован из разностного синтеза, его параметры уточнены изотропно. Позиционные параметры остальных атомов N вычислены из геометрических соображений (при условии длины $\text{C}-\text{N}$ 0,96 \AA и $U_j = 0,08 \text{ \AA}^2$). Анизотропное уточнение с учетом фиксированных атомов N привело к $R = 0,038$. Все расчеты выполнены по программам SHELX-76 на IBM PC/386. Длины связей, величины валентных углов и координаты независимых атомов приведены в табл. 1, 2, 8 соответственно. Нумерация атомов и конфигурация молекулы указаны на рисунке. ИК спектры записывали на спектрофотометре Spесoгd 75-IR в таблетках KBr и растворах с концентрацией $10^{-2} \dots 10^{-3}$ моль/л. Интегральную интенсивность полос поглощения рассчитывали по методу Рамсея [21]. Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WP-80. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометрах Spесoгd M-40 и Spесoгd UV-vis по стандартной методике в кюветах толщиной 10 мм. Рентгеноэлектронные спектры записывали на приборе XSAM-80 (Кратос) с использовани-

Координаты независимых атомов в долях осей элементарной ячейки и тепловые поправки $B(iso)$ и $B(eq)$ для 3,3-диметил-6,7-диметоксн-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-1'-ил)-3,4-дигидроизохинолина (I)

Атом	x	y	z	$B(iso) / B(eq)$
O(1)	0,4572(9)	0,2229(9)	0,7269(4)	4,8(4)
O(2)	0,1964(7)	0,299(1)	0,6016(4)	4,3(4)
O(3)	0,323(1)	0,525(1)	0,4809(4)	4,0(4)
O(4)	0,4230(7)	0,4153(9)	0,4119(4)	3,9(4)
N(1)	0,497(1)	0,185(1)	0,6304(5)	4,0(5)
C(1)	0,422(1)	0,251(1)	0,6166(5)	3,1(5)
C(2)	0,425(1)	0,296(2)	0,5638(5)	2,6(5)
C(3)	0,372(1)	0,394(2)	0,5490(6)	2,8(7)
C(4)	0,371(1)	0,430(2)	0,4989(7)	2,7(6)
C(5)	0,429(1)	0,369(2)	0,4608(6)	3,1(6)
C(6)	0,486(1)	0,276(1)	0,4751(6)	3,3(6)
C(7)	0,483(1)	0,237(2)	0,5265(7)	2,6(6)
C(8)	0,545(1)	0,134(1)	0,5428(6)	3,5(5)
C(9)	0,589(1)	0,150(2)	0,5971(6)	3,6(6)
C(10)	0,676(1)	0,239(2)	0,6004(5)	5,6(7)
C(11)	0,628(1)	0,036(1)	0,6179(5)	5,4(4)
C(12)	0,348(1)	0,284(1)	0,6575(5)	2,5(5)
C(13)	0,377(1)	0,272(1)	0,7111(6)	3,6(6)
C(14)	0,302(1)	0,330(1)	0,7515(5)	4,0(5)
C(15)	0,229(1)	0,421(2)	0,7305(6)	4,0(7)
C(16)	0,170(1)	0,370(1)	0,6848(5)	4,1(5)
C(17)	0,241(1)	0,317(1)	0,6440(6)	2,9(5)
C(18)	0,294(1)	0,524(1)	0,7139(6)	5,7(6)
C(19)	0,151(1)	0,453(1)	0,7738(5)	5,0(6)
C(20)	0,260(1)	0,587(1)	0,5192(6)	4,3(6)
C(21)	0,474(1)	0,352(2)	0,3715(6)	5,4(4)
H(1N1)	0,507(9)	0,15(1)	0,661(4)	1(3)
H(3A)	0,334	0,435	0,575	
H(6A)	0,528	0,238	0,449	
H(8A)	0,602	0,121	0,518	
H(8B)	0,498	0,071	0,543	
H(10A)	0,698	0,249	0,636	
H(10B)	0,735	0,216	0,580	
H(10C)	0,648	0,309	0,587	
H(11A)	0,656	0,043	0,652	
H(11B)	0,567	-0,013	0,618	
H(11C)	0,681	0,006	0,595	
H(14A)	0,346	0,362	0,778	
H(14B)	0,257	0,276	0,767	
H(16A)	0,129	0,427	0,668	
H(18A)	0,343	0,500	0,687	
H(18B)	0,248	0,581	0,700	
H(18C)	0,334	0,553	0,743	
H(19A)	0,111	0,387	0,783	
H(19B)	0,189	0,481	0,804	
H(19C)	0,102	0,510	0,761	
H(20A)	0,230	0,653	0,504	
H(20B)	0,203	0,538	0,531	
H(20C)	0,305	0,607	0,548	
H(21A)	0,469	0,390	0,338	
H(21B)	0,548	0,339	0,380	
H(21C)	0,437	0,282	0,369	

ем $MgK\alpha$ излучения в вакууме порядка 10^{-10} Торр. Корреляцию подзарядки образцов проводили по линии $C1s$ (285,0 эВ).

Квантово-химические расчеты проводили по методу МО ЛКАО в рамках MNDO/H приближения по программам [22].

3,3-Диметил-6,7-диметокси-1-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексиден-1)-1,2,3,4-тетра-гидроизохинолин (I, $C_{21}H_{27}NO_4$). Кипятят смесь 1,4 г (0,01 моль) димедона и 2,65 г (0,01 моль) 6,7-диметокси-1-метилтио-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолина в 20 мл ледяной уксусной кислоты 2 ч, выливают в 100 мл воды, подщелачивают водным аммиаком до pH 9...10, фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Выход соединения I 80%, $T_{пл}$ 198 °С. Найдено, %: С 70,4, Н 7,8, N 4,1. $C_{21}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: С 70,6, Н 7,6, N 3,9.

3,3,6,7-Тетраметил-1-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексиден-1)-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолин (IV, $C_{21}H_{27}NO_2$). Получен аналогично, выход 75%, $T_{пл}$ 166 °С. Найдено, %: С 77,4, Н 8,23, N 4,2. $C_{21}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 77,5, Н 8,4, N 4,3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В. В., Сокол В. И., Балебанова Е. В., Беляева В. К., Шкляев Ю. В., Маров И. Н., Зайцев Б. Е., Порай-Кошиц М. А. // Координац. химия. — 1993. — Т. 19. — С. 803.
2. Сокол В. И., Давыдов В. В., Балебанова Е. В., Порай-Кошиц М. А., Шкляев Ю. В., Зайцев Б. Е. // Координац. химия. — 1995. — Т. 21. — В печати.
3. Сокол В. И., Давыдов В. В., Балебанова Е. В., Порай-Кошиц М. А., Шкляев Ю. В., Зайцев Б. Е. // Координац. химия. — 1995. — Т. 21. — В печати.
4. Давыдов В. В., Сокол В. И., Балебанова Е. В., Шкляев Ю. В., Сергеев С. В., Ниханоров В. А., Зайцев Б. Е., Порай-Кошиц М. А. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1993. — № 2. — С. 331.
5. Горбунов А. А., Дормидонтов М. Ю., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1651.
6. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Гаврилов М. С., Михайловский А. Г. // Енамины в органическом синтезе. — Свердловск: УрО АН СССР, 1989. — С. 80.
7. Александров Б. Б., Гаврилов М. С., Вахрин М. И., Шкляев В. С. // ХГС. — 1985. — № 6. — С. 794.
8. Гринвалде А. К., Грен Э. Я., Страдынь Я. П. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1963. — № 1. — С. 126.
9. Грен Э. Я., Гринвалде А. К., Ванаг Г. Я. // ХПС. — 1967. — Т. 6. — С. 262.
10. Грен Э. Я., Гринвалде А. К., Ванаг Г. Я. // ХПС. — 1967. — Т. 7. — С. 382.
11. Грен Э. Я., Гринвалде А. К., Страдынь Я. П. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1972. — № 6. — С. 732.
12. Semtingsen D. // Acta Chem. Scand. — 1974. — Vol. B28. — P. 169.
13. Singh J., Calvo C. // Can. J. Chem. — 1975. — Vol. 53. — P. 1046.
14. Ванаг Г. // Циклические β -дикетоны. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1961. — С. 372.
15. Simon K., Meszaros S. // Cryst. Struct. Comm. — 1975. — Vol. 4. — P. 135.
16. Форд Р., Гордон А. // Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — С. 529.
17. Нейланд О., Полис Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1963. — № 2. — С. 192.
18. Кацен Я. Я., Нейланд О. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1970. — № 5. — С. 606.
19. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Леготкина Г. И., Вахрин М. И., Гаврилов М. С., Михайловский А. Г. // ХГС. — 1983. — № 11. — С. 1560.
20. Браун Д., Флорид А., Сейнсбери М. // Спектроскопия органических веществ. — М.: Мир, 1992. — С. 76.
21. Ramsay D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 72.
22. Заец В. А., Пиличенко А. Т., Хаврюченко В. Д., Фалендиш Е. П. // Ж. структур. химии. — 1987. — Т. 28, вып. 5. — С. 155.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Поступило в редакцию 15.04.95

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН, Москва 117000

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600