

УДК 547.551.42 + 544.144.2:544.182.34

Н.Н. Ильченко, В.Н. Брицун

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ПРИ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ N-АРИЛ-3-ОКСОБУТАНТИОАМИДОВ**

Квантово-химическими методами DFT, MP2(fc) и MP4(SDTQ) с учетом корреляционной энергии изучен механизм переноса протона при кето-енольной таутомерии N-арил-3-оксобутантиоамидов. Показано, что энергетически наиболее выгодным является трехстадийный процесс, в котором реализуется межмолекулярный перенос протонов между двумя молекулами N-арил-3-оксобутантиоамидов.

N-арил-3-оксобутантиоамиды являются полифункциональными соединениями и могут использоваться в качестве исходных реагентов для синтеза различных гетероциклов [1, 2] как гербициды [3], бактерицидные средства [4], комплексообразователи, позволяющие эффективно связывать ионы тяжелых металлов [5].

N-арил-3-оксобутантиоамиды, как и  $\beta$ -дикарбонильные и  $\beta$ -тиокарбонильные соединения, склонны к образованию внутримолекулярных водородных связей и могут существовать в различных таутомерных формах [6–8]. Экспериментальные данные, полученные с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии [6, 7], свидетельствуют о том, что N-арил-3-оксобутантиоамиды в растворах находятся в кетонной и енольной формах, между которыми существует динамическое равновесие, зависящее как от строения тиоамидов, так и от полярности (природы) растворителя. Однако для N-арил-3-оксобутантиоамидов (как и для  $\beta$ -тиокарбонильных соединений) механизм превращения кетонной формы в енольную (и обратный процесс) никем не исследовался и не моделировался. В случае же  $\beta$ -дикарбонильных соединений общепринятым является механизм кето-енольной таутомерии, которая катализируется кислотами или основаниями [9].

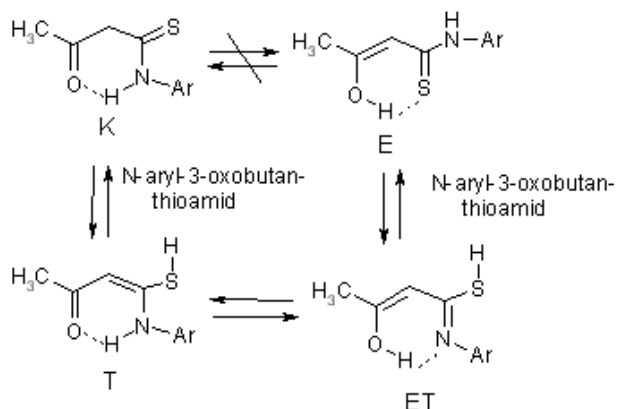
Так как равновесие между кетонными и енольными формами N-арил-3-оксобутантиоамидов даже в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ) устанавливается достаточно быстро (в течение нескольких часов) в отсутствие кислот или оснований [6, 7], то маловероятно, что механизм, предложенный в работе [9], может реализоваться при растворении N-арил-3-оксопропантиоамидов в неполярных растворителях.

С целью моделирования механизма кето-енольной таутомерии N-арил-3-оксобутантиоамидов нами было проведено квантово-химическое исследование прототропной изомеризации указанных выше тиоамидов.

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического функционала B3LYP с двухрасщепленным базисным набором 6-31G(d) или трехрасщепленными базисными наборами 6-311G(d,p) и cc-pVTZ [10]. Расчеты проводились в рамках квантово-химического программного комплекса Gaussian 98 (версия A11.2) [11]. В отдельных случаях выполнялись расчеты с учетом корреляционной энергии в рамках формализма теории возмущений Меллера–Плессета второго MP2(fc)/6-31G(d) и четвертого MP4(SDTQ)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) порядков. Выполнялась полная или частичная оптимизация геометрических параметров соединений. При частичной оптимизации фиксировалось одно из межатомных расстояний в исследуемой системе. Использовались стандартные параметры точности расчета интегралов и проведения процедуры самосогласованного поля, а также определения производных энергии по координатам. Для поиска точки переходного состояния применялся градиентный алгоритм Берни. Расчеты с учетом влияния растворителя (ацетон,  $\text{CCl}_4$ ) проведены без оптимизации геометрии с использованием модели поляризованного континуума перекрывающихся сфер (PCM) [12]. В некоторых случаях, о которых будет сказано ниже, проводилась также и полная оптимизация геометрии рассматриваемых структур в ацетоне и  $\text{CCl}_4$ .

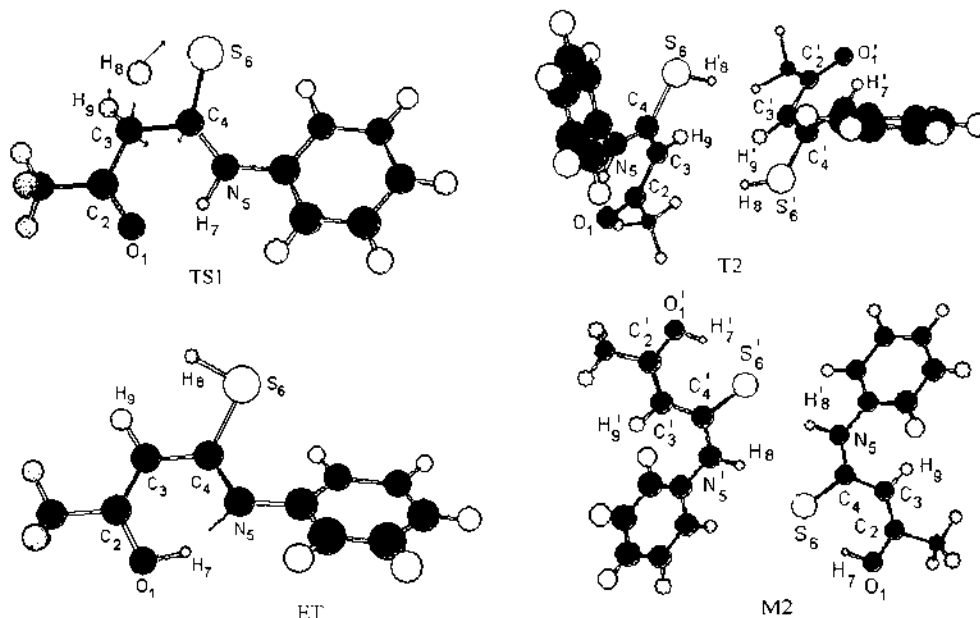
В работе [8] нами было показано, что для

N-арил-3-оксобутантиоамидов наиболее выгодной является кето-форма (K), стабилизированная внутримолекулярной водородной связью. Из экспериментальных результатов [6, 7] и квантово-химических расчетов [8] следует, что в большинстве случаев близкой по энергии к кето-форме оказывается енольная форма (E), что обуславливает возможность одновременного сосуществования в растворе двух таутомерных форм N-арил-3-оксобутантиоамидов:



В настоящей работе мы смоделировали наиболее вероятный механизм таутомеризации и количественно оценили энергетические барьеры, разделяющие эти две формы. Величина барьера рассчитывалась путем локализации переходного состояния при превращении одной структуры в

другую. Для внутримолекулярного процесса возможны, по крайней мере, два типа переходных состояний TS1 и TS2 (рисунок, табл. 1). Структура TS2 отличается от TS1 тем, что перенос протона в ней происходит на карбонильный кислород. В приближении B3LYP величина энергии активации ( $\Delta E^\ddagger$ ), в зависимости от используемого базисного набора, изменяется для процесса, протекающего через TS1, от 41.63 до 49.26 ккал/моль, а для процесса, осуществляющегося через TS2 — от 58.27 до 61.92 ккал/моль. На рисунке стрелочками показана структура вектора переходного состояния TS1. Поскольку существует проблема отнесения локализованной точки TS к тому или иному каналу протекания реакции, то такая структура вектора однозначно свидетельствует о том, что локализованные структуры соответствуют исследуемым нами каналам реакции [13]. Сравнение геометрического строения и энергетических параметров переходных состояний TS1 и TS2 показывает, что для достижения конфигурации TS2 атомы исходной кето-формы (K) должны совершать гораздо большие перемещения в пространстве, чем в случае TS1. Это означает, что вероятность переноса протона через переходное состояние TS1 выше, чем через TS2 [13]. Однако величины  $\Delta E^\ddagger$  процесса, осуществляющегося через TS1 (табл. 2), являются слишком большими (>41 ккал/моль в вакууме, >43 ккал/моль в ацетоне и >43 ккал/моль в  $CCl_4$ ), что плохо согласуется с экспе-



Структура переходного состояния TS1, комплекса двух таутомеров T2, енольной формы ET и димера енольной формы N-фенил-3-оксобутантиоамида M2.

Т а б л и ц а 1

Основные геометрические характеристики кетонной формы N-арил-3-оксобутантиоамидов K и переходных состояний TS1, TS2, полученные в приближении V3LYP/6-31G(d)

Параметр	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			Ar = n-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			Ar = n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
	K	TS1	TS2	K	TS1	TS2	K	TS1	TS2
R <sub>12</sub> , Å	1.2231	1.2244	1.2758	1.2233	1.2440	1.2727	1.2234	1.2449	1.2766
R <sub>17</sub> , Å	1.8876	1.8379	—	1.8567	1.8110	—	1.8899	1.8422	—
R <sub>23</sub> , Å	1.5300	1.4569	1.4905	1.5311	1.4594	1.4918	1.5293	1.4557	1.4900
R <sub>34</sub> , Å	1.5372	1.4584	1.4272	1.5354	1.4552	1.4271	1.5378	1.4595	1.4276
R <sub>45</sub> , Å	1.3497	1.3264	1.3624	1.3562	1.3322	1.3730	1.3474	1.3247	1.3593
R <sub>46</sub> , Å	1.6674	1.7390	1.7086	1.6624	1.7355	1.7006	1.6697	1.7401	1.7104
R <sub>57</sub> , Å	1.0227	1.0340	1.0140	1.0243	1.0364	1.0146	1.0225	1.0336	1.0140
R <sub>38</sub> , Å	1.0900	1.5381	1.5616	1.0904	1.5368	1.5572	1.0902	1.5397	1.5637
R <sub>39</sub> , Å	1.1018	1.0897	1.0927	1.1021	1.0897	1.0925	1.1018	1.0897	1.0931
R <sub>68</sub> <sup>*</sup> , Å	—	1.6571	1.2160	—	1.6583	1.2204	—	1.6562	1.2140
∠123, °	121.9	122.9	106.4	121.6	122.6	106.3	121.9	122.9	106.5
∠234, °	117.9	120.9	113.0	118.4	121.0	113.6	117.9	120.9	112.8
∠345, °	112.9	121.6	123.2	112.9	121.1	122.7	113.0	121.7	123.1
∠346, °	118.3	108.1	117.8	118.5	108.4	119.0	118.3	108.1	117.6

\* Для (TS2) дано R<sub>18</sub>.

риментальными данными о времени достижения равновесия в исследуемых системах [6, 7]. В связи с этим возникает ряд вопросов, требующих решения.

Первый вопрос связан с зависимостью величины  $\Delta E^\ddagger$  от размера базисного набора, который используется в расчете. Выяснилось, что в приближении V3LYP расширение базисного набора от 6-31G(d) до 6-311G(d, p) или cc-pVTZ мало влияет на величину барьера (табл. 2). Поэтому можно считать, что выбранный нами базис 6-31G(d) является вполне достаточным для оценки искомой величины.

Второй вопрос связан с влиянием на получаемые результаты формализма учета корреляционной энергии, которая играет большую роль вблизи точек переходного состояния. Для сравнения величины  $\Delta E^\ddagger$  рассчитывались в приближениях MP2(fc)/6-31G(d) и MP2(fc)/6-311G(d, p). Для базиса 6-31G(d) с учетом энергии нулевых колебаний (ZPVE) значения  $\Delta E^\ddagger$  составляют 47.38 и 62.39 ккал/моль, а для базиса 6-311G(d, p) равны 46.39 и 61.49 ккал/моль. В финальных точках K и TS1 энергия уточнялась на уровне учета корреляционной энергии для валентных электронов (fc) в приближении MP4(SDTQ)/6-31G(d) на геометрии переходных состояний, полученных в при-

ближении MP2(fc)/6-31G(d). В этом случае  $\Delta E^\ddagger$  получилась равной 52.07 ккал/моль. Таким образом, учет энергии корреляции в приближениях DFT, MP2(fc) или MP4(SDTQ) мало влияет на величину  $\Delta E^\ddagger$ .

Третий вопрос — выяснение влияния растворителя на величину  $\Delta E^\ddagger$ . Проведенные расчеты учета влияния среды (ацетон, тетрахлорметан) в рамках теории РСМ без оптимизации геометрии показывают малую зависимость величины барьера от выбранного растворителя. Наблюдается лишь увеличение искомой величины на несколько ккал/моль по сравнению с вакуумом. Оптимизация геометрии исследуемой системы в обоих растворителях принципиально не изменяет ситуации. Чтобы исключить возможные ошибки от использования РСМ-модели, нами были проведены расчеты по локализации состояния TS1 в супермолекулярном приближении с учетом четырех молекул CCl<sub>4</sub>. Сравнение величин полных энергий полностью оптимизированной структуры исходного тиамида и структуры TS1, сольватированных молекулами CCl<sub>4</sub>, дает величину  $\Delta E^\ddagger$ , равную 46.75 ккал/моль, что мало отличается от аналогичных величин при использовании РСМ модели.

Четвертый вопрос связан с возможностью реализации ситуации со специфической сольвата-

цией процесса переноса протона другой молекулой N-арил-3-оксобутантиоамида. Оценка величины  $\Delta E^\ddagger$  с учетом ZPVE показала ее малую чувствительность к сольватации N-арил-3-оксобутантиоамида. В вакууме эта величина равна 44.63 ккал/моль, а при сольватировании такой структуры  $\text{CCl}_4$  составляет 48.44 ккал/моль.

Таким образом, полученные оценки энергетических параметров внутримолекулярного переноса протона от метиленовой группы на тионную серу или карбонильный кислород N-арил-3-оксобутантиоамидов в вакууме и ацетоне показывают малую вероятность реализации такого процесса вследствие большой высоты барьера.

Принципиально иным является путь межмолекулярного переноса протона между двумя молекулами N-арил-3-оксобутантиоамидов. Вначале нами были локализованы структуры предреакционных межмолекулярных комплексов, которые могут быть стартовыми для указанных способов переноса протона. Энергетически наиболее выгодным оказался комплекс, в котором реализуется координирование протонов двух метиленовых и двух тионных групп, а самым низким по энергии оказалось переходное состояние TS3, которое соответствует переносу протонов от метиленовых к

тионным группам (табл. 2). Анализ геометрических параметров TS3 показывает, что в данном случае реализуется механизм одновременного двойного переноса протонов между соседними молекулами. В указанном переходном состоянии первый протон почти полностью перенесен на тионную серу, а второй находится примерно посередине между образующейся  $-\text{CH}=\text{}$  группой и серой. Направление вектора переходного состояния TS3 свидетельствует о том, что данное переходное состояние соответствует межмолекулярному переносу протонов между взаимодействующими молекулами. Поскольку в данном случае ситуация более сложная, чем для описанного выше внутримолекулярного переноса, то нами дополнительно была проведена полная оптимизация геометрии структур, которые получались изменением геометрии TS3 при движении по направлению вектора или против направления вектора переходного состояния. Для этого брались декартовы координаты точки TS3, которая была локализована программой Gaussian 98, и изменялись согласно направлению вектора, который получен из расчета вторых производных и решения колебательной задачи. При оптимизации структуры, полученной при движении против вектора переходного сос-

Т а б л и ц а 2

Зависимость высоты барьеров переноса протона\*, полученных в приближении B3LYP, от размера базисного набора и влияния среды для структур N-арил-3-оксобутантиоамидов

Ar	Базис	Среда	$\Delta E^\ddagger$ , ккал/моль					
			TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-31G(d)	Вакуум	41.89	52.87	27.59	-0.08	34.36	-0.70
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-31G(d)	Ацетон	47.15	61.32	33.50	2.80	37.00	-0.32
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-31G(d)	$\text{CCl}_4$	46.53	61.53	32.98	2.86	36.95	-0.18
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-311G(d,p)	Вакуум	39.68	55.58	—	0.14	33.41	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-311G(d,p)	Ацетон	45.29	58.99	—	2.38	36.57	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	6-311G(d,p)	$\text{CCl}_4$	44.44	59.10	—	2.50	36.21	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	cc-pVTZ	Вакуум	38.13	54.73	—	-0.02	33.95	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	cc-pVTZ	Ацетон	43.67	58.56	—	2.49	36.15	—
$\text{C}_6\text{H}_5$	cc-pVTZ	$\text{CCl}_4$	42.82	58.69	—	2.55	36.18	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Вакуум	43.34	57.75	30.07	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Ацетон	49.26	61.48	36.83	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	$\text{CCl}_4$	48.19	61.67	37.72	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Вакуум	41.63	57.72	26.94	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Ацетон	47.06	61.75	32.04	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	$\text{CCl}_4$	46.23	61.92	32.97	—	—	—

\* Для случая вакуума учитывались величины энергий нулевых колебаний.

тояния, получался исходный комплекс S1, тогда как движение за вектором приводило к продукту таутомеризации, двум ентиольным формам T, связанным в межмолекулярный комплекс T2. Энергия связывания (комплексобразования) с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора в этом случае равна всего 1.47 ккал/моль. Сравнение величин  $\Delta E^\ddagger$  для внутримолекулярного и двойного межмолекулярного переносов протона показало, что второй механизм является более выгодным:  $\Delta E^\ddagger$  TS1 и TS2 в приближении B3LYP/6-31G(d) составляет 41.63—61.92 ккал/моль, а  $\Delta E^\ddagger$  TS3 — 26.94—39.40 ккал/моль (табл. 2).

Важным является выяснение пути превращения ентиольной формы (T) в енольную (E). Мы полагаем, что такое превращение протекает через образование енолтиольной формы (ET), которая получается посредством внутримолекулярного переноса протона от NH к карбонильной группе ентиольной формы T (см. схему). Только протонирование тионной серы открывает канал реакции для переноса протона с NH на карбонильную группу, протекающего через переходное состояние TS4. Величины  $\Delta E^\ddagger$  (табл. 2) свидетельствуют о большой вероятности протекания такого процесса. Превращение формы ET в енольную форму может осуществляться как внутримолекулярный процесс — путем переноса протона от тиольной группы на тиоамидный азот через TS5, однако в этом случае величины  $\Delta E^\ddagger$  являются очень большими (см. табл. 2), что позволяет говорить о невозможности реализации этого механизма переноса протона.

Вероятно, переход от ET к енольным формам протекает через предреакционный комплекс DET, в котором происходит двойной межмолекулярный перенос протонов. Геометрические параметры димера DET, переходного состояния межмолекулярного переноса протона TS6 и продукта реакции M2 (двух енольных форм E, связанных между собой в комплексе) даны в табл. 2, 3 и на рисунке. Рассчитанная величина  $\Delta E^\ddagger$  без учета ZPVE равна всего 0.04 ккал/моль. Учет величины ZPVE приводит к отрицательному значению  $\Delta E^\ddagger$ , равному -0.70 ккал/моль, что означает безбарьерный переход от ET к E-формам в вакууме. К полному отсутствию барьера приводят и расчеты в ацетоне и  $\text{CCl}_4$  (см. табл. 2). Это позволяет утверждать, что енольные формы, по всей видимости, образуются из енолтиольных форм благодаря именно такому типу переноса протона.

Таким образом, результаты настоящего исследования, полученные в рамках теории переходного состояния, позволяют сделать несколько вы-

Т а б л и ц а 3

Значения межатомных расстояний (Å) для структур S1, TS3\*, DET и TS6\*\* N-фенил-3-оксобутантиоамида, полученных в приближении B3LYP/6-31G(d)

Связь	Структура		Связь	Структура	
	S1	TS3		DET	TS6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.1042	2.1647	H <sub>8</sub> N' <sub>5</sub>	1.7769	1.6612
H <sub>8</sub> S' <sub>6</sub>	2.7919	1.3822	H <sub>8</sub> S <sub>6</sub>	1.4072	1.4388
C <sub>3</sub> S' <sub>6</sub>	3.8576	3.5211	N' <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	3.1832	3.0992
C <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	1.6806	1.7569	C <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	1.7977	1.7917
C' <sub>4</sub> S' <sub>6</sub>	1.6805	1.7547	C' <sub>4</sub> S' <sub>6</sub>	1.7977	1.7917
C' <sub>3</sub> H' <sub>8</sub>	1.1046	1.3616	H' <sub>8</sub> N <sub>5</sub>	1.7782	1.6612
H' <sub>8</sub> S <sub>6</sub>	2.8016	1.7156	H' <sub>8</sub> S' <sub>6</sub>	1.4070	1.4388
C' <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	3.8607	3.0750	N <sub>5</sub> S' <sub>6</sub>	3.1842	3.0992
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.5295	1.4166	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1.4533	1.4518
C' <sub>3</sub> C' <sub>4</sub>	1.5293	1.4460	C' <sub>3</sub> C' <sub>4</sub>	1.4533	1.4518

\* В структурах S1 и TS3 обозначение и нумерация атомов соответствуют T2; \*\* в DET и TS6 — M2.

водов: таутомерное равновесие, которое существует в растворах N-арил-3-оксобутантиоамидов, вероятно, происходит за счет трехстадийного процесса, в котором реализуется двойной межмолекулярный перенос протонов; внутримолекулярный перенос протонов для данного класса соединений маловероятен вследствие больших величин энергий активации; растворители (тетрахлорметан и ацетон) незначительно увеличивают барьер переноса протонов по сравнению с вакуумом.

РЕЗЮМЕ. Квантово-хімічними методами DFT, MP2(fc) і MP4(SDTQ) з урахуванням кореляційної енергії досліджено механізм переносу протона при кето-енольній таутомерії N-арил-3-оксобутантиоамідів. Показано, що енергетично найбільш вигідним є тристадійний процес, в якому реалізується міжмолекулярний перенос протонів між двома молекулами N-арил-3-оксобутантиоамідів.

SUMMARY. The mechanism of proton transfer in keto-enol thautomerism of N-aryl-3-oxobutanthioamides was studied by DFT, MP2(fc) and MP4(SDTQ) methods of quantum chemical calculations. It was established that three-stage process involving intermolecular proton transfer between two molecules of N-aryl-3-oxobutanthioamides is the mostly probably.

1. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2005. -41.

- С. 292—296.
2. Брицун В.Н., Базавова И.М., Боднар В.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -**1**. -С. 120—126.
  3. Ishinaki M., Osaka S., Takenata S. // Pat. Jpn. 06179646 (1994); Chem. Abstr. -1994. -**122**. -105446a.
  4. Pal T., Das J. // J. Ind. Chem. Soc. -1979. -**56**, № 4. -Р. 408, 409.
  5. Pal T., Das J. // Talanta. -1983. -**30**, № 7. -Р. 519—523; -С. А. -1983. -**99**. -205147u.
  6. Close G., Ludwig E., Uhlemann E. // Org. Magn. Resonans. -1977. -**10**. -Р. 151—156.
  7. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 111—116.
  8. Ильченко Н.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 272—277.
  9. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. -М.: Химия, 1990. -С. 238, 239.
  10. Woon D.E., Dunning Jr.T.H. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -Р. 1358—1364.
  11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Rev. A.11.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
  12. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. -1981. -**55**. -Р. 117—129.
  13. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. -Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Институт органической химии НАН Украины, Киев  
Институт клеточной биологии и генетической инженерии  
НАН Украины, Киев

Поступила 11.09.2006

УДК 547.562.4

Д.А. Писаненко, В.Г. Крючкова

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(3-ХЛОР- И 3-ФТОР-4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-МЕТИЛ-2-БУТЕНОВ

Реакцией изопрена с *o*-хлор- и *o*-фторанизолами в присутствии безводной  $H_3PO_4$  в  $CCl_4$  синтезированы 1-(3-хлор- и 3-фтор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутены с выходами 66 и 72 %. Гидрированием над Ni-Ренея они превращены в соответствующие 1-арил-3-метилбутаны, деметилированием которых в ледяной уксусной кислоте получены 4-(3-метилбутил)замещенные *o*-хлор и *o*-фторфенолы. Взаимодействием последних с хлоруксусной кислотой синтезированы 2-хлор- и 2-фтор-4-(3-метилбутил)феноксиксусные кислоты.

Известно [1], что 1-арил-3-метил-2-бутены как изопренилированные фенолы и их эфиры являются важнейшими биологически активными соединениями. Для их синтеза используют прямое изопренилирование фенолов изопреном как с помощью кремнийорганических интермедиатов [2], так и в присутствии промоторов — комплексов Pt(2+) и Pd(2+) [3]. Изопренилирование эфиров фенолов изопреном удается осуществить как  $S_E$ -реакцию в ароматическом ядре в присутствии фосфорной кислоты [4]. Следует отметить, что повышению позиционной селективности в этой реакции должно способствовать введение галоидных заместителей в *o*-положение алкилфениловых эфиров [5].

В настоящей работе приведены результаты реакции изопрена (I) с *o*-хлор- и *o*-фторанизолами в растворителе  $CCl_4$  в присутствии безводной  $H_3PO_4$ . При варьировании мольных отношений аренов, диена и катализатора (3—10:1:0.2—0.6), температуры (20—40 °С) и времени реакции (1—3 ч)

установлено, что при мольном соотношении 10:1:0.6, температуре 30 °С и продолжительности реакции 2.5 ч достигается максимальный выход продуктов реакции, который составляет в реакции с *o*-хлоранизолом 73 %, с *o*-фторанизолом — 79.9 %. ГЖХ-анализ продуктов реакции диена (I) как с *o*-хлоранизолом, так и с *o*-фторанизолом показал наличие смеси двух соединений в соотношении 5:95. Однократной перегонкой этой смеси препаративно выделены хроматографически чистые 1-арил-3-метил-2-бутены (II—III) с выходом соответственно 66 и 72 %, строение их подтверждено спектральными данными.

В ИК-спектре присутствует поглощение при 833 и 840  $cm^{-1}$ , характерное для трехзамещенной двойной связи, а ПМР-спектр содержит дублет двух протонов  $CH_2$ -группы при 3.16 м.д. и триплет олефинового протона при 5.5—5.8 м.д. Присутствие второго компонента — 3-метил-3-арил-1-бутенов (IV—V) в смеси продуктов реакции подтверждается поглощением при 890  $cm^{-1}$  в ее ИК-