

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №1, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.1 +547.26+547.37 +547.42

**ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ДИХЛОРКАРБЕНИРОВАНИЯ СПИРТОВ КАК
ФУНКЦИЯ ИОННОГО ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и К. А. ПЕТРОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 20 V 2005

Выявлена закономерность в хемоселективности реакции спиртов с дихлоркарбеном, генерированным под влиянием едкого натрия в присутствии и в отсутствие аммониевой соли. Получены доказательства, согласно которым, направление превращения находится в прямой зависимости от ионного характера связей реагента (дихлоркарбена) и субстрата, атомы которых контактируют между собой в переходных состояниях.

Табл. 1, библиограф. ссылок 23.

Орто-алкилформиаты – реагенты, широко применяющиеся в органическом синтезе [1,2]. Существует множество методов их синтеза. Как правило, они получают взаимодействием цианистого водорода, спирта и хлористого водорода или реакцией хлороформа с алкоголями спиртов. Хотя первый из этих методов обеспечивает высокие выходы орто-эфиров (до 95%), но из-за токсичности цианистого водорода он не находит применения в лабораторной практике. Поэтому более практичным считается путь, основанный на использовании хлороформа [1]. Главный его недостаток – низкие выходы, колеблющиеся в пределах 30%. Проблему повышения выхода продуктов реакции не удалось решить также методом межфазного катализа [3-5]. Так, Макоша и сотр. [6] описали получение орто-этилформиата и орто-трифторэтилформиата с выходами соответственно 36 и 33% и невозможность осуществления аналогичной реакции с другими низкомолекулярными спиртами (метанол, пропанол, изопропанол и т.д.). Следовательно, межфазно-каталитический метод получения орто-алкилформиатов из хлороформа и спиртов, частично решив одну проблему (замена менее доступного натрия на более доступный едкий натр), породил новую.

Возможной причиной неудачи могло быть то, что в сходных условиях (даже при низкой температуре) межфазный катализатор способствует замене

гидроксильной группы спиртов на хлор и образованию хлоралканов с высокими выходами [7]. Однако, оказывается, такое объяснение в данном случае не совсем корректно, поскольку реакция замены гидроксила на хлор характерна только для спиртов, в молекулах которых имеется семь и более атомов углерода.

Проблема многоликости поведения спиртов с дихлоркарбеном привлекла наше внимание потому, что она напоминала задачи [8-18], решение которых стало возможным на основе новой ионно-парной версии механизмов органических реакций [8-13]. Это чисто электронная версия оценки взаимовлияния атомов и реакционной способности, в которой учитываются два действующих в противоположных направлениях фактора. Один из них – стремление реагента (инициатора реакции) к растяжению и разрыву связи в субстрате, а другой – противодействие, оказываемое самим субстратом процессу разрушения и образования новой химической связи.

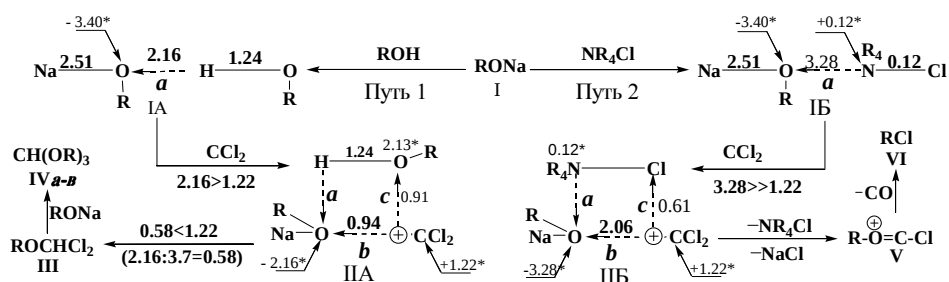
В соответствии с этой версией реакция происходит лишь при условии, что сила сродства реагента превосходит силу противодействия субстрата. Иначе реакция останавливается на стадии зарождения донорно-акцепторного комплекса, находящегося в равновесии с исходными реагентами. Другая особенность версии заключается в том, что в ней как регио-, так и стереохимия молекулы обуславливается степенью растяжения связи C-нуклеофуг субстрата, а не степенью или формой сольватации зарождающихся частиц. Но с практической точки зрения принципиально важно то, что в качестве меры конкурирующих сил реагента и субстрата (зарядов атомов) используются электроотрицательности атомов [11-13].

Мы надеялись, что на основе этих представлений удастся выяснить также причину двойственного поведения дихлоркарбена в реакции со спиртами, а следовательно, и попытаться осуществить контроль за направлением и выходами продуктов реакции в целом.

Ключом для решения проблемы стало наше наблюдение о том, что лучшие выходы орто-эфиров получаются не при применении водных растворов едкого натра, а гранул основания в соответствующем спирте, и не в присутствии, а в отсутствие катализаторов межфазного переноса, хотя и при более высокой температуре (табл.).

Например, при проведении взаимодействия смеси этанола, бутанола или гексанола с едким натром в температурном интервале 40-45°C орто-формиаты образуются с выходами 40,3; 48,7 и 38%, соответственно (опыты 4,6,8). В аналогичных условиях, но в присутствии аммониевых солей выходы этих орто-эфиров в лучшем случае колеблются в пределах 30-33% (см. например, опыт 5). И это при том, что в классических условиях межфазного катализа из первых членов алканолов (кроме этанола) получить орто эфиры вообще не удается [6].

Таким образом, применение межфазного катализатора приводит не просто к ускорению реакции, но и к изменению ее направления. Поэтому предстояло выяснить причину и условия, при которых применение межфазного катализатора приводит к изменению направления превращения.



где R=Et, (IVa), Bu (IVб), гексил (IVв).

Ионные характеры связей, оцененные по разнице электроотрицательности атомов связей [19]: O-Na (2,51=3,44-0,93); O-C (0,89=3,44-2,55); O-H (1,24=3,44-2,20); Cl-N (0,12=3,16-3,04). Ионные характеры временных связей a, b и c определены (оценены) по разности ионных характеров связей, атомы которых принимают участие в данном взаимодействии: O...H в IB (a=3,44-0,12=3,28); O...C в IIa (b=2,16-1,22=0,94); O...C в IIb (b=3,28-1,22=2,06); 11:30=3,7, где 116 и 30 пм – ионные радиусы натрия и углерода; 2,16:3,7=0,58. * Суммарная электрофильность или электронодонорность атома.

Схема 1

Нам удалось внести некоторую ясность в эту проблему. Сделали это путем учета одного из принципов указанной выше ионно-парной версии. Это положение о том, что между величиной заряда (см. ниже) индукторного атома реагента и степенью гетеролиза связи C-нуклеофуг субстрата имеется прямая связь. Более конкретно, параллельно с ростом величины заряда реагента происходит рост продукта реакции, предшественником которого могла быть ионная пара, зарождающаяся в результате большего, а не меньшего растяжения связи C-нуклеофуг субстрата, и наоборот. Приложение этой концепции к взаимодействию алколюатов спиртов I с дихлоркарбеном в присутствии и в отсутствие аммониевой соли продемонстрировано на схеме 1. Из схемы следует, что для оценки этого влияния учитывается, что алкоксиды I (т.е. молекулы-субстраты будущей реакции) с реагентом (дихлоркарбеном) взаимодействуют не как таковые, а лишь после образования донорно-акцепторных комплексов IA и IB с присутствующими в реакционной среде растворителями (алканами) и катализаторами (аммониевой солью). Затем оценивается изменение (снижение) электронодонорной силы контактов (взаимодействий b) субстратного атома кислорода в аддуктах IA и IB по описанной ранее схеме [11-13]. Выбор компонентов комплексов IA и IB проводили с учетом данных [10-13], согласно которым, поиск реакционных центров осуществляется не по случайному признаку (хотя и полностью исключить это обстоятельство невозможно), а только самим реагентом и по принципу максимального погашения заряженных центров реагента и субстрата.

По этой причине центром первоначальной атаки реагента всегда становится атом связи субстрата, который имеет наибольший ионный характер, а следовательно, и наибольшую электронную плотность. Лишь после того, как при таком контакте обнаруживается, что сила сродства реагента недостаточно велика для замены заместителя субстрата новым, возникает необходимость поиска другого пути погашения этого заряда (сродства) реагента. В таких случаях новый выбор падает на другой электронодонорный центр (той же или другой молекулы),

наделенный меньшим противодействием реакции. Очевидно, что этот процесс сопоставления противоборствующих сил реагента и субстрата продолжается до тех пор, пока не обнаружится вариант превосходства сил реагента и не произойдет образование устойчивого продукта реакции.

Оценку величин взаимодействующих сил (зарядов атомов) реагента и субстрата проводили путем алгебраического сложения величин зарядов атомов реагента и субстрата, контактирующих между собой в переходных состояниях. Величину этих зарядов оценили в единицах ионного характера химической связи (е.и.х.с.), как это было сделано ранее [11-13]. Но можно достичь тех же результатов, учитывая только ионные характеры связей реагента и субстрата, из-за различия полярностей которых происходят эти межмолекулярные контакты атомов. В данном случае это ионные характеры связи О-Н (1.24) алканолола и связи N-Cl (0,12) аммониевого азота.

Такой метод оценки влияния протона алканолола и аммониевого азота показывает, что в аддукте IА снижение электронодонорности алкоксидного кислорода происходит в существенно большей степени, чем в аддукте IБ аммониевого азота (2,16 и 3,28 е.и.х.с. против исходного значения 3,40 е.и.х.с.). Следовательно, еще до контакта с дихлоркарбеном алкоксидные атомы кислорода комплексов IА и IБ имеют отличающиеся друг от друга электронодонорные свойства (2,16 и 3,28 е.и.х.с.), что и (по всей вероятности) отражается на дальнейшей судьбе комплекса. Мотивируется это тем, что в аддуктах дихлоркарбена IIА и IIБ сохраняется то же различие противодействующих сил, которое возникает в исходных аддуктах ($3,28 - 2,16 = 1,12$ и $2,06 - 0,94 = 1,12$ е.и.х.с.). Оказывается в этом различии характеристик комплексов (IIА) и (IIБ) имеется информация, из которой можно понять (с учетом данных [10-13]) причину образования орто-эфиров IV именно из аддуктов IIА и хлоралканов VI – из IIБ, а не наоборот.

В этом можно убедиться, если допустить, что с зарождением аддуктов IIА и IIБ начинается конкуренция сил электрофильных центров реагента и субстрата за электроны алкоксидных атомов кислорода, т.е. атомов, наделенных наибольшей электронодонорной силой (2,16 и 3,28 е.и.х.с. против первоначального их значения 3,40 е.и.х.с.). Проясним следствие этого противоборства сил сначала на примере аддукта IIА. Очевидно, что в таком аддукте в конкуренции принимают участие, с одной стороны, протон алканолола ROH (взаимодействие а) и углерод дихлоркарбена (взаимодействие б), а с другой – углерод алкильной группы и атом натрия субстрата. Казалось, из-за того, что электронодонорность алкоксидного кислорода (2,16 е.и.х.с.) не может быть преодолена реагентом, электрофильная сила которого достигает всего 1,22 е.и.х.с., такое взаимодействие не должно привести к реакции. Между тем реакция происходит и приводит к образованию дихлоридов III, а затем и орто-эфиров IV.

Как это могло произойти? Обоснованный ответ удастся найти, если учитывать не только величины зарядов конкурирующих атомов-электрофилов, но и расстояния, с которых это влияние достигает внешней электронной оболочки атома-донора электронов. Поэтому легко показать, что влияние атома натрия на

кислород по сравнению с влиянием углерода дихлоркарбена уменьшается на величину, равную (по крайней мере) соотношению ионных радиусов конкурирующих атомов (116 и 30 пм, т.е. на величину $116:30=3,7$ [19]). Следовательно, из-за неравенства $2,16:3,7=0,58 < 1,22$ атому углерода дихлоркарбена под силу преодоление не только противодействия натрия, но и создание значительного задела для закрепления вновь зарождающейся связи $O-CCl_2$. Однако может показаться, что в этой конкуренции электронных сил еще более важную роль в состоянии сыграть гидроксильный водород, хотя и сила его контакта с тем же алкоксидным кислородом заметно меньше ($2,16:0,94=2,3$). Но то обстоятельство, что сила первичной атаки достаточно велика для перекрывания противодействующей силы субстрата (1,22 против 0,58), приводит к реализации именно варианта получения дихлорида III с участием алколят-иона (взаимодействие б), а не спирта (взаимодействие с).

Относительно низкий выход эфиров IV также можно было предсказать, поскольку дихлориды III даже в идеализированных условиях (взаимодействие с самими алколятами натрия) дают продукты замещения с выходами не более 36-58% [20]. Причина – легкая фрагментация катионоидных ионных пар дихлоридов III [21].

Аналогичная ситуация возникает в “аммониевом комплексе” ПБ, но с некоторыми особенностями. Во-первых, в этом комплексе электронодонорная сила алкоксидного кислорода еще более существенно отличается от электрофильной силы реагента (3,28 против 1,22 е.и.х.с.), чем в предыдущем. Во-вторых, в отличие от гидроксильного протона алканолов аддукта ПА, аммониевый азот аддукта ПБ не в состоянии конкурировать ни по величине исходного заряда (он всего 0,12 е.и.х.с.), ни по величине ионного радиуса (он больше, чем у углерода [19]). Поэтому предполагается, что с ростом взаимовлияния атомов временной связи $O...CCl_2$ сначала происходит отторжение молекулы аммониевой соли, а затем и хлористого натрия с зарождением иона V, фрагментация которого приводит к образованию хлоралкана VI (т.е. осуществляется превращение $ПБ \rightarrow V \rightarrow VI$) [7].

Оказывается, указанная выше зависимость хемоселективности дихлоркарбена от старшинства донорных свойств субстрата сохраняется также при обычном дихлоркарбенировании аллиловых спиртов. Иными словами, несмотря на наличие у этих молекул более электронодонорных центров (алкоксидный и алканольный атомы кислорода), в предполагаемой конкуренции превалирующей становится (до 90% и более) именно реакция π -электронов двойной связи $C=C$, а не p -электронов алкоксидного или гидроксильного кислорода этих соединений [22]. В дополнение к этому нами показано, что хемоселективность дихлоркарбена не меняется при создании условий межмолекулярной конкуренции между π -электронами двойной связи $C=C$ и гидроксильного кислорода. Например, при взаимодействии эквимольных количеств бутанола и 4-метил-3,6-дигидро(2H)-пирана VII или 4-метилтетрагидропирана VIII, доля циклопропановых аддуктов IX и X достигает 83-100%, а орто-эфира IV – не более 17% (схема 2 и табл., опыты 10,12-14,16,17).

Картина селективности сохраняется также при проведении реакции в отсутствие аммониевой соли (опыты 9,15). Но наряду с этим обращает на себя внимание и тот факт (опыты 13,14), что при понижении температуры реакционной среды (до 20-25°C) происходит рост доли орто-эфира (65:35 и 54:46 против, например, 83:17 при 40-45°C). Этот эффект особенно сильно сказывается при увеличении количества спирта (опыт 14). Видимо, обусловлено это тем, что при низкой температуре превращение промежуточно образующегося дихлоркарбена в орто-эфир происходит в большей степени, чем при высокой, когда зарождающиеся из этих дихлоридов катионоидные частицы обнаруживают большую склонность к фрагментации.

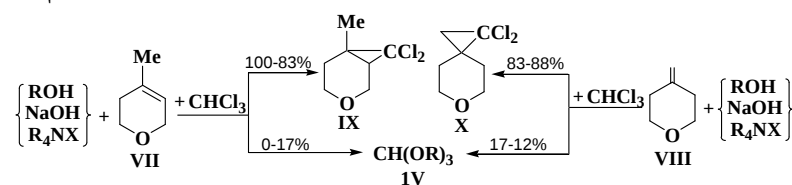


Схема 2

Это также признак того, что дихлоркарбену переходного комплекса IIa с трудом удается преодолеть противодействие заместителей не только алкоксидного и алканольного кислорода (взаимодействия а и с), но и двойной связи МДГП или МТГП. Очевидно, что для осуществления такой реакции возникает необходимость либо снижения электронодонорной силы субстрата (а следовательно, и силы его противодействия), либо повышения электрофильности реагента (например, повышением температуры). Такое доказательство мы обнаружили, проводя реакцию метанола в присутствии и в отсутствие диэтилового эфира. Выяснилось, что хотя при температуре 31-32°C наблюдается расход хлороформа (выделение хлористого натрия и улавливание дихлоркарбена МДГП), но образования орто-метилового эфира не происходит. Повышение же температуры до 38-45°C приводит к образованию орто-метилового эфира, хотя и с довольно низкими выходами (10-15%). Такая же картина повторяется в реакции с бутанолом. Например, при 20-25°C выход орто-бутилового эфира составляет всего 9,4% (опыт 7), а при 40-45°C – до 48,7% (опыт 6).

Из всего изложенного следует, что хемоселективность дихлоркарбенирования действительно находится в предсказуемой зависимости от ионных характеристик связей реагента и субстрата, атомы которых соприкасаются между собой в переходных состояниях и ведут к образованию продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Орто-алкилформиат IV. К реакционной смеси, состоящей из 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,3 моля спирта, 25 мл четыреххлористого углерода, по каплям добавляли 18 г (0,15 моля) хлороформа с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды поддерживалась при 20-25°C (или 40-45°C). При этой температуре реакционную массу перемешивали еще 3 ч, охлаждали до комнатной

температуры, добавляли воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали четыреххлористым углеродом (3x25 мл) и добавляли к органическому. Отгоняли растворитель и непрореагировавший спирт и перегонкой выделяли орто-формиат. В реакциях метанола в качестве растворителя использовали диэтиловый эфир (табл.), а эфирные экстракты разгоняли с дефлегматором (высота 35 см), снабженным насадкой принудительного охлаждения флегмы “пальчиковым” холодильником. Выходы орто-эфиров и другие подробности эксперимента приведены в таблице. Синтезированные соединения идентичны с известными образцами [1].

Реакцию спиртов в присутствии аммониевых солей (3-5% от веса спирта) проводили аналогично. В этих условиях выходы орто-эфиров колеблются в пределах 30-32%.

Таблица

Зависимость выходов орто-бутилового эфира и аддуктов IX и X, наблюдающаяся при взаимодействии 0,15 моля хлороформа с 0,4 молями едкого натра в присутствии и в отсутствие аммониевой соли

Спирт, моли	VII (VIII), моли	Катализатор	Тем- пера- тура, °C	CCl ₄ (Et ₂ O) мл	Выход, %		Соотно- шение IX: IV (X:IV)
					дихло- рид IX* ¹ (X)* ²	орто- эфир IV	
1. MeOH (0,3)	—	—	31-32	(30)	—	0,0	—
2. MeOH (0,3)	—	—	37-38	(20)	—	10-15	—
3. MeOH (0,8)	—	—	40-45	—	—	13	—
4. EtOH (0,3) 3	— ³	— ³	40-45 ³	25 ³	— ³	40,3 ³	— ³
5. BuOH (0,1)	—	PhCH ₂ NEt ₃ Cl	40-45	25	—	~32	—
6. BuOH (0,3)	—	—	40-45	25	—	48,7	—
7. BuOH (0,3)	—	—	20-25	25	—	9,4	—
8. C ₆ H ₁₃ OH(0,1)	—	—	40-45	25	—	38	—
9. BuOH (0,1)	0,1	—	40-45	25	36	8,7	80:20
10. BuOH (0,1)	0,1	PhCH ₂ NEt ₃ C	40-45	25	76	15,5	83:17
11. —	0,1	l	40-45	25	57,6 [23]	—	—
12. BuOH (0,1)	0,1	PhCH ₂ NEt ₃ C	40-45	25	78,5	9,6	89:11
13. BuOH (0,1)	0,1	l	20-25	25	54	30	65: 35
14. BuOH (0,3)	0,1	Катамин-АБ	20-25	25	29,3	24,6	54:46
15. BuOH (0,1)	(0,1)	PhCH ₂ NEt ₃ C	40-45	25	(29,8)	(3,9)	(88:12)
16. BuOH (0,1)	(0,1)	l	40-45	25	(77,3)	(14,4)	(84:16)
17. BuOH (0,1)	(0,1)	PhCH ₂ NEt ₃ C	40-45	25	(82,8)	(16,6)	(83:17)
		l					
		PhCH ₂ NEt ₃ C					
		l					
		Катамин-АБ					

*¹ – Т. кип. 60-61°C/1 мм, n_D²⁰ 1,5013, d₄²⁰ 1,2674 [23]; *² – Т. кип. 90-91°C/11 мм, т. пл. 27°C [23]. *³ – 92%.

4-Метил-3,4-(дихлорметилен)тетрагидропиран IX и орто-бутиловый эфир IV6. К смеси 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,1 моля бутанола, 0,1 моля 4-метил-3,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) и 25 мл четыреххлористого углерода при 45-50°C (или 20-25°C) при перемешивании по каплям добавляли 0,15 моля хлороформа (в присутствии аммониевой соли (5% от веса МДГП) реакция экзотермична). После окончания прибавления хлороформа при этой температуре перемешивание продолжали еще 3 ч. Затем реакционную массу обрабатывали, как описано выше. После удаления растворителя и непрореагировавших реагентов перегонкой выделяли 4-метил-3,4-(дихлорметилен)тетрагидропиран и орто-бутиловый эфир (табл.).

4,4-Дихлорэтилеттетрагидропиран X и орто-бутиловый эфир получены аналогично предыдущему эксперименту (табл.).

**ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԴԻՔԼՈՐԿԱՐԲԵՆԱՑՄԱՆ ՔԵՄՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՈՐՊԵՍ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՀԵՏԵՎԱՆՔ**

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Բացահայտվել է այն շարժիչ ուժերի բնույթը, որոնց ազդեցության տակ քլորոֆորմից սերվող դիքլորկարբենը սպիրտների հետ ռեակցելիս գոյացնում է օրթո-էթերներ, իսկ ռեակցիան չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ տանելիս՝ քլորալկաններ: Ըստ այդ մեկնաբանության ռեակցիայի ուղղության շեղման պատճառը սուբստրատի (ալկոհոլատ-իոնի) դոնորային հատկությունների այն տարբերությունն է, որն առաջանում է, երբ ալկոհոլատային թթվածինը հանդիպում է սպիրտի պրոտոնի կամ ամոնիումային ազոտի հետ: Նրա էլեկտրոդոնորությունը առաջին դեպքում մարում է շատ ավելի, քան երկրորդ դեպքում: Առաջին դեպքում դիքլորկարբենը հանդիպում է ավելի մեծ հակազդեցության, քան երկրորդ: Դրա շնորհիվ էլ սպիրտային լուծույթներում գոյանում են օրթո-էթերներ, իսկ ամոնիումային աղերի ներկայությամբ՝ քլորալկաններ: Երկու դեպքերում էլ դիքլորկարբենը հաղթահարում է ռեակցիայի այն ուղղությունները, որոնցում նրա էլեկտրոֆիլ ուժը գերազանցում է սուբստրատի ռեակցիային հակազդող ուժին: Նույնպիսի տրամաբանական մեկնաբանություն է ստանում նաև այն փաստը, որ թույլ էլեկտրոֆիլ դիքլորկարբենը ռեակցիայի մեջ մտնելով մոլեկուլների մի խառնուրդի հետ, որում առկա են ալկոհոլատ-իոն, սպիրտ, կրկնակի կապավոր միացություն և այլն, ռեզիո- և քեմոսեֆեկտիվորեն առաջացնում է հատկապես դիքլորցիկլոպրոպանի ածանցյալներ:

**ALCOHOLS DICHLOROCARBENEATION CHEMOSELECTIVITY
AS A FUNCTION OF THE CHEMICAL BOND PARTIAL IONIC CHARACTER**

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN and K. A. PETROSYAN

It is known, that dichlorocarbene reacts with basic alcoholic solutions leading to the formation of ortho-ethers or chloroalkanes depending on the tertiary ammonium salt presence or absence. Taking into consideration the recent progress in the organic reactions driving force characterization the relation was ruled out, according to which the reaction direction (the chemoselectivity) depends on the electron donating behavior of substrate. This relation was revealed as far as it becomes possible to show, that the sizes of the "residual" affinity forces of reagent and substrate atoms can be predicted and estimated, if as a criterion of reactivity to use the chemical bonds ionic characters, atoms of which are involved in the intermolecular interactions. In other words the actual chemical affinity of atoms, incorporated into molecules are considered equal to charge values, estimated in the units of partial ionic characters of the bonds (u.i.c.), the atoms of which participate in the given interaction. For example, in this particular case it becomes possible to estimate the electron-donating force alteration (reduction) if sodium alcoholate (substrate) is coordinated with alcohol molecule or tertiary ammonium salts.

Therefore one can see, that the mentioned partial reduction of the electron donating properties of substrate oxygen in the first case (transition state IA) occurs in much more higher level (by 1.24 u.i.c., from -3.40 up to -2.16 u.i.c.), than in the later one (only by 0.12 u.i.c., from -3.40 up to 3.28 u.i.c.). On this reason the reagent reaction selectivity (chemoselectivity) is observed, which may be formulated as follows: the reagent attack initially is directed to electron donor center of substrate, which has higher electron density;

the reagent re-orientation to electron donating center of less electron density occurs if only the reagent affinity has less value, than for the substrate bond breaking is necessary. On this reason in the reaction mixture consisting of IA and IB type adducts, the reagent attack is directed namely to oxygen atom of adduct IB, rather than IA, leading to the formation of the chloroalkanes VI. Subsequently if in the reaction mixture the quarternary ammonium salt is absent, dichlorocarbene reacts via transition state IIA, and predominantly the ortho-ethers are produced. In all probability the fastening of the O...CCl₂ interaction in the transition state IIA occurs in less extent due to fewer interaction force value (of 0.94 u.i.c.), than in the transition state IIB, when the same indication value is 2.06 u.i.c. and facilitates the fragmentation and formation of the chlorides VI.

Similarly may be explained the behavior (chemo- and regioselectivity) of electrophiles in the reaction mixture consisting of alcohols, alcoholates and the double bond containing compounds. On this reason in the interaction of poor electrophile (dichlorocarbene) with hydroxyalkenes leads predominantly to the dichlorocyclopropane generation, rather than the ortho-ethers or chloroalkanes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Межерецкий В.В., Олехнович Е.П., Лукьянов С.М., Дорофеенко Г.Н.* Орто-эфиры в органическом синтезе. Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1976, с. 13.
- [2] *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза, т. III, с. 33; т. V, с. 342; т. VII, с. 395.
- [3] *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ, М., Мир, 1987, 328.
- [4] *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органическом синтезе, М., Мир, 1980, с. 67.
- [5] *Яновская Л.А., Юфит С.С.* Органический синтез в двухфазных системах, М., Химия, 1982, с. 77.
- [6] *Makosza M., Jerzak B., Fedorynski M.* // *Rocz. Chem.*, 1975, v. 49, p.1783.
- [7] *Tabushi, Yoshida Z., Takahashi N.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p.1820.
- [8] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron.*, 1977, v. 53, p. 7947.
- [9] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // *ЖОХ*, 2000, т. 70, с. 1757.
- [10] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // *ЖОХ*, 2001, т. 71, с. 776.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2003, т. 56, N1-2, с. 136.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // *ЖОХ*, 2002, т. 72, с. 821.
- [13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // *ЖОрХ*, 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // *ЖОХ*, 1997, т. 67, с. 1050.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // *ЖОрХ*, 2000, т. 36, с. 315.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В., Обосян Н.Г.* // *ЖОрХ*, 1998, т.34, с. 315.
- [17] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // *ЖОрХ*, 1990, т. 26, с. 1810.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // *ЖОХ*, 2001, т. 71, с. 1405.
- [19] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия, М., Химия, 1987, с. 116.
- [20] *Gross H., Rieche A.* // *Ber.*, 1961, Bd 94, p. 544.
- [21] *Gross H., Rieche A.* // *Ber.*, 1961, Bd 94, p. 538.
- [22] *Зефилов Н.С., Казимрчик И.В., Лукин К.А.* Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с. 66.
- [23] *Геворкян А.А., Хизанцян Н.М., Казарян П.И., Паносян Г.А.* // *ХГС*, 1981, с. 167.