

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НИТРОЛИЗА ГАЛОГЕНАДАМАНТАНОВ

© 2020 г. Ю. Н. Климочкин^а, Е. А. Ивлева^{а, *}, М. Ю. Скоморохов^б

^а ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244
*e-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

^б АО «Олайнфарм», 2114, Латвия, г. Олайне, ул. Рупницу 5

Поступила в редакцию 30 апреля 2020 г.

После доработки 03 мая 2020 г.

Принята к публикации 16 мая 2020 г.

Изучены кинетические закономерности нитролиза предмостиковых и мостиковых галогенпроизводных адамантанового ряда в дымящей азотной кислоте. Определены эффективные константы скорости нитролиза 8 галогенпроизводных адамантанового ряда. Реакция описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Увеличение числа атомов галогенов в каркасе уменьшает реакционную способность. С уменьшением электроотрицательности атомов галогенов реакционная способность субстратов увеличивается.

Ключевые слова: кинетика, галогенпроизводные, нитролиз, механизм, дымящая азотная кислота, реакционная способность, адамантан.

DOI: 10.31857/S0514749220090049

Полифункциональные производные адамантана являются ключевыми исходными соединениями в синтезе биологически активных веществ и современных материалов [1–5]. Среди них наибольшей синтетической доступностью обладают полигалогенадамантаны. Например, 1,3-дибром-адамантан используется в качестве молекулярной платформы в создании металлоорганических каркасов [6], полимерных материалов [7, 8], в синтезе биологически активных веществ [9–11] и эфиров алкилбороновых кислот, применяемых в реакциях кросс-сочетания и в медицинской химии [12, 13]. На его основе реализуются реакции, протекающие с изменением геометрии каркаса [14–17]. Синтетический потенциал 1,3-дихлор-, 1,3-дифторадамантана изучен меньше [18, 19]. 1,3,5-Трибромадамантан используют в качестве основного структурного звена при создании трипoidных систем [20, 21], а также для получения других полифункциональных соединений адамантана [22].

На сегодняшний день подробно изучены реакции нуклеофильного замещения в ряду галоген-адамантанов [23–29], а также их анодного окисления [30–33]. В то же время имеются немногочисленные сведения о реакциях галогенадамантанов, протекающих с разрывом связи C–Hal под действием окислителей [34]. В продолжение исследований по изучению механизмов окисления полифункциональных каркасных субстратов [35–37] в настоящей работе изучены некоторые кинетические закономерности нитролиза полигалогенадамантанов.

Особенности нитролиза галогеналканов под действием азотной кислоты были изучены Светлаковым [38]. По мнению авторов, при гетеролизе связи C–Hal в среде азотной кислоты образуется карбокатион, который далее стабилизируется нитрат-анионом, и продуктами реакции являются соответствующие алкилнитраты. Известно, что в реакциях 1-адамантилгалогенидов с дымящей азотной кислотой продуктами являются 1-адаман-

тилнитрат и 1,3-адамантилдинитрат [39], при действии азотной кислоты на мостиковые галогенадамантаны нитролиз связи C–Hal сопровождается окислением с образованием 2-адамантана [40].

Разрыв связи C–Hal возможен через одноэлектронный перенос с образованием адамантильного катион-радикала с последующим распадом на карбениевый ион и галоген. Это подтверждено данными фотоэлектронных спектров для ряда 1-галогенадамантанов. Адиабатический потенциал ионизации для 1-бромадамантана равен 9.63 эВ [41], для 1-хлорадамантана –9.30 эВ [42], для 1-йодадамантана –8.79 эВ [41].

Для выяснения деталей механизма гетеролиза связи C–Hal в каркасе адамантана нами предпринято изучение кинетических закономерностей нитролиза мостиковых и предмостиковых галогенадамантанов в системе азотная кислота – хлористый метилен. В качестве объектов исследования были выбраны 1-фторадамантан (**1**), 1,3-дифторадамантан (**2**), 1,3-дихлорадамантан (**3**), 1,3-дибромадамантан (**4**), 2,2-дихлорадамантан (**5**), 2,2-дифторадамантан (**6**), 1,3,5-трибромадамантан (**7**), метиловый эфир 3-хлор-1-адамантанкарбоновой кислоты (**8**).

Кинетические исследования нитролиза галогенпроизводных **1–8** проводили с использованием 100%-ной азотной кислоты в хлористом метиле. Для количественного анализа смесей использовали метод внутреннего стандарта, в качестве внутреннего стандарта брали 1,4-динитробензол. Реакции проводили при температуре 20°C при начальной концентрации исследуемых объектов C_0 0.025 моль/л, в диапазоне концентраций азотной кислоты 4–8 моль/л. Состав реакционных смесей

определяли методом ГЖХ, предварительно выливая реакционную массу на измельченный лед для гашения реакции.

На основе общепринятых теоретических представлений и литературных данных [38], можно было ожидать следующего порядка реакционной способности адамантилгалогенидов в реакции нитролиза $I > Br > Cl > F$. При действии солей нитрония в ацетонитриле на 1-галогенадамантаны относительные скорости (конкурентный метод) таковы: $F:Cl:Br:I = 1:6.6:67:240$ [43]. Нитролиз сильно экзотермичен, для *трет*-бутилхлорида тепловой эффект реакции с азотной кислотой (1:1, масс.) составляет 80 кДж/моль [44].

В отличие от данных работы [43], 1-фторадамантан (**1**) в реакции с азотной кислотой оказался, по меньшей мере, в 1000 раз более реакционноспособным, чем адамантан [35]. Степень превращения фторида **1** (0.05 моль/л) при –10°C и концентрации азотной кислоты 4 моль/л в CH_2Cl_2 уже через 30 с достигает 100%.

Проведенное на основе значений начальных скоростей нитролиза фторида **1** как базового объекта предельное порядка реакции по адамантановому субстрату показало (табл. 1), что с ростом концентрации азотной кислоты наблюдается изменение величины порядка от нулевого к дробному, значение которого приближается к единице.

Подобный переход порядка реакции от первого к нулевому характерен и для реакций нитроксилирования [35] и нитрования в инертных растворителях [45] и связан со сменой лимитирующей стадии процесса. В области низких концентраций азотной кислоты и реакционноспособных субстратов общая скорость определяется скоростью

Таблица 1. Порядок реакции нитролиза 1-фторадамантана (**1**)^a по адамантановому субстрату.

| [HNO ₃], моль/л | Порядок реакции |
|-----------------------------|-----------------|
| 0.75 | 0 |
| 1.00 | 0.11 |
| 1.50 | 0.62 |
| 1.75 | 0.91 |
| 2.00 | b |

^a C_0 0.025–0.05 моль/л, 20°C.

^b Начальная скорость реакции превышает 8×10^{-3} моль/с, погрешность определения порядка очень высока.

образования катиона нитрония в реакционной системе.

Очевидно, что переход в область первого порядка по субстрату возможен при уменьшении реакционной способности последнего, чего можно достичь введением дополнительных электроакцепторных атомов или групп в молекулы галогенадамантанов. Действительно, нитролиз полигалогенадамантанов **3–8** и 3-хлор-1-карбметоксиадамантана (**2**) описывается кинетическим уравнением реакции псевдопервого порядка:

$$\frac{dC}{dt} = k_{\text{эфф}} [C]; \text{ где } k_{\text{эфф}} = k[\text{HNO}_3]_n$$

На рис. 1 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых нитролиза полигалогенадамантанов. Из представленных линейных зависимостей следует, что данных соединений имеет место первый порядок реакции по адамантановому субстрату.

В табл. 2 приведены значения эффективных констант скорости нитролиза галогенпроизводных адамантанового ряда **2–8**. Сопоставление величин констант скорости для нитролиза метилового эфира 1-хлор-3-адамантанкарбоновой кислоты (**8**) и нитроксилирования метилового эфира 1-адамантанкарбоновой кислоты $\{k_{\text{эфф}} (3.9 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ с}^{-1} [35]\}$ дает возможность приблизительной оценки скоростей разрыва третичных связей C–Cl и C–H

каркаса адамантана под действием азотной кислоты. Соотношение упомянутых величин составляет 325:1. Отметим, что это значение получено при допущении равного влияния электроотрицательности карбметоксигруппы на скорости нитролиза и нитроксилирования, поскольку в системе незамещенного адамантана подобное соотношение значительно выше. Скорость нитролиза 1-хлор-адамантана столь велика, что невозможна даже ее приблизительная оценка.

В ряду 1,3-дифторадамантан (**2**) → 1,3-дихлорадамантан (**3**) → 1,3-дибромадамантан (**4**) наблюдается увеличение реакционной способности, причем различие в константах скорости дигалогенидов **2** и **3** не превышает погрешности измерений, тогда как дибромид **4** примерно на порядок более активен. Скорость нитролиза 1,3,5-трибромадамантана (**7**) только в три раза ниже, чем дибромид **4**. Столь малые различия в реакционной способности могут быть объяснены тем, что полярные эффекты заместителей незначительно влияют на переходное состояние нитролиза, положение которого на координате реакции различно для фторидов, хлоридов и бромидов. Более того, весьма вероятен тот факт, что нитролиз разных галогенидов проходит по отличным механизмам [46], хотя может быть описан одной формальной схемой, отражающей стехиометрию процесса (схема 1).

Таблица 2. Константы скорости нитролиза галогенадамантанов **2–8**^a.

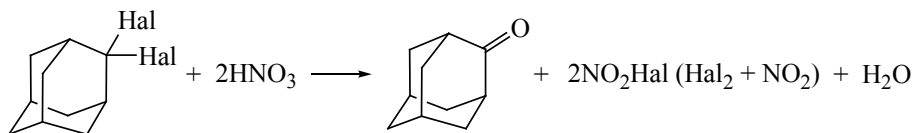
| Субстрат, № | [HNO ₃] ₀ , моль/л | k _{эфф} , с ⁻¹ |
|---|---|------------------------------------|
| 2,2-Дихлорадамантан (5) | 4 | 5.61±0.13×10 ⁻³ |
| 2,2-Дифторадамантан (6) | 4 | 0.15±0.05×10 ⁻³ |
| 1,3-Дибромадамантан (4) | 4 | 5.92±0.73×10 ⁻³ |
| 1,3-Дихлорадамантан (3) | 4 | 0.72±0.11×10 ⁻³ |
| 1,3-Дифторадамантан (2) | 4 | 0.64±0.11×10 ⁻³ |
| 1,3-Дифторадамантан (2) | 5 | 1.62±0.20×10 ⁻³ |
| 1,3-Дифторадамантан (2) | 6 | 3.47±0.48×10 ⁻³ |
| 1,3-Дифторадамантан (2) | 7 | 3.72±0.47×10 ⁻³ |
| 1,3-Дифторадамантан (2) | 8 | 4.50±0.71×10 ⁻³ |
| 1,3,5-Трибромадамантан (7) | 4 | 1.94±0.21×10 ⁻³ |
| Метилловый эфир 3-хлор-1-адамантанкарбоновой кислоты (8) | 4 | 1.26±0.13×10 ⁻³ |

^a C₀ 0.025 моль/л, CH₂Cl₂, 20°C.

Схема 1.



Схема 2.



Приведенное уравнение, согласно которому необходимым условием нитролиза является окисление атома галогена до Hal_2 , не может описывать реакцию замещения фторпроизводных. Окислительно-восстановительный потенциал катиона нитрония (1.6–1.9 В) недостаточен для окисления фторид-аниона до фтора [для пары $F^-/(1/2F_2)_r - 2.87$ В] [47]. Более того, фтор сам окисляет азотную кислоту и азотный ангидрид с образованием нитрилфторида [48].

Иной порядок реакционной способности наблюдается при нитролизе геминальных мостиковых дигалогензамещенных адамантана, который может быть описан следующей схемой (схема 2).

Так, 2,2-дифторадамантан (**6**) реагирует в 37 раз медленнее 2,2-дихлорадамантана (**5**) и в 4 раза медленнее предмостикового дифторида **2**. В то же время константа скорости *гем*-дихлорида **5** в 8 раз больше, нежели у 1,3-дихлорпроизводного **3**. В данном случае сказывается влияние двух противоположных эффектов: отрицательный индуктивный эффект геминального атома галогена дестабилизирует переходное состояние, тогда как устойчивость промежуточного α -галогенкарбениевого

иона повышается за счет *n-2p*-резонансной стабилизации [49]. В отличие от сольволитических реакций, геминальные галогены снижают скорость нитролиза [46], т.е. ингибирующее индуктивное влияние, особенно сильное в случае дифторида **6**, выражено сильнее, чем эффект мезомерии.

Порядок реакции нитролиза по азотной кислоте (*n*) может быть определен по тангенсу угла наклона кривых в координатах $\lg k_{эфф} - \lg[HNO_3]$ на основе уравнения:

$$\lg k_{эфф} = \lg k + n \lg [HNO_3]$$

На рис. 2. представлена зависимость скорости нитролиза дифторида **2** от концентрации азотной кислоты.

Значение тангенса угла наклона составляет 2.81. С учетом того, что разброс экспериментальных данных достаточно велик, можно приблизительно считать порядок реакции нитролиза по азотной кислоте равным 3. Отметим, что для нитроксилирования имеет место формально пятый порядок реакции по азотной кислоте [35]. Этот результат на редкость точно совпадает со значением порядка по азотной кислоте, полученного при изучении кинети-

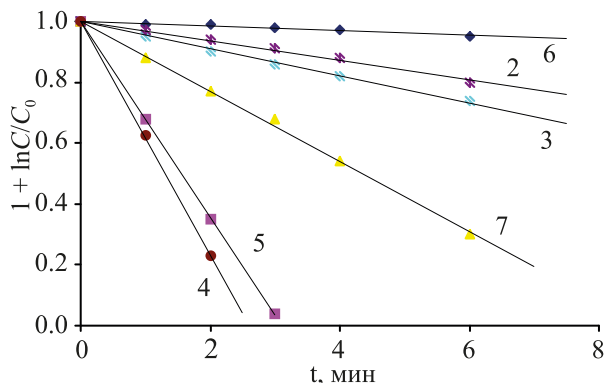


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых нитролиза галогенадамантанов. C_0 0.025 моль/л, $[HNO_3]_0$ 4 моль/л, 20°C.

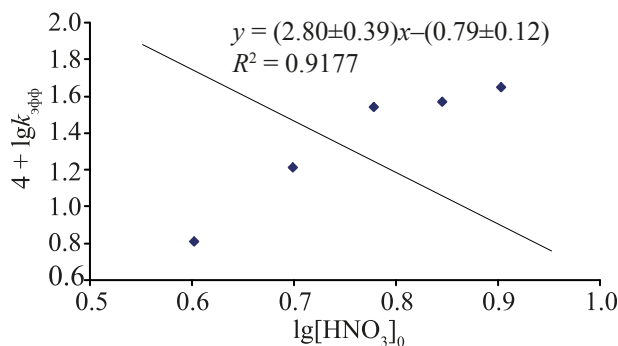
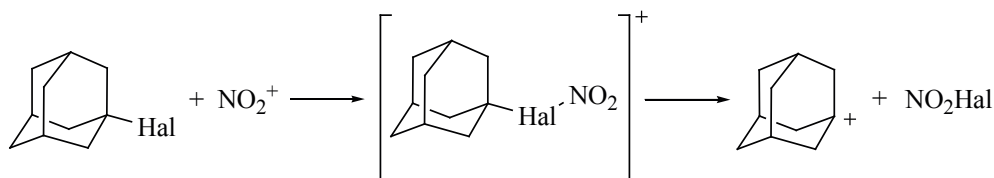


Рис. 2. Зависимость логарифмов эффективных констант скорости нитролиза 1,3-дифторадамантана (**2**) от логарифмов концентраций азотной кислоты. CH_2Cl_2 , 20°C, $[C_0] = 0.025$ моль/л.

Схема 3.



тики нитрования алкилбензолов в четыреххлористом углеводе [50]. Наблюдение высоких порядков при нитровании в инертных растворителях носит, по-видимому, достаточно общий характер. Так, нитрование оксиранов в хлористом метиле характеризуется третьим порядком по азотной кислоте и вторым по азотному ангидриду [51]. Скорость нитрования целлюлозы в хлористом метиле также пропорциональна третьей степени концентрации азотной кислоты (вычислено на основании приведенных в работе [52] данных). Заманчиво предположить, что высокий порядок по азотной кислоте не связан с влиянием растворителя, а присущ собственно реакции. Данное предположение косвенно подтверждают результаты кинетического исследования нитрования ароматических субстратов раствором азотного ангидрида в азотной кислоте [53], где показано, что скорость реакции увеличивается в большей степени, чем концентрация катиона нитрония в системе. Подобные наблюдения являются, очевидно, отражением олигомерной природы дымящей азотной кислоты [54] и существованием в ней сольватных образований и ионно-молекулярных равновесий, о природе которых до сих пор нет устоявшихся представлений [54–56].

Анализируя результаты кинетического изучения реакции адамантилгалогенидов с азотной кислотой, мы можем предположить возможность реализации нескольких схем протекания нитролиза, который является частным случаем окислительного замещения при насыщенном атоме углерода [46].

Сопровождающееся связыванием одноэлектронное окисление адамантилгалогенида нитроний катионом с образованием промежуточного галогенониевого иона. Последний далее распадается на нитрилгалогенид и карбениевый ион, стабилизация которого нуклеофильной частицей дает продукты реакции (схема 3).

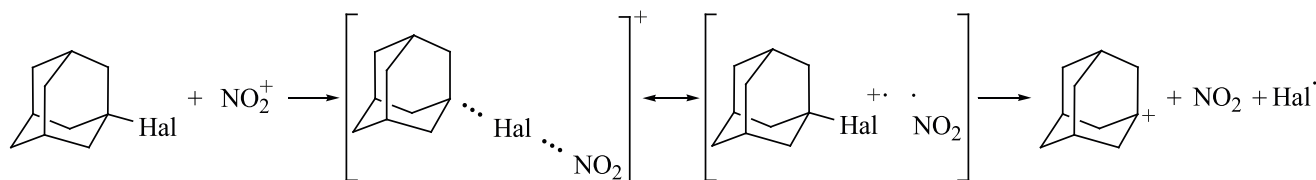
На наш взгляд, более вероятна несколько иная схема процесса, переходное состояние которого является суперпозицией галогенониевого иона и радикальной пары катион-радикала адамантилгалогенида с диоксидом азота, а первичным интермедиатом является адамантильный катион (схема 4).

Применительно к гем-дигалогенпроизводным адамантана, интермедиатом является α -галогенкарбениевый ион, стабилизация которого приводит к образованию неустойчивого гем-галогеннитрата, расщепляющегося далее до 2-адамантанона и нитрилгалогенида.

Для нитролиза адамантилфторидов, образование галогенониевых ионов из которых маловероятно, нельзя исключить, и возможности реализации согласованного механизма. Расщепление связи C–F, вероятно, сопровождается синхронным образованием связи C–O протонированной формы конечного нитроэфира за счет участия в процессе сольватной оболочки катиона нитрония (рис. 3).

В результате получен ряд реакционной способности галогенпроизводных адамантанового ряда в реакции нитролиза в системе $\text{HNO}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2$ (рис. 4).

Схема 4.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение количественного состава смесей проводили на газовом хроматографе «Thermo Scientific Focus GC» (США). Стеклоанальная колонка длиной 0.5 м и внутренним диаметром 0.003 м заполнена 5% SE-30 + 3% СКТФТ-100 на инертоне AW-HMDS (0.20–0.25 мм). Температура колонки от 80 до 120°C (скорость нагрева 5°C/мин). Температура испарителя 120°C. Газ-носитель – гелий. Температуры плавления, определенные капиллярным методом на приборе МРМ-Н2 90-264V/АС (Германия), не корректировались. Соединения **1**, **3**, **7** были предоставлены А.М. Александровым из Института биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины; чистота составляет $\geq 95.0\%$. **1,3-Дибромадамантан (5)** получен по методу [6], **1,3,5-трибромадамантан (8)** получен по методу [57], **2,2-дихлорадамантан (4)** получили по методике [58].

3-Хлор-1-адамантанкарбоновая кислота. К 15 мл (0.36 моль) 98%-ой азотной кислоты при охлаждении добавляли 3 г (0.022 моль) адамантана (**1**), выдерживали 1 ч и при температуре не более 20°C добавляли 10 мл конц. соляной кислоты, выдерживали 1 ч при 20°C, вылили на лед, выпавший осадок отфильтровали. Выход 27%, т.пл. 147–148°C [59].

Метилловый эфир 3-хлор-1-адамантанкарбоновой кислоты (2) получен из 3-хлор-1-адамантанкарбоновой кислоты по методике [60].

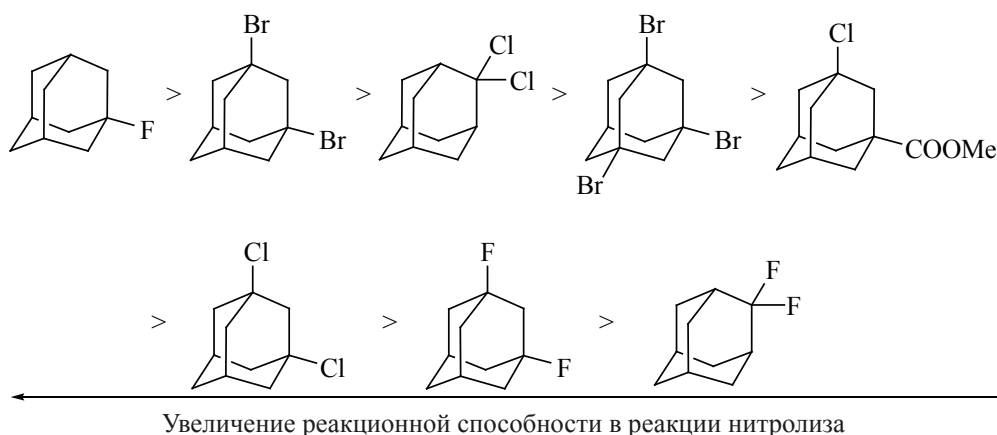


Рис. 4. Ряд реакционной способности нитролиза галогенпроизводных адамантанового ряда в системе $\text{HNO}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2$ при 20°C.

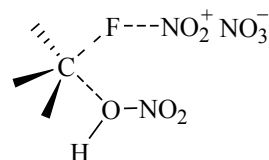


Рис. 3. Возможное переходное состояние нитролиза мостиковых адамантилфторидов.

Проведение кинетических измерений.

Реакции галогенпроизводных **1–8** в системе $\text{HNO}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2$ проводили в стеклянном термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой, термометром и пробоотборником. Точность поддержания температуры составила $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Использовали свежеперегнанную в вакууме при 20 Торр 100%-ную азотную кислоту (d 1.522). Хлористый метилен очищали стандартным способом [61]. Калибровку проводили методом внутреннего стандарта [62]. В качестве внутреннего стандарта использовали 1,4-динитробензол.

Методика проведения кинетических измерений. В стеклянный термостатируемый реактор, снабженный мешалкой, термометром и пробоотборником, помещали субстрат **1–8** в 5 мл абсолютного хлористого метилена и при заданной температуре в течение 2 с добавляли раствор 100%-ой азотной кислоты в хлористом метиле (общий объем реакционной массы – 20 мл). Через заданные промежутки времени отбирали пробы объемом 2 мл, смешивали с 10 мл ледяной воды, нейтрализовали карбонатом натрия, органическую фазу отделяли на делительной воронке, сушили карбонатом натрия и анализировали методом ГЖХ.

Константы скорости вычислялись на основании не менее чем 3-кратного повторения опытов как среднее арифметическое из n значений. Порядок реакции по субстрату определялся на основе величин начальных скоростей при различных начальных концентрациях [63].

ВЫВОДЫ

Гетеролиз связи C–Hal в предмостиковых галогенпроизводных адамантанового ряда, вероятно, протекает через стадию одноэлектронного переноса с образованием радикальной пары катион-радикала 1-адамантилгалогенида с диоксидом азота, которая распадается на адамантический катион с высвобождением галогена и NO₂. Стабилизация катиона происходит под действием преобладающей в реакционной среде нуклеофильной частицы.

При нитролизе мостиковых дигалогенпроизводных образуется α -галогенкарбениевый ион, стабилизация которого приводит к неустойчивому гем-галогеннитрату. Последний расщепляется до 2-адамантана и нитрилгалогенида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного пользования «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 20-03-00869). Синтез структур выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ma Z., Dong W., Hou J., Duan Q., Shao S., Wang L. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, 7, 11845–11850. doi 10.1039/c9tc04143e
- Gunawardana C.A., Sinha A.S., Reinheimer E.W., Aakeröy C.B. *Chemistry*. **2020**, 2, 179–192. doi 10.3390/chemistry2010011
- Sayed M., Lin B., Yang H. *RSC Adv.* **2016**, 12, 6148–6156. doi 10.1039/C6SM01019A
- Klapötke T.M., Krumm B., Widera A. *ChemPlusChem*. **2018**, 83, 61–69. doi 10.1002/cplu.201700542
- Slyusarchuk V., Kruger P., Hawes. C. *ChemCatChem*. **2020**. doi 10.1002/cplu.202000206
- Degtyarenko A.S., Handke M., Krämer K.W., Liu S.-X., Decurtins S., Rusanov E.B., Thompson L.K., Krautscheid H., Domasevitch K.V. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 8530–8542. doi 10.1039/c4dt00174e
- Tsai C.W., Wu K.H., Yang C.C., Wang G.P. *React. Funct. Polym.* **2015**, 91–92, 11–18. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.04.002
- Zhu X., Shao B., Vanden Bout D.A., Plunkett K.N. *Macromolecules*. **2016**, 49, 3838–3844. doi 10.1021/acs.macromol.6b00067
- Liu Z., Yang S., Jin X., Zhang G., Guo B., Chen H., Yu P., Sun Y., Zhang Z., Wang Y. *Med. Chem. Commun.* **2017**, 8, 135–147. doi 10.1039/c6md00509h
- Sosonyuk S.E., Peshich A., Tutushkina A.V., Khlevin D.A., Lozinskaya N.A., Gracheva Y.A., Glazunova V.A., Osolodkin D.I., Semenova M.N., Semenov V.V., Palyulin V.A., Proskurnina M.V., Shtila A.A., Zefirov N.S. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2792–2797. doi 10.1039/c8ob02915f
- Mezeiova E., Korabecny J., Sepsova V., Hrabinoва M., Jost P., Muckova L., Kucera T., Dolezal R., Misik J., Spilovska K., Pham N.L., Pokrievkova L., Roh J., Jun D., Soukup O., Kaping D., Kuca K. *Molecules*. **2017**, 22, 1265–1283. doi 10.3390/molecules22081265
- Bose S.K., Fucke K., Liu L., Steel P.G., Marder T.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1799–1803. doi 10.1002/anie.201308855
- Bose S.K., Brand S., Omeregie H.O., Haehnel M., Maier J., Bringmann G., Marder T.B. *ACS Catal.* **2016**, 6, 8332–8335. doi 10.1021/acscatal.6b02918
- Ioannou S., Nicolaidis A.V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6938–6940. doi 10.1016/j.tetlet.2009.08.108
- Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*. **2011**, 47, 1775–1779. [Skomorokhov M.Yu., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 1811–1816.] doi 10.1134/S1070428011120062
- Denmark S.E., Henke B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2177–2194. doi 10.1021/ja00006a042
- Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*, **2001**, 37, 1096–1097. [Skomorokhov M.Yu., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1050–1051.] doi 10.1023/A:1012403322523

18. Aoyama M., Hara S. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 3682–3687. doi 10.1016/j.tet.2009.02.059
19. Ghorai S.K., Jin M., Hatakeyama T., Nakamura M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1066–1069. doi 10.1021/ol2031729
20. Tominaga M., Ohara K., Yamaguchi K., Azumaya I. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6738–6742. doi 10.1021/jo500989c
21. Pannier N., Maison W. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 1278–1284. doi 10.1002/ejoc.200701003
22. Gulia N., Daugulis O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3630–3634. doi 10.1002/anie.201611407
23. Lund T., Lund H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *21*, 95–98. doi 10.1016/S0040-4039(00)83950-7
24. Kevill D.N., D'Souza M.J., Lomas J.S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1997**, *2*, 131–132. doi 10.1039/A607628I
25. Miller J.B., Salvador J.R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 435–442. doi 10.1021/jo015896k
26. Rossi R.A., Pierini A.B., Borosky G.L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1994**, *12*, 2577–2581. doi 10.1039/P29940002577
27. Santiago A.N., Toledo C.A., Rossi R.A. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 413–419. doi 10.1002/poc.603
28. Grob C.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 569–575. doi 10.1002/anie.197605691
29. Lukach A.E., Santiago A.N., Rossi R.A. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 610–614. doi 10.1002/poc.610071104
30. Koch V.R., Miller L.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8631–8637. doi 10.1021/ja00807a022
31. Koch V.R., Miller L.L. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 693–696. doi 10.1016/S0040-4039(00)72436-1
32. Abeywickrema R.S., Della E.W., Fletcher S. *Electrochim. Acta.* **1982**, *27*, 343–346. doi 10.1016/0013-4686(82)85004-4
33. Klein L.J., Peters D.G. *Electrochemistry of Halogenated Organic Compounds*. Ed. M. Sainsbury. New York: Elsevier Science B.V. **1991**, 1–51. doi 10.1016/B978-044453347-0.50431-6
34. Bach R.D., Taaffee T.H., Holubka J.W. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3439–3442. doi 10.1021/jo01305a013
35. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1988**, *24*, 557–560. [Klimochkin Yu.N., Moiseev I.K. *J. Org. Chem. USSR.* **1988**, *24*, 497–500.]
36. Климочкин Ю.Н., Абрамов О.В., Моисеев И.К., Вологин М.Ф., Леонова М.В., Багрий Е.И. *Нефтехимия.* **2000**, *40*, 454–457.
37. Ивлева Е.А., Гринь И.С., Учаев И.С., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 402–413. [Ivleva E.A., Grin' I.S., Uchaev I.S., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 412–421.] doi 10.1134/S1070428020030082
38. Светлаков Н.В., Мойсак И.Е., Шафигуллин И.К. *ЖОрХ.* **1971**, *7*, 1097–1101. [Svetlakov N.V., Moissak I.E., Shafigullin I.K. *J. Org. Chem. USSR.* **1971**, *7*, 1097–1101.]
39. Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *ЖОрХ.* **1984**, *20*, 1435–1438. [Moiseev I.K., Klimochkin Yu.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *J. Org. Chem. USSR.* **1984**, *20*, 1307–1309.]
40. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Моисеев И.К., Александров А.М. *ЖОрХ.* **1997**, *33*, 387–392. [Klimochkin Yu.N., Leonova M.V., Moiseev I.K., Aleksandrov A.M. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 340–344.]
41. Abeywickrema R.S., Della E.W., Pigou P.E., Livett M.K., Peel J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7321–7327. doi 10.1021/ja00336a005
42. Worley S.D., Mateescu G.D., McFarland C.W., Fort R.C. Jr., Sheley C.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7580–7586. doi 10.1021/ja00804a006
43. Bach R.D., Holubka J.W., Taaffee T.A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1739–1740. doi 10.1021/jo01324a044
44. Цветков В.Г., Маршева В.Н., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н. *ЖПХ.* **1984**, *57*, 2099–2101. [Tsvetkov V.G., Marsheva V.N., Sopin V.F., Marchenko G.N. *J. Appl. Chem. USSR.* **1984**, *57*, 1941–1942.]
45. Hogget J.G., Moodie R.B., Penton J.R., Shofield K. *Nitration and Aromatic Reactivity*. Cambridge: Univ. Press. **1971**.
46. Богуславская Л.С., Чуваткин Н.Н., Карташов А.В. *Усп. хим.* **1988**, *57*, 1322–1352.
47. Краткий справочник физико-химических величин. Ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, **1974**.
48. Addison C.C., Logan N. *The chemistry of Dinitrogen Pentoxide*. Ed. C.B. Colburn. **1973**, 27–69.
49. Olah G.A., Liang G., Mateescu G.D. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3750–3754. doi 10.1021/jo00939a032
50. Coombes R.G. *J. Chem. Soc. (B).* **1969**, *9*, 1256–1260. doi 10.1039/J29690001256
51. Dormer J., Moodie R.B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1994**, *6*, 1195–1200. doi 10.1039/p29940001195
52. Белова Е.М., Вайс Н.Г., Сопин В.Ф., Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б., Марченко Г.Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1989**, *11*, 2445–2450.
53. Moodie R.B., Stephens R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1987**, *6*, 1059–1064. doi 10.1039/P29870001059

54. Herzog-Cance M.-H., Potier A., Potier J. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1492–1501. doi 10.1139/v85-256
55. Addison C.C. *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 21–39. doi 10.1021/cr60323a002
56. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Кирпичев Е.П., Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Завельский В.О., Манелис Г.Б. *Хим. физ.* **1989**, *8*, 236–243.
57. Делимарский Р.Е., Родионов В.Н., Юрченко А.Г. *Укр. хим. ж.* **1988**, *54*, 437–438.
58. McKervey M.A., Grant D., Hamill H. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *23*, 1975–1977.
59. Stetter H., Mayer J. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 667–672.
60. Fokin A.A., Butova E.D., Varabash A.V., Huu N.N., Tkachenko V.A., Fokina N.A., Schreiner P.R. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 1772–1777. doi 10.1080/00397911.2012.667491
61. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, **1976**.
62. *Количественный анализ хроматографическими методами*. Ред. Э. Кац. М.: Химия, **1990**.
63. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. *Курс химической кинетики*. М.: Высшая школа, **1984**.

The Study on Kinetic Patterns of Halogenadamantanes Nitrolysis

Yu. N. Klimochkin^a, E. A. Ivleva^{a, *}, and M. Yu. Skomorokhov^b

^a Samara State Technical University, 443100, Russia, Samara, ul. Molodogvardeiskaya 244

*e-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

^b JSC Olainfarm, 2114, Olaine, Latvia, ul. Rupnicu 5

Received April 30, 2020; revised May 3, 2020; accepted May 16, 2020

The kinetics of nitrolysis of bridge and bridgehead halogen derivatives of the adamantane series in the fuming nitric acid have been studied, and the effective rate constants have been determined. The reaction is described by the pseudo-first-order kinetic equation. An increase in the number of halogen atoms in the framework reduces reactivity. With a decrease in the electronegativity of halogen atoms, the reactivity of the substrates increases.

Keywords: kinetics, halogenadamantanes, nitrolysis, fuming nitric acid, reactivity, adamantane