

DOI: 10.17516/1998-2836-0220

УДК 544.1; 544.424

Inorganic Nitrile Halides in the Synthesis of Halogen-, Nitro- and Halogenated Nitro-Products

**Yulia Yu Miroshnichenko^{a,b},
Anna G. Yarkova^a, Irina A. Perederina^a,
Elena N. Tveryakova^a, Olga A. Golubina^{*a},
Elena A. Anisimova^a and Galina A. Zholobova^a**

*^aSiberian State Medical University
Tomsk, Russian Federation*

*^bTomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation*

Received 04.12.2020, received in revised form 01.02.2021, accepted 02.03.2021

Abstract. Inorganic nitrile halides have been studied theoretically by quantum-chemical approach and experimentally in the reactions of halogenation, nitration and nitro halogenation of aromatic compounds and alkynes. The generation of nitrile halides was eventually proved can be carried out using the iodine system (alkali metal halides) in the presence of alkali metal nitrates in an acetic acid medium. It has been found that the reaction can give the products of iodination, nitration, nitro halogenation, as well as products of cyclization, and oxidation depending on the nature of the halogen. To predict the products of reaction theoretical quantum-chemical calculations for intermediate particles – nitrile halides using the standard Gaussian-03 software package were carried out. The possibility of NO₂Hal formation was approved from quantum calculations. Furthermore the geometry of NO₂Hal particles and mechanism of their homo- or heterolytic decay were represented.

Keywords: nitrile halides, halogenation, nitration, nitro halogenation, quantum – chemical calculations, geometry of nitrile halides particles, thermodynamics data of nitrile halides.

Citation: Miroshnichenko Yu. Yu., Yarkova A. G., Perederina I. A., Tveryakova E. N., Golubina O. A., Anisimova E. A., Zholobova G. A. Inorganic nitrile halides in the synthesis of halogen-, nitro- and halogenated nitro-products, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 100-110. DOI: 10.17516/1998-2836-0220

Неорганические нитрилгалогениды в синтезе галоген-, нитро- и галогеннитропродуктов

Ю. Ю. Мирошниченко^{а,б}, А. Г. Яркова^а,
И. А. Передерина^а, Е. Н. Тверякова^а,
О. А. Голубина^а, Е. А. Анисимова^а, Г. А. Жолобова^а
^аСибирский государственный медицинский университет
Российская Федерация, Томск
^бТомский политехнический университет
Российская Федерация, Томск

Аннотация. Проведено теоретическое и экспериментальное изучение неорганических нитрилгалогенидов в реакциях галогенирования, нитрования и нитрогалогенирования аренов и алкинов. Показано, что при использовании системы $I_2(Hal^+)$ в присутствии нитратов щелочных металлов в среде уксусной кислоты возможно образование нитрилгалогенидов. В зависимости от природы галогенида получены продукты йодирования, нитрования, нитрогалогенирования, циклизации, окисления органических субстратов. Для осуществления направленного синтеза проведены теоретические квантово-химические расчеты промежуточных частиц – нитрилгалогенидов – с использованием стандартного пакета программ Gaussian-03. Расчет показал возможность образования частиц NO_2Hal , их геометрию и распад по гомо- или гетеролитическому механизму.

Ключевые слова: нитрилгалогениды, галогенирование, нитрование, нитрогалогенирование, квантово-химические расчеты, геометрия нитрилгалогенидов, термодинамические характеристики нитрилгалогенидов.

Цитирование: Мирошниченко, Ю. Ю. Неорганические нитрилгалогениды в синтезе галоген-, нитро- и галогеннитропродуктов / Ю. Ю. Мирошниченко, А. Г. Яркова, И. А. Передерина, Е. Н. Тверякова, О. А. Голубина, Е. А. Анисимова, Г. А. Жолобова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 100-110. DOI: 10.17516/1998-2836-0220

Введение

Нитрилгалогениды представляют интерес для синтеза, так как являются потенциальными галогенирующими, нитрующими и нитрогалогенирующими реагентами. Нитрилгалогениды, галогениды нитрония – общепринятые тривиальные названия молекул NO_2F , NO_2Cl , NO_2Br , NO_2I .

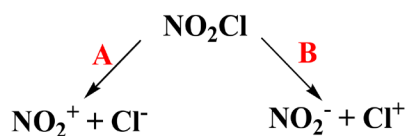
Соединения NO_2F , NO_2Cl , NO_2Br известны как индивидуальные вещества. Образование NO_2I в растворе ранее не было доказано, хотя исключить появление этой реакционноспособной частицы в равновесных концентрациях в растворе *in situ* невозможно.

Нитрилхлорид как реагент наиболее доступен, его получают при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с азотистой кислотой с высоким выходом. В последнее время нитрилхлорид получают из хлортриметилсилана и ацетилнитрата [1–4]. Получение нитрилфторида

по реакции фтора с N_2O_4 затруднено, требует специального аппаратного оснащения и строгих мер соблюдения безопасности при работе с газами. Фтористый нитрил можно получить в реакции SF_5OF с NO_2 , а также путем фторирования нитритов щелочных металлов или разложением при $200\text{ }^\circ\text{C}$ фторнитрильных солей бора (кремния) в присутствии фтористого никеля. Образование NO_2Br в реакции NO_2Cl с $NaBr$ было зафиксировано с помощью ИК-спектров [5]. Получение NO_2Br происходит по реакции N_2O_5 и раствора $NaBr$ с высокой концентрацией бромид-ионов, тогда как при низких концентрациях бромида реакция не идет. Образование нитрилбромида предполагают и в системах $NO_2 - Br_2$ и $MeNO_2 - KBr$ в CF_3COOH (Me – щелочные и щелочноземельные металлы). Образование нитрильодида не исключают в системах $N_2O_4 - I_2$, $AgNO_2 - I_2$, $NaNO_2 - I_2$ в этилацетате с водой и этиленгликолем, $NaNO_3 - I_2$ (KI) в уксусной кислоте [6].

Нитрилгалогениды применяют для функционализации органических соединений. Например, фтористый нитрил реагирует с перфторкетонами, образуя соответствующие нитраты. В работе [7] показано, что реакция $EtOH$ с NO_2F в безводном $MeCN$ в присутствии KF приводит к образованию этилнитрата с высоким выходом. Этот метод использовали для получения нитратов замещенных спиртов алифатического ряда. Таким образом, в этих работах доказано, что с органическими веществами нитрилфторид проявляет нитрующую активность.

Известно, что распад нитрилхлорида зависит от условий протекания реакции; так, при взаимодействии фенилацетилен и хлористого нитрила получают дихлорпроизводное и хлорнитропроизводное этилена. Присоединение протекает по свободнорадикальному механизму, но не исключена возможность ионного присоединения. Диссоциация нитрилхлорида может проходить в двух направлениях в зависимости от типа растворителя. По пути (A) в неполярных растворителях, а по пути (B) – в полярных:



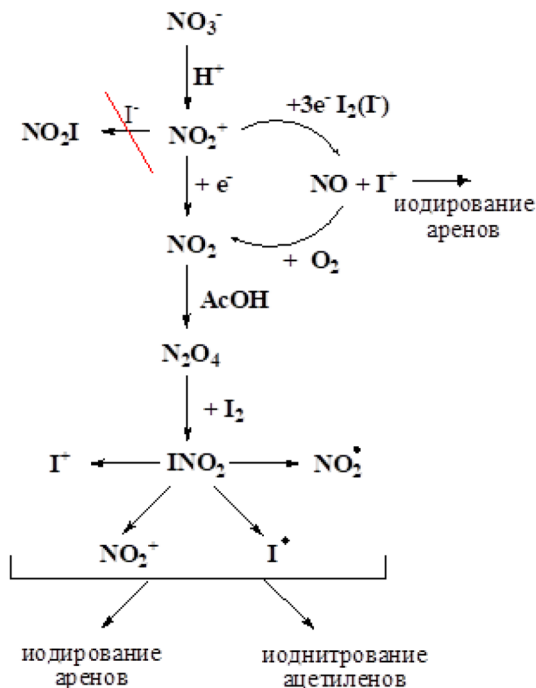
При присоединении NO_2Cl к непредельным соединениям в полярных нуклеофильных растворителях реализуется ионный механизм (B). Таким образом, нитрилхлорид является чувствительным реагентом не только к условиям проведения реакции, но и к природе субстрата. Так, например, в реакции ароматических соединений с $MeCl/MeNO_3$ в трифторуксусной кислоте при добавлении воды доминирующей реакцией является хлорирование, тогда как без добавок H_2O единственным продуктом является нитропроизводное. Влияние природы субстрата показано в работе [8], в которой данная закономерность подтверждена и с нитрилбромидом. Образующийся *in situ* нитрилбромид с ароматическими соединениями, содержащими сильно дезактивированные группы, вступает в реакцию бромирования, а с умеренно дезактивированными группами преобладает реакция нитрования. В работах [9, 10] подтверждена возможность образования нитрилфторида, нитрилхлорида, нитрилбромида. Авторы делают вывод на основании термодинамического расчета свободной энергии Гиббса процесса диссоциации с учетом анализа относительной (локальной) электрофильности нитрилгалогенидов и устанавливают

зависимость электрофильной галогенирующей способности нитрилгалогенидов в ряду $\text{NO}_2\text{Br} > \text{NO}_2\text{Cl} > \text{NO}_2\text{F}$. Показано, что нитрилфторид наиболее подходящий реагент для проведения реакции нитрования с ароматическими субстратами.

Нитрилоидид – интермедиат, предположительно образующийся в системах $\text{AgNO}_2\text{–I}_2$, $\text{I}_2\text{–NO}_3^-$ – CF_3COOH , $\text{I}_2\text{–NO}_3^-$ – CH_3COOH , $\text{I}_2\text{–HNO}_2$ – AcOH – HClO_4 , KI – HNO_2 – H_2SO_4 – H_2O , NH_4NO_3 – I_2 – H_2SO_4 – O_2 [2, 11], в реакциях с ароматическими субстратами проявляет йодирующую активность. Основными продуктами в этих реакциях были йодарены.

В работе [3] с производными алкенов в системе $\text{NaNO}_2\text{–KI–Oxone}$ были получены нитроалкены. Отмечено влияние заместителей на выход продуктов. Так, производные стирола, содержащие электронодонорные группы, реагируют в системе $\text{NaNO}_2\text{–KI–Oxone}$ с высокими выходами в отличие от субстратов с электроноакцепторными группами. В работе [4] предложена система $\text{I}_2\text{–tBuONO}_2\text{–THF}$ для дифункционализации алкинов, в этих реакциях получают йоднитропроизводные алкенов.

Нами были проведены исследования, в которых система нитраты щелочных металлов / I_2 (KI) в уксусной кислоте проявляет йоднитрующую способность по отношению к алкинам [6]. Данная система показала возможность строго направленного одnoreакторного йоднитрования кратных связей производных ацетилена. Кроме того, предложена схема механизма йодирования аренов и йоднитрования непредельных углеводородов, включающая цикл окислительно-восстановительных реакций между йодом (йодидом) и нитрат-ионом в уксусной кислоте с образованием нитрилоидида:



В случае алкенов реакция протекает с образованием нитросоединений из промежуточных йоднитроалканов, тогда как при йоднитровании алкинов выделены с высокими выходами йоднитроалкены.

Результаты и обсуждение

Предложенная система нитраты щелочных металлов / I₂ (KI) в уксусной кислоте является доступной и безопасной в органическом синтезе. Для изучения механизма реакций и экспериментального подтверждения образования нитрилгалогенидов *in situ* мы заменили йодид в изучаемой системе на другие галогениды (фторид-, хлорид-, бромид-) и провели реакции с 9-метилкарбазолом, так как данное соединение обладает повышенной активностью в реакциях электрофильного замещения. При использовании в системе NO₃⁻/HAc йода основным продуктом реакции был 3,6-диод-9-метилкарбазол с высоким выходом. А при использовании йодида или бромиды выделяли смесь продуктов галогенирования и нитрования. С фторидом или хлоридом в изучаемой системе были выделены только продукты нитрования. На основании полученных данных предположили образование нитрилгалогенидов в этих системах и их разную диссоциацию.

Для подтверждения механизма образования нитрилгалогенидов и доказательства влияния природы добавленных галогенидов (или йода) в системе NO₃⁻/HAc при 85 °С экспериментально определили концентрацию оксида азота (IV) (табл. 1). Для этого использовали стандартную методику улавливания газа (NO₂) пленочным хемосорбентом и фотометрическое определение NO₂⁻-аниона.

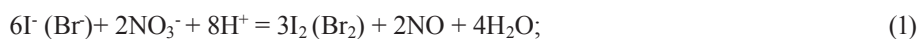
Таблица 1. Количественное определение NO₂ в системе I₂ (или Hal⁻)* / NO₃⁻ в HAc

Table 1. Quantitative determination of NO₂ in the I₂ (or Hal⁻)* / NO₃⁻ system in HAc

Реагент NO ₃ ⁻ /HAc	Время реакции, ч	Оптическая плотность, D	C, мг/л	n, ммоль
-	1	0,12	0,021	0,04
-	5	0,44	0,176	0,33
KI	1	0,67	0,26	0,53
KBr	1	0,7	0,28	0,57
KCl	1	0,051	0,04	0,008
NaF	1	0,097	0,097	0,019
I ₂	1	0,5	0,19	0,38
I ₂	5	1,5	0,63	1,26

*Hal = F, Cl, Br, I.

Обнаружили, что природа галогенида определяет количество образующегося в системе NO₂. Наиболее вероятный путь образования нитрилиодида и нитрилбромида протекает через ряд окислительно-восстановительных реакций:



Окислительно-восстановительные реакции (1) и (2) известны и термодинамически возможны с большими отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса.

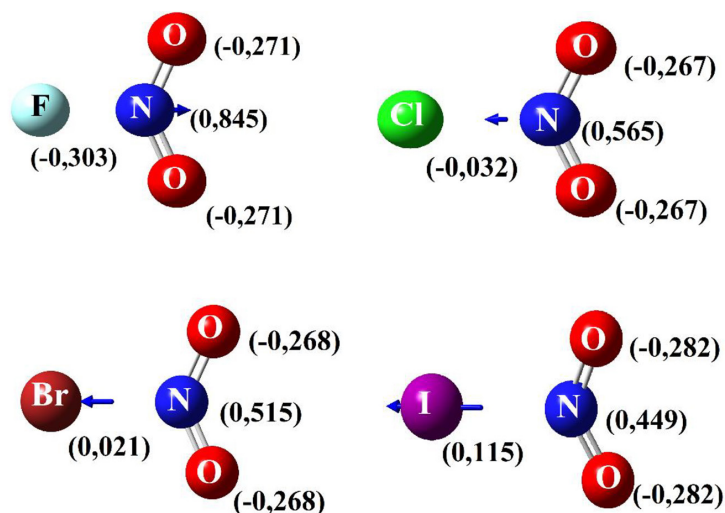
При использовании йода, йодидов или бромидов выделяется оксида азота (IV) значительно больше, чем при использовании хлоридов или фторидов щелочных металлов (табл. 1) из-за отсутствия окислительно-восстановительных взаимодействий между хлорид-ионами, фторид-ионами и нитратами щелочных металлов в кислой среде. Энергия Гиббса этих реакций имеет положительные значения. Однако может происходить реакция $X^- + NO_2^+ \rightarrow XNO_2$ по пути ионного связывания. Известно [8], что нитрилхлорид и нитрилфторид являются стабильными частицами. Тогда как нитрилбромид и нитрилийодид существуют в равновесии с Br_2 или I_2 и NO_2 . Мы проверили растворимость солей галогенидов щелочных металлов в уксусной кислоте, для этого растворили 1 ммоль галогенида в 5 мл уксусной кислоты и нагрели до 85 °С. Экспериментальные данные растворимости солей (KI, KBr, KCl, NaF) в уксусной кислоте имеют близкие значения (от 0,175 до 0,190 моль/л), а количество NO_2 в зависимости от того, какой в реакционной системе галогенид, резко меняется. Следовательно, наше предположение о том, что образование нитрилфторида и нитрилхлорида идет по пути ионного связывания галогенида и нитроний-катиона не исключает образования нитрилгалогенидов в изучаемых нами системах.

Для анализа строения и реакционной способности ряда нитрилгалогенидов $HalNO_2$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) проведен квантово-химический расчет с использованием стандартного пакета программ *Gaussian-03*. Для проведения теоретических исследований применили метод функционала плотности (DFT) B3LYP с полноэлектронным базисным набором DGDZVP [12, 13]. Данный метод широко используется в последние годы для расчетов соединений, содержащих атомы V периода, включая йод. Метод позволяет получить точные результаты в предсказании геометрических и термодинамических характеристик [14, 15]. Для изучения природы связей в молекулах нитрилгалогенидов использовали приближение натуральных орбиталей связи (NBO).

Модели рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, а отсутствие мнимых частот колебаний подтверждает их стационарный характер. Расчеты геометрии и термодинамических величин в растворе проведены вышеуказанными методами с использованием модели поляризованного континуума (PCM) [16], в качестве растворителя был выбран ацетонитрил, близкий по полярности к уксусной кислоте. Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298,15 К, 1 атм) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии.

На основании проведенных квантово-химических расчетов построены модели молекул нитрилгалогенидов (рис. 1, табл. 2), определено распределение зарядов NBO и направление вектора дипольного момента. Длина связи $Hal-N$ в ряду галогенов ($F - Cl - Br - I$) закономерно увеличивается, а индекс Виберга, который показывает кратность связи, уменьшается. Значит, среди нитрилгалогенидов связь $I - N$ наименее прочная и более склонна к разрыву.

Дефицит электронной плотности на атоме галогена в соединениях $HalNO_2$ растет при переходе от фтора к йоду в соответствии с электроотрицательностью атомов галогенов, а положительный заряд на атоме азота нитрогруппы снижается. Электронная плотность связи $F - N$ в молекуле FNO_2 сильно смещена к атому фтора и дает возможность использования нитрилфторида в качестве нитрующего реагента [13].

Рис. 1. Модели молекул NO_2Hal , оптимизированных методом B3LYP/dgdzvpFig. 1. Models of NO_2Hal molecules optimized by the B3LYP/dgdzvp methodТаблица 2. Геометрия молекул NO_2Hal Table 2. Geometry of NO_2Hal molecules

Hal	μ	l, нм	$q_{\text{NBO Hal}}$	$q_{\text{NBO N}}$	Δq	$\omega(\text{Hal})$	$\omega(\text{N})$	w N-Hal
						%		
F	-0,5014	1,478	-0,303	0,845	1,148	61,8	38,2	0,6853
Cl	0,2899	1,900	-0,032	0,565	0,597	44,1	55,9	0,6969
Br	0,6442	2,067	0,021	0,515	0,494	40,4	59,6	0,6612
I	1,3373	2,286	0,115	0,449	0,334	34,8	65,2	0,6295

Примечание: μ – дипольный момент молекулы; l – длина связи Hal-N, нм; w – индекс Виберга связи Hal-N; q_{NBO} – заряд на атоме, рассчитанный NBO; ω – распределение (доля) электронной плотности связи Hal-N, %

Связи Cl – N и Br – N наименее полярны среди нитрилгалогенидов с незначительным смещением электронной плотности (ω , %) к атому азота (табл. 2), что позволяет использовать их не только как ионные, но и как радикальные реагенты в органическом синтезе. В молекуле INO_2 электронная плотность связи I – N сильно смещена к нитрогруппе, поэтому йод может выступать в качестве электрофила.

Для нитрилгалогенидов выполнены расчеты термодинамических параметров гомолиза и гетеролиза связей Hal-N в нитрилгалогенидах методом B3LYP/dgdzvp, данные которых приведены в табл. 3.

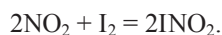
Из термодинамических расчетов гомолиза и гетеролиза нитрилгалогенидов следует, что легче всего разрывается связь в нитрилйодиде. Очевидно, связь I – N в молекуле нитрилйодида поляризуется с образованием I^+ под влиянием субстратов с выраженным нуклеофильным характером (карбазол, анизол и т. п.). А для непредельных соединений наиболее термодинамически выгоден радикальный распад с образованием частиц I^\bullet и $\bullet\text{NO}_2$ (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические параметры гомолиза и гетеролиза NO₂Hal (метод B3LYP/dgdzvp)Table 3. Thermodynamics parameters of NO₂Hal homolysis and heterolysis (B3LYP/dgdzvp method)

Hal	ΔG,	ΔH,	ΔS ккал/моль·К	ΔG раствор, ккал/моль
	ккал/моль			
Гомолиз Hal-NO ₂ → Hal [•] + NO ₂ [•]				
F	43	51	30	45
Cl	22	30	29	23
Br	17	25	28	18
I	11	19	28	13
Гетеролиз Hal-NO ₂ → Hal ⁺ + NO ₂ ⁻				
F	=	=	=	=
Cl	262	270	27	188
Br	256	234	26	156
I	183	191	26	118
Гетеролиз Hal-NO ₂ → Hal ⁻ + NO ₂ ⁺				
F	147	151	15	63
Cl	122	114	14	41
Br	104	109	14	42
I	100	105	13	44

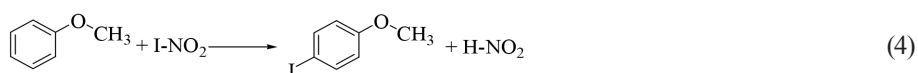
Изучив термодинамику процессов диссоциации нитрилгалогенидов, установили, что электрофильная галогенирующая активность уменьшается в ряду нитрилгалогенидов от Cl к I, а свободнорадикальная реакционная способность возрастает от FNO₂ < ClNO₂ < BrNO₂ < INO₂. Квантово-химические расчеты позволили подтвердить схему механизма йодирования аренов и йоднитрования непредельных углеводородов и объяснить разную природу продуктов в реакциях с нитрильодидом, а также уточнить схемы механизмов реакций галогенирования аренов и йоднитрования производных алкинов.

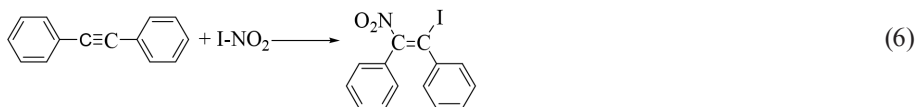
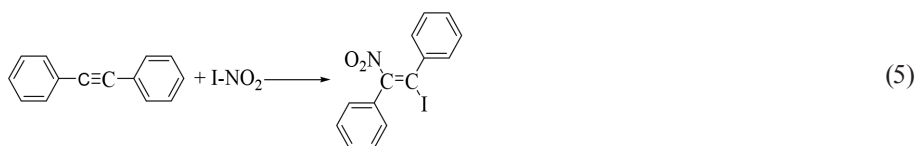
Для этого мы рассчитали термодинамические характеристики реакции (3):



Определили, что свободная энергия Гиббса реакции в растворе равна +11 ккал/моль, а энтальпия +1 ккал/моль, что подтверждает равновесный характер реакции (3). Дальнейший распад нитрильодида зависит от природы субстрата; так, с ароматическими соединениями идет образование I⁺, а в реакциях с производными алкинов образуются радикальные частицы.

Для реакций взаимодействия нитрильодида с анизолом с образованием п-йоданизола (реакция 4), а также реакции взаимодействия нитрильодида с дифенилацетиленом (реакции 5 и б) получили значения свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии (табл. 4).





Квантово-химический расчет термодинамики реакций нитрилйодида с аренами и алкинами показывает возможность получения основных продуктов йодирования аренов или двойной функционализации алкинов.

При стандартных условиях свободная энергия Гиббса изучаемых реакций (4–6) (табл. 4) близка к нулю, что указывает на состояния химического равновесия. При комнат-

Таблица 4. Значения ΔG , ΔH , ΔS для реакций (4–6)

Table 4. Values ΔG , ΔH , ΔS for reactions (4–6)

Реакция	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG_{p-p}
	ккал/моль		ккал/моль*К	ккал/моль
(4)	-3	-2	-1	-6
(5)	-11	-25	-46	-12
(6)	-10	-25	-49	-13

ной температуре изучаемые реакции практически не протекают, для образования продуктов необходимо нагревание от 60 до 85 °С. При температуре 85 °С получены п-йоданизол (реакция 4) с выходом 92 %. Выходы продуктов составили в реакции (5) Е – йоднитростильбена 44 %, а в реакции (6) Z – йоднитростильбена 12 %.

Вывод

Экспериментально и теоретически доказано образование нитрилйодида в системах I₂ (или I) / нитраты щелочных металлов в уксусной кислоте. Установлено, что образующийся нитрилйодид обладает йодирующей способностью по отношению к ароматическим соединениям.

Квантово-химическим расчетом подтвержден механизм получения нитрилгалогенидов. Изучены химические свойства, установлена возможность их распада по гомо- и гетеролитическому пути в зависимости от условий реакции и природы субстрата.

Составлен сравнительный ряд электрофильной галогенирующей активности нитрилгалогенидов по отношению к аренам и свободнорадикальной реакционной способности по отношению к алкинам.

Полученные теоретические и экспериментальные данные позволяют прогнозировать поведение неорганических нитрилгалогенидов в заданной реакционной массе, что даст возмож-

ность вести направленный синтез при получении продуктов галогенирования, нитрования или двойной функционализации – галогеннитрования.

Список литературы / References

1. Abdulkarim H. A. Mohammed, Nagendrappa G. Generation of nitryl chloride from chlorotrimethylsilane-acetyl nitrate reaction: A one-pot preparation of gem-chloronitro compounds from oximes. *Journal Chemical Sciences* 2010. Vol. 122 (4), P. 571–577.
2. Prebil R., Stavber S. Aerobic oxidative α -iodination of carbonyl compounds using molecular iodine activated by a nitrate-based catalytic system. *Tetrahedron* 2014, Vol. 55 (41), P. 5643–5647.
3. Hlekhlai S., Samakkanad N., Sawangphon T., Pohmakotr M., Reutrakul V., Soorukram D., Jaipetch T., Kurakkan C. Oxone/KI-Mediated Nitration of Alkenes and Alkynes: Synthesis of Nitro- and β -Iodonitro-Substituted Alkenes. *European journal of organic chemistry* 2014, Vol. 33, P. 7433–7442.
4. Fan Yu., Zhou B., Chen K., Wang B., Li X., X. Xu A Facile Synthesis of β -Iodonitro Alkenes via Iodonitration of Alkynes with *tert*-Butyl Nitrite and Iodine. *Synlett* 2017. Vol. 28 (13), P. 1657–1659.
5. Mitroo D., Gill T., Haas S., Pratt K. A., Gaston C. J. ClNO₂ Production from N₂O₅ Uptake on Saline Playa Dusts: New Insights into Potential Inland Sources of ClNO₂. *Environmental Science and Technology* 2019. Vol.53 (13), P. 7442–7452.
6. Yusubov M. S., Perederina I. A., Kulmanakova Yu. Y., Filimonov V. D., Chi K.-W. Reactions of alkynes with iodine and potassium iodide in acetic acid in the presence of nitrates simple synthesis of 1-iodo-2nitroalkenes. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 1999. Vol. 35 (9), P. 1264–1272.
7. Федоров Б.С., Еременко Л. Т. Нитрование спиртов фтористым нитрилом. *Изв. АН. Серия хим.* 1997. № 5. С. 1059–1060. [Fedorov B. S., Eremenko L. T. Nitration of alcohols fluorinated nitrile. *Izv. AN. Seriya khim.* 1997. № 5, P. 1059–1060. (In Russ.)]
8. Cherpakov A.V., Makhonkov D. I., Rodmin M. A., Beletskaya I. P. Catalytic and stoichiometric bromination of aromatic compounds in aqueous trifluoroacetic acid in the presence of nitrogen-containing dyes. *Journal of Organic Chemistry* 1988. Vol. 24(2), P. 248–255.
9. Крылов Е.Н., Цветкова Д. В. Теоретический анализ активности нитроний-галогенидов в реакциях ароматического нитрования и галогенирования. *Вестник Ивановского государственного университета. Серия: Естественные, общественные науки* 2017. № 2. С. 54–62. [Krylov E. N., Tsvetkova D. V. Theoretical analysis of the activity of nitronium halides in the reactions of aromatic nitration and halogenation. *Bulletin of Ivanovo state University. Series: Natural and social Sciences* 2017. N2, P. 54–62. (In Russ.)]
10. Peterson K.A., Francisco J.S. An ab initio investigation of the ground and low-lying singlet and triplet electronic states of XNO₂ and XONO (X = Cl, Br, and I). *Journal of Chemical Physics* 2014. Vol. 140 (4).
11. Suo C., Xiaowei Z., Hui Z., Xiaohong G., Xiangguo H. Switchable Synthesis of Iodoalkynes and Diiodoalkenes from Terminal Alkynes. *Chinese Journal Organic Chemistry* 2018. Vol. 38(5), P. 1172–1176.
12. Parra R.D. Metal-ion binding via a cyclic network of intramolecular halogen-bonded interactions: a theoretical study. *Molecular Physics. An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 2016. Vol. 114(9), P. 1495–1493.

13. Yurieva A. G., Poleshchuk O. Kh., Filimonov V. D. Comparative analysis of a full-electron basis set and pseudopotential for the iodine atom in DFT quantum-chemical calculations of iodine-containing compounds. *Journal of structural chemistry* 2008. Vol. 49(3), P. 548–552.

14. Зверева М.Н., Полещук О.Х., Яркова А.Г., Долгушина Л.В., Горностаев Л.М. Исследование механизма реакции аминирования методом функционала плотности. *Современные наукоемкие технологии* 2010. № 6. С. 7–15. [Zvereva M. N., Poleshchuk O. H., Yarkova A. G., Dolgushina L. V., Gornostaev L. M. Investigation of the mechanism of the amination reaction by the density functional method. *Sovremennye naukoymkie tekhnologii* 2010. № 6, P. 7–15. (In Russ.)]

15. Андриенко О.С., Гусев А. Л., Егоров Н. Б., Жерин И. И., Казарян М. А., Обмуч К. В., Полещук О. Х. Исследование свойств изотопов серы методами колебательной спектроскопии и квантовой химии. *Альтернативная энергетика и экология* 2013. № 5–1, С. 75–81. [Andrienko O. S., Gusev A. L., Egorov N. B., Zherin I. I., Kazaryan M. A., Obmuch K. V., Poleshchuk O. H. Investigation of the properties of sulfur isotopes by vibrational spectroscopy and quantum chemistry. *Alt'ernativnaya energetika i ekologiya* 2013. № 5–1, P. 75–81. (In Russ.)].

16. Solimannejad M., Ramezan V., Trujillo C., Alkorta I., Sánchez-Sanz G., Elguero J., Competition and Interplay between σ -Hole and π -Hole Interactions: A Computational Study of 1:1 and 1:2 Complexes of Nitryl Halides (O_2NX) with Ammonia. *Journal of Physical Chemistry* 2012, Vol. 116 (21), P. 5199–5206.