Ph. D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Havasi Balázs

# Instabil nitril-oxidok és furoxánok előállítása és szerkezetvizsgálata

Témavezető:

Dr. Pasinszki Tibor

Készült a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékén

Budapest, 2005.

**Bevezetés**

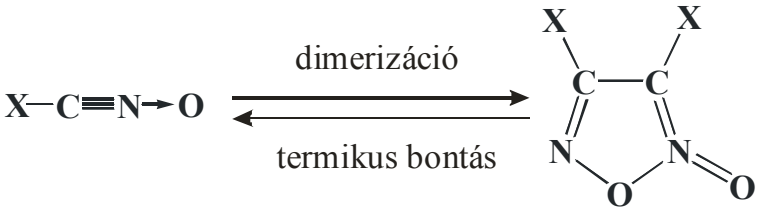
A nitril-oxidok (X-CNO) jól ismert instabil anyagok. Nagyon reakcióképesek, melyek rendszerint stabil furoxánná dimerizálnak, ezért *in situ* állítják őket elő a különböző kémiai reakciókban. Leginkább 1,3-dipólusként viselkednek, fontos kiindulási anyagok cikloaddíciós reakciókban, heterociklusos vegyületek, köztitermékek, biológiailag aktív anyagok szintézisében. Sóikat, a fulminátokat régóta használják, mint robbanóanyagokat.

A nitril-oxidok szerkezeti szempontból is érdekesek, különösen az XCNO váz kvázilinearitásának vizsgálata volt az utóbbi évtizedekben a kutatások középpontjában. E szempontból a kisméretű szubsztituenst tartalmazó nitril-oxidok különösen fontosak. Érdemes megemlíteni, hogy a kisebb nitril-oxidok az asztrokémia szempontjából is fontos molekulák, mert előfordulhatnak a csillagközi térben, különösen azok, melyek C, N, O és H atomokat tartalmaznak.

A furoxánok (1-oxa-2,5-diazol-2-oxidok) már a XIX. század második fele óta ismert stabil vegyületek. A kapcsolódó szubsztituensek minőségétől függően megkülönböztethetünk szimmetrikus, illetve aszimmetrikus furoxánokat, ezen belül az X egyértékű ligandumoknak megfelelően számos szerkezet vezethető le belőlük. A gyűrűben található két nitrogén- és egy oxigénatom miatt nagy energiatartalmú vegyületek, a gyűrű felnyílása sokszor heves, és a szubsztituens jellegéből adódóan ez fokozódhat (pl. nitrovegyületek esetén).

A furoxánok ugyancsak érdekes, speciális szerkezettel rendelkeznek, az elektronnegatív O- és N-atomok miatt a gyűrű negatív töltésű, így az irodalom „elektronokban gazdag” szerkezetnek hívja őket. A gyűrű sík szerkezetű, tehát van lehetőség a delokalizált rendszer kialakulására. A szubsztituensek függvényében, a különböző kölcsönhatások mértékéből adódóan változik a furoxánok stabilitása és geometriája. A furoxánok stabil anyagok, melyek a helyettesítő csoporttól (X) függően termikusan bonthatók a monomer nitril-oxiddá (1. ábra).

A furoxánok a XX. században váltak fontos ipari alapanyaggá. Találunk köztük különféle növényvédőszereket, biológiailag aktív anyagokat. Fontos megemlíteni a furoxánok biológiai hatását, amely leginkább azzal magyarázható, hogy az öttagú gyűrűből az élő szervezetekben NO szabadulhat fel.




**1. ábra**

Kapcsolat a nitril-oxidok és furoxánok között

Munkám célja olyan nitril-oxidok és furoxánok előállítása és szerkezetvizsgálata volt, melyek még nem ismertek, vagy keveset tudunk róluk. Spektroszkópiai szempontból különösen azok a származékok fontosak, melyek kisméretű helyettesítő csoportot tartalmaznak, ezért munkám során a H-, F-, Cl-, Br-, I-, $CH_3$-, $CF_3$-, NC-, HCC-helyettesített származékokkal foglalkoztam. A molekulák szerkezetvizsgálatához rezgési (IR/Raman) spektroszkópiai, valamint kvantumkémiai módszereket használtam.

**Kísérleti/számítási módszerek**

Az eddigi tapasztalatok alapján a DFT módszerek igen sikeresnek bizonyultak e molekulák szerkezetvizsgálatánál, különösen a reakciók energetikájának vizsgálatánál, ezért munkám során ezt használtam. Az alkalmazott módszer a B3LYP volt és a használt bázis a 6-311G(d)-től cc-pVTZ-ig volt a probléma jellegétől függően. A nitril-oxidok linearitásának kérdésében a pontos leíráshoz legalább a CCSD(T) szintet és nagy bázist kell használni, mert a nitril-oxidok elektronrendszere leírásánál fontos szerepe van a dinamikus elektronkorreláció

minél pontosabb figyelembe vételének, ezért ennek leírására a CCSD(T)/cc-pVTZ módszert alkalmaztam. Számításaimat a Gaussian 98 (Revision A9) program segítségével végeztem.

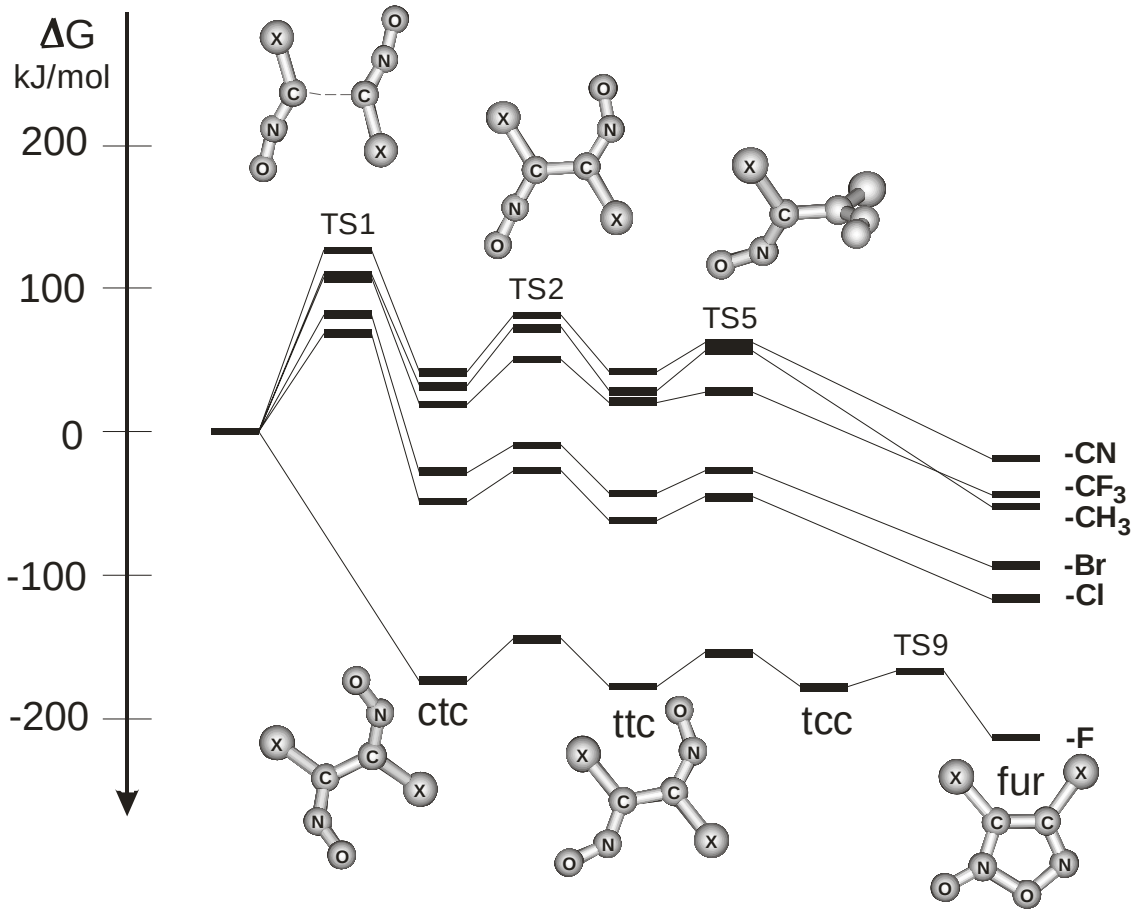
Gázfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálatokat az analitikai infravörös (4000-400 $cm^{-1}$) tartományban Nicolet Nexus 870 FT-IR spektrométer segítségével végeztem, amelyet egy gázfázisú mérésre alkalmas átfolyó típusú, KBr-ablakkal ellátott cellával szereltem fel. A reakciótérből, U-csöves csapdából vagy a mintavevő edényből kijövő anyagot folyamatosan pumpáltam a cellán keresztül, melyet egy rotációs szivattyú segítségével oldottam meg. Folyadékfázisú infravörös spektrumok felvételéhez Perkin-Elmer System 2000 FT-IR készüléket használtam. A mérést szobahőmérsékleten, két KBr ablak között szétkent folyadékfilmen végeztem. Szilárd és folyadékfázisú Raman-spektroszkópiai mérésekhez 4000-150 $cm^{-1}$ tartományban Bruker RFS 100 FT-Raman készüléket használtam. A fényforrás Nd-YAG (1064 nm) lézer volt.

## Eredmények

### I. Egyszerű nitril-oxidok dimerizációja

1. A nitril-oxidok dimerizációjának kvantumkémiai vizsgálata során megállapítható volt, hogy a furoxánokká történő dimerizáció többlépéses folyamat és biradikális dinitrozo-etilénszerű intermediereken keresztül megy végbe. A nitril-oxidok furoxánná történő dimerizációjának legalacsonyabb energiájú útvonala a 2. ábrán látható. A folyamat sebesség-meghatározó lépése az első lépés (**TS1**). A halogénszármazékok (F-, Cl-, Br-) esetén a dimerizáció aktiválási energiája alacsony (az FCNO gát nélkül izomerizál), az alkilszármazékok ($CH_3$-, $CF_3$-) és az NC-származék esetén pedig magasabb. Ez utóbbi esetben a furoxánok a két monomerhez képest termodinamikailag kevésbé stabilak,

mint a halogénszármazékok esetén, valamint a köztitermékekhez tartozó átmeneti állapotok energiái összemérhetők a **TS1** energiájával.




2. ábra

A nitril-oxidok dimerizációja furoxánná a legalacsonyabb energiájú útvonalon

2. A nitril-oxidok szinkron dimerizációja 1-oxa-2,4-diazol-4-oxidokat illetve 1,4-dioxa-2,5-diazinokat eredményez. Ezek a molekulák termodinamikailag stabilabbak a furoxánoknál, viszont a hozzájuk vezető aktiválási energia 1.5-2-szer magasabb.
3. Az NCCNO dimerizációja esetén a lehetséges reakciók száma nagyobb, mert a molekulában az NC-csoport is képes addíciós folyamatokban részt venni. Így szabad CNO-csoportot tartalmazó vegyület keletkezik, amely tovább reagálhat. Ebből az

következik, hogy az NCCNO-nál polimerizáció is elképzelhető. Az NCCNO molekula oligomerizációjának vizsgálatakor megállapítható volt, hogy az átalakulási reakciók aktiválási energiája egymással összemérhető, tehát minden termék keletkezésével számolni kell.

## II. A HCNO oligomerizációja

1. A HCNO oligomerizációjának kvantumkémiai vizsgálatakor kiderült, hogy a többi nitril-oxidra jellemző dimerizáción kívül, amely furoxánhoz vezet és nyílthéjú biradikális intermediereken keresztül zajlik, egy másik reakcióút is létezik. Ebben a folyamatban a hidrogénatom az egyik szénatomról a másik szénatomra „ugorhat át", amely során egy dimer szerkezetű nitril-oxid (2-hidroximino-acetonitril-oxid; HO-N=CH-CNO) keletkezik. Ennek a terméknek a relatív stabilitása összemérhető a furoxán stabilitásával, és kulcsfontosságú intermedier az oligomerek keletkezéséhez.
2. A HO-N=CH-CNO tovább reagálhat, amely reakció során trimer és tetramer szerkezetű vegyületek keletkeznek. A trimerizáció során furoxán szerkezetű trimer HCNO vegyületek, valamint a H-átugrással létrejövő 2,3-bisz(hidroximino)propionitril-oxid (HO-N=C(CH=NOH)-CNO) is létrejöhet. Ezek keletkezésének a mechanizmusa és energiaviszonyai a dimerizációval analógok, habár a trimerizáció nagyobb aktiválási energiát igényel.
3. A trimerizáció során metafulminursav keletkezhet a fenti nitril-oxid gyűrűzárásával. A gyűrűzárás aktiválási energiája önmagában magas, de egy vízmolekula reakciópartnerként való figyelembe vételével lecsökken.
4. A tetramerizáció során a dimer HO-N=CH-CNO önmagával reagálhat, és biradikális intermediereken keresztül tetramer szerkezetű furoxán, izocianilsav keletkezik. Az

izocianilsav keletkezése nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a trimerek keletkezése, de még mindig exoterm a két dimer HO-N=CH-CNO-hoz képest.

5. A monomer HCNO és a trimer 2,3-bisz(hidroximino)propionitril-oxid (HO-N=C(CH=NOH)-CNO) reakciójával egyéb aszimmetrikus tetramer furoxánok, és tetramer szabad CNO-t tartalmazó molekulák keletkezhetnek. A keletkező termékek stabilitása összemérhető az izocianilsav stabilitásával.
6. A HCNO-t az irodalmi recept alapján előállítottam, és dimerizációját vizsgáltam. A kicsapdázott szilárd HCNO -20 °C-on robbanásszerű hevességgel elreagált, felrobbant.

## III. A HCCCNO szerkezete és stabilitása

1. A prop-2-inonitril-N-oxidot (HCC-CNO) a számítások a vele izoelektronos NCCNO-hoz hasonlóan lineáris molekulának jósolják. A molekula deformációs potenciálgörbéi lineáris szerkezetet mutattak kevés anharmonicitással.
2. A molekula lehetséges monomolekuláris és kötésdisszociációs folyamatait megvizsgálva a számítások alapján megállapítható, hogy a molekula előállítható, és magasabb hőmérsékleten valószínűleg monomolekulárisan a stabilabb HCCNCO-vá izomerizál, kondenzált fázisban pedig a többi nitril-oxidhoz hasonlóan dimerizál vagy az NCCNO-hoz hasonlóan polimerizál.

## IV. A $CF_3CNO$ szerkezete és stabilitása

1. Meghatároztam a trifluoracetonitril-oxid ($CF_3CNO$) szerkezetét kvantumkémiai módszerekkel. A B3LYP módszer a molekulát lineárisnak írta le, míg a CCSD(T) módszer hajlott szerkezetet jósolt. A molekula deformációs potenciálgörbéi egyéb kvázilineáris nitril-oxidhoz (BrCNO illetve ClCNO) hasonlóak.

2. A $CF_3CNO$ dimerizációs folyamatai mellett (ld. I/1. pont) megvizsgáltam a molekula lehetséges monomolekuláris izomerizációs útvonalait és kötésdisszociációs folyamatait. Megállapítható volt, hogy a $CF_3CNO$ magasabb hőmérsékleten valószínűleg monomolekulárisan $CF_3NCO$-vá izomerizál, illetve a $CF_3CNO \rightarrow {}^1CF_3CN + {}^1O$ folyamatban disszociál. Kondenzált fázisban a többi nitril-oxidhoz hasonlóan dimerizál.

## V. A $CF_3CNO$ előállítása és infravörös spektroszkópiai szerkezetvizsgálata

1. A $CF_3CNO$-t trifluoracetohidroximoil bromidból ($CF_3C(Br)NOH$) hidrogén-bromid kihasításával állítottam elő. Ezt háromféle módon hajtottam végre: trietil-aminnal történő gázfázisú reakcióval, gázfázisú pirolízissel, valamint HgO-dal történő szilárd-gáz reakcióval. A legtisztább anyagot a legjobb kitermeléssel a HgO-dal történő szilárd-gáz reakcióval kaptam. A keletkező $CF_3CNO$-t egy -126 °C-os csapdán vezettem át. Ezen a hőmérsékleten csak a $CF_3CNO$-nak volt elegendő tenziója, hogy a mintatérbe kerüljön.
2. A $CF_3CNO$ infravörös spektrumában az IR sávok szerkezete összhangban van egy lineáris vagy kvázilineáris CCNO vázzal. A spektrumban a bonyolult kombinációs sávok, a kis mértékű felhasadás és a forró sávok miatt nem lehetett egyértelműen megállapítani, hogy a molekula lineáris-e vagy hajlott, de a spektrum összeegyeztethető egy lineáris vagy kvázilineáris szerkezettel.

## VI. Kísérletek dijód-furoxán előállítására

1. A dijód-furoxánt az irodalomban megismert furoxán-előállítási módok analógiájára szerettem volna előállítani. A jód-ecetsavból füstölgő salétromsavval végzett reakció, valamint a dijód-glioximból kiinduló gyűrűzárásos reakciók is sikertelenek voltak.
2. Az irodalmi recept alapján elvégeztem a higany-fulminát jóddal történő reakcióját is, melyet többször meg is ismételtem a kiindulási anyagok arányának és az oldószer

változtatásával. A folyamatok során ugyancsak nem kaptam furoxánt. A dijód-furoxán előállítása és szerkezetvizsgálata továbbra is nyitott kérdés.

3. A kísérleti munkát a diklór-, dibróm- és dijód-glioxim előállításával egészítettem ki, mely tartalmazza a dibróm-glioxim egy új, eddig nem ismert előállítását. A folyamat során a glioximot N-bróm-szukcinimiddel reagáltattam bázis (DMF) jelenlétében.

## VII. A furoxán előállítása és szerkezetvizsgálata

1. A furoxánt az irodalomban ismert recept módosításával állítottam elő, glioximot $NO_2$ gázzal reagáltattam. Az eljárás során gyakorlatilag tiszta (>95%) nyersterméket kaptam. A terméket desztillációval tisztítottam, amely ezután alkalmas volt a rezgési spektroszkópiai vizsgálatokra.
2. A molekula gázfázisú termolízise a halogénszármazékokhoz hasonlóan nem eredményez nitril-oxidot. A termolízis már 200 °C-on kezdődik és 400 °C-on már teljes. A legintenzívebb pirolízistermékek: HNCO, HCN, $CO_2$ és $H_2O$.
3. A számított NPA-töltések alapján a gyűrű elektronban gazdag szerkezetű. A Gordy-kötésrendek alapján a molekulában található legerősebb kötés az exociklikus NO kötés. A legalacsonyabb rendű kötés, a hasadásra legérzékenyebb pont a gyűrűben található N és O közötti kötés.
4. A furoxán nyújtott aszimmetrikus pörgettyű és $C_s$ szimmetriája van. Az IR spektrum finomszerkezete összhangban van ezzel a szerkezettel. A spektrum legintenzívebb sávja a normálkoordináta analízis alapján a legerősebb kötéshez (exociklikus NO) rendelhető.

## VIII. A bisz(trifluormetil)furoxán előállítása és szerkezetvizsgálata

1. A bisz(trifluormetil)-furoxánt megpróbáltam $CF_3CH{=}NOH$-ból oxidációval ($MnO_2$), valamint $CF_3CH_2COOH$ füstölgő salétromsavval történő reakciójával is előállítani, de ezek sikertelennek bizonyultak.
2. A bisz(trifluormetil)-furoxánt a monomer nitril-oxid dimerizációval állítottam elő. A tiszta $CF_3CNO$-t -196 °C kicsapdáztam, majd szobahőfokra felmelegedni hagytam. Az anyagot -77 °C-on vákuum alatt tisztítottam.
3. A molekula gázfázisú termolízise az alkil-furoxánokhoz és a diciano-furoxánhoz hasonlóan tiszta monomert eredményez. A pirolízis már 400 °C-on kezdődött. 500 °C-on tiszta monomert lehetett kapni, és 600 °C felett már nem voltak láthatók a dimer sávjai.
4. A számított NPA-töltések alapján a gyűrű ugyancsak elektronban gazdag szerkezetű. A Gordy-kötésrendek alapján a molekulában található legerősebb kötés itt is az exociklikus NO kötés. A legalacsonyabb rendű kötés, a hasadásra legérzékenyebb pont a gyűrűben található N és O közötti kötés.
5. Az infravörös és Raman-spektrum a furoxánokra jellemző „ujjlenyomatot” mutatja a sávhelyek és a rezgési analízis tekintetében. A spektrum legnagyobb hullámszámú sávja a normálkoordináta analízis alapján az exociklikus NO kötéshez rendelhető.

## *Publikációk jegyzéke:*

A doktori munkám részét képező publikációk:

1. Tibor Pasinszki, Balázs Havasi, Nicholas P. C. Westwood: közlésre elfogadva (*J. Phys. Chem. A*)

   Címe: Dimerization of nitrile oxides: a quantum-chemical study

2. Balázs Havasi, Tibor Pasinszki, Nicholas P. C. Westwood: *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109(17), 3864-3874.

   Címe: Gas-phase infrared and *ab initio* study of the unstable $CF_3CNO$ molecule and its stable furoxan ring dimer

3. Tibor Pasinszki, Balázs Havasi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5(2), 259-267.

   Címe: Quantum-chemical study of the structure and stability of ethynyl pseudohalides: HC≡C–NCO and its isomers

Egyéb publikációk:

1. Tibor Pasinszki, Balázs Havasi, Attila Kovács: *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107(11), 1720-1726.

   Címe: Midinfrared and quantum-chemical study of the structure, conformation, and isomerization of the unstable $CH_3CH_2OCN$ molecule

2. Tibor Pasinszki, Balázs Havasi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5(9), 1752-1759.

   Címe: Synthesis, spectroscopy and structure of $CF_3CH_2OCN$, $CF_3CH_2NCO$, and $(CF_3CH_2O)_2CNH$