

# Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek előállítása és spektroszkópiai jellemzése mátrixizolációs technikával

KREBSZ Melinda,<sup>a</sup> BAZSÓ Gábor,<sup>a</sup> PACSAI Bálint,<sup>b</sup> MÁJUSI Gábor,<sup>b</sup>  
TARCZAY György<sup>a,\*</sup> és PASINSZKI Tibor<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Molekulaspektroszkópiai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet, Pázmány P. s. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>Fizikai Fémorganikus Kémiai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet, Pázmány P. s. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

A nitril-szulfidok ( $X-C\equiv N\rightarrow S$ ) és a nitril-szelenidek ( $X-C\equiv N\rightarrow Se$ ) olyan rokon vegyületek, melyeknek várhatóan nem csak szerkezete, hanem kémiai tulajdonságai is hasonlóak lesznek. Noha nitril-szulfidokat évtizedek óta használnak, mint reaktív intermediereket a szerves kémiában,<sup>1-3</sup> nitril-szelenidekről még igen keveset tudunk, és gyakorlati felhasználásuk még nem ismert.<sup>3</sup>

A nitril-szulfidok instabil vegyületek, melyeket tiszta állapotban nem lehet izolálni.<sup>1-3</sup> Létezésük első közvetett bizonyítékát 1970-ben szolgáltatták,<sup>4</sup> és az azt követő évtizedekben számos módszert dolgoztak ki nitril-szulfidok oldatban történő *in situ* előállítására,<sup>1-3</sup> ami lehetővé tette, hogy felhasználják őket különféle cikloaddíciós reakciókban heterociklusos vegyületek szintézisére. Ezek a szerves kémiai reakciók, illetve az izolált cikloadduktok szolgáltatták a legtöbb közvetett bizonyítékot a nitril-szulfidok létezésére. Szerkezetüket kísérleti módszerekkel még nem határozták meg, mivel nem lehetett őket tiszta szilárd állapotban előállítani. Jelenleg még olyan módszerek sem ismertek, melyekkel gázfázisba vihetők lennének spektroszkópiai vizsgálatokhoz szükséges koncentrációban. Kísérleti munkáink megkezdése előtt csupán két nitril-szulfid (PhCNS és CH<sub>3</sub>CNS)<sup>5,6</sup> létezését bizonyították mátrixizolációs IR (MI-IR) és UV (MI-UV) spektroszkópiai módszerekkel.

Nitril-szelenideket eddig még nem sikerült oldatban előállítani,<sup>7</sup> így létezésükről közvetett preparatív kémiai bizonyítékok sincsenek. A benzonitril-szelenid (PhCNSe) létezését mátrixizolációs IR és UV spektroszkópiai módszerekkel igazolták 1977-ben.<sup>7</sup>

Kísérleti megfigyelések<sup>2,3</sup> és elméleti kémiai számítások<sup>3,8</sup> arra utalnak, hogy a nitril-szulfidok és a nitril-szelenidek instabilitása a molekulák között lejátszódó reakciókra vezethető vissza, így ezek a molekulák várhatóan jól kezelhetők és tanulmányozhatók olyan körülmények között, ahol a bimolekuláris reakciók gátoltak. Ebből a szempontból tehát ideális a mátrixizolációs technika alkalmazása, ahol egy hideg inert mátrix lehetővé teszi a reaktív anyagok viszonylag hosszú ideig történő tárolását és spektroszkópiai azonosítását.

Kutatómunkánk célja olyan módszerek kidolgozása volt, melyekkel nitril-szulfidok és nitril-szelenidek állíthatók

elő nemesgáz mátrixban, valamint az előállított vegyületek spektroszkópiai azonosítása. Ebben a közleményben az elmúlt négy év kutatási eredményeit foglaljuk össze, melynek részletei már megjelentek angol nyelvű közleményekben.<sup>9-12</sup>

## 2. Műszeres háttér

Mind a mátrixizolációs technikáról, mind az ELTE mátrixizolációs laborjáról beszámoltunk már e folyóirat korábbi számában,<sup>13</sup> így ezeket csak röviden ismertetjük. A nitril-szulfidok és a nitril-szelenidek vizsgálata során használt műszereket és a legfontosabb kísérleti és mérési paramétereket a 2.3. fejezetben írjuk le.

### 2.1. A mátrixizolációs technika

A mátrixizolációs technikát Pimentel és munkatársai dolgozták ki az 1950-es években.<sup>14</sup> A módszer lényege az, hogy a vizsgálandó mintát – vagy egy prekuzort – gázfázisban nagy hígításban ( $1:\geq 1000$ ) inert gázzal – legtöbbször nemesgázzal – elegyítik, majd ezt spektroszkópiailag áteresztő (pl. IR spektroszkópia esetében többnyire CsI, UV spektroszkópia esetében általában kvarc), néhány K-re (Ar esetében < 14 K-re) hűtött ablakra fagyasztják. Mivel az inert, rideg mátrixban a diffúzió gátolt, a reaktív anyagok akár napokig is vizsgálhatók. Az inert gyököket és molekulákat vagy mintabevitel közben (például kisüléssel, pirolízissel), vagy a leválasztott mátrixban (például fotolízissel, *in situ*) lehet előállítani. A mátrixizolációt ma már szélesebb körben is alkalmazzák, mivel az elhanyagolható intermolekuláris kölcsönhatások miatt a mátrixban felvett spektrumok jó felbontásúak. Ezek a spektrumok jobban egyeznek a kvantumkémiai számításokkal, mint az oldatban mért spektrumok, továbbá a jó felbontás lehetővé teszi konformációs eloszlások vizsgálatát is. Széles körben alkalmazzák a mátrixizolációt gyenge, például hidrogénkötéses komplexek vizsgálatára is.

### 2.2. Az ELTE mátrixizolációs laboratórium felszerelése és kísérleti berendezései

Az első mátrixizolációs berendezésünket 2004-ben építettük, amelynek főbb egységei: egy zárt körös, 8 K-ig hűthető CTI M22 He-kriosztát kriosztát, amelyet egy CTI 8200-as kompresszor hajt meg; egy Si-dióda mérőfejes Lake Shore 321 hőszabályzó egység, amelynek segítségével a kriosztát

\* Tel.: +36 1 372 2500/1611; fax: +36 1 372 2592; e-mail: pasinszki@chem.elte.hu;  
Tel.: +36 1 372 2500/6587; fax: +36 1 372 2592; e-mail: tarczay@chem.elte.hu.

végére szerelt ablaktartó („hidegűj”) hőmérséklete néhány tized fok pontossággal szabályozható; mintabeeresztők; egy mintaelőkészítő „vákuum-line”; valamint egy nagyvákuum-rendszer. 2011-ben egy második, hasonló mátrixizolációs készüléket is építettünk, és egy ugyancsak 8 K-ig hűthető, Air Products Displex DE 202 kriosztáttal felszerelt komplett mátrixizolációs berendezést is kaptunk nyugdíjba vonult német kollégánktól, Dr. Werner Klotzbüchertől.

A berendezésekhez számos mintabeeresztő-rendszer csatlakoztatható. Illékony minták esetében a megfelelő arányú gázelegyet a „vákuum-line”-ban keverjük ki. Kevésbé illékony szilárd minták esetében saját tervezésű Knudsen-cellát használunk. Ebben az esetben a párolgás sebességét szükség esetén kvarckristály-mikromérleggel ellenőrizhetjük. Még kevésbé illékony mintákhoz építés alatt áll egy electrospray mintabeeresztő-rendszer. Konformációs vizsgálatokhoz („konformációs hűtéshez”) impulzus üzemű fűvókát („jet”-et) használhatunk. Gyökök és instabil molekulák lefagyasztás előtti előállítására egy saját építésű pirolízis mintabeeresztő fűvóka szolgál.

*In situ* fotolízishez higany- és xenon-lámpákat használunk, amelyeknek megfelelő hullámszámú vonalát, vagy sugárzási tartományát interferenciaszűrőkkel, vagy monokromátorral választjuk ki. 2012-től az ELTE Lézerlaboratóriumának hangolható lézerei (lásd másik közleményt e folyóirat ugyanebben a számában)<sup>15</sup> is rendelkezésünkre állnak, amelyek nemcsak szelektívebb fotolízisre adnak lehetőséget, hanem ezekkel az UV és a látható tartományon kívül a közeli-infravörös tartomány is vizsgálható.

A spektroszkópai vizsgálatokhoz – részben a Molekulaspektroszkópai Laboratórium fenntartásában, részben az ELTE Kémiai Intézet Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratóriumával együttműködésben – rendelkezésünkre állnak UV-VIS spektrométerek (Ocean Optics HR2000, Varian Cary3E, Perkin Elmer 330 és 320) FT-IR spektrométerek (Bruker IFS 28, Bruker IFS 55, Bruker Equinox 55, Perkin Elmer 1720), egy FT-Raman spektrométer (FRA 106/S), valamint egy rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektrométer egység (Bruker PMA 75). Közeli jövőben tervezzük megoldani a 2012-ben Intézetünkbe került diszperziós Raman/ROA (ChiralRaman 2x) készülék „csatolását” is mátrixizolációs berendezéseinkkel.

### 2.3. A nitril-szulfidok és nitril-szelenidek előállításához használt eszközök

Az itt bemutatott méréseket a 2004-ben épített mátrixizolációs berendezésen mértük. A levegőmentesített prekursorokat vagy 1:1000 arányban előkevertük a „vákuum-line”-ban argonnal (Messer, 99.9997%), vagy kriptonnal (Messer, 99.998%), vagy – kevésbé illékony minták esetében – megfelelő hűtést alkalmazva közvetlenül a hidegűj előtt elegyítettük a nemesgázzal. A keveréket IR méréshez 8 K-es CsI-ablakra, míg UV méréshez 12 K-es kvarcablakra fagyasztottuk le. Az egyenletes áramlási sebességet egy MKS áramlásszabályzóval tartottuk 0,3 sccm (kvarcablakhoz), illetve 1,2 sccm (CsI-ablakhoz) értéken.

254, 313 és 365 nm-es fotolízishez egy Cathodeon HPK 125 W higanylámpát és megfelelő 10 nm félérték-szélességű Melles Griot interferenciaszűrőket alkalmaztunk.

A 280 nm-es fotolízishez egy Oriol 66057 xenonlámpát és kb. 20 nm félérték-szélességű szűrőket használtunk. Szélessávú UV fotolízis esetében a fenti lámpákat szűrők nélkül alkalmaztuk.

Az IR spektrumokat Bruker IFS 55 Fourier transzformációs IR készüléken mértük. A mérésekhez KBr sugárosztót és piroelektromos (DTGS) detektort használtunk. A 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  tartományban 250–1000 darab  $1 \text{ cm}^{-1}$ -es spektrális felbontásnak megfelelő interferogramot átlagoltunk.

Az abszorpciós UV spektrumokat a 190–400 nm tartományban Varian Cary3E spektrométeren vettük fel, 5 nm  $\text{min}^{-1}$  léptetési sebességet és 0.333 nm lépésközt alkalmazva. A műszerfelbontás 1 nm volt.

Az emissziós (kemilumineszcenciás) UV spektrumokat üvegszál-optikás Ocean Optics HR2000 spektrométeren vettük fel, 3 másodperces adatgyűjtési időt alkalmazva.

### 3. A prekursorok előállítása

A prekursorok közül csak a 3,4-diklór-1,2,5-tiadiazol kapható kereskedelmi forgalomban (Aldrich). A többi tiadiazol és a szelenadiazol származékot irodalmi receptek alapján állítottuk elő. A 3,4-difluor-1,2,5-tiadiazol előállítását a diklór-származék és KF reakciójával történt.<sup>16</sup> A 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazolt diaminomaleonitril és tionil-klorid reakciójával állítottuk elő.<sup>17</sup> Az 1,2,5-tiadiazol és a 3,4-dimetil-1,2,5-tiadiazol előállítását etiléndiamin-dihidroklorid és  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , illetve dimetilglioxim és  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  reakciójával történt.<sup>18</sup> Az 1,2,5-szelenadiazolt,<sup>19</sup> a 3,4-dimetil-1,2,5-szelenadiazolt,<sup>20</sup> és a 3,4-diciano-1,2,5-szelenadiazolt<sup>21</sup> etiléndiamin, dimetilglioxim, illetve diaminomaleonitril és  $\text{SeO}_2$  reakciójával állítottuk elő.

### 4. Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek szerkezete és stabilitása (kvantumkémiai számítások)

Eddig még egyetlen nitril-szulfid, vagy nitril-szelenid szerkezetét sem határozták meg kísérleti módszerekkel, így a kvantumkémiai számítások különösen fontosak e molekulák szerkezetvizsgálata során. Az irodalomból ismert, hogy a nitril-szulfidokhoz és a nitril-szelenidekhez hasonló szerkezetű telítetlen rendszerek esetén (pl. nitril-oxidok)<sup>22</sup> a dinamikus elektronkorreláció pontos leírása elengedhetetlen, ezért a számítások során magas szintű számítási módszerek használatára van szükség. Mivel tesztszámításaink azt mutatták, hogy a vizsgált molekulák elektronszerkezete leírható úgynevezett egyreferencia módszerek használatával (részletesen lásd a [10,11] irodalmakat), a kvantumkémiai számítások során a CCSD(T) módszert használtuk.

Számításaink alapján csaknem minden vizsgált molekulának (HCNS, CICNS, NCCNS,  $\text{CH}_3\text{CNS}$ , HCNSe,  $\text{CH}_3\text{CNSe}$  és NCCNSe) lineáris váza van, kivéve az FCNS-t.<sup>3,9-12</sup> Az FCNS kétszeresen hajlott transz molekula (FCN szög  $133,6^\circ$ , CNS szög  $166,4^\circ$ ) és a linearitáshoz vezető energiagát  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . Ha a CN és NS, illetve NSe kötőhosszakat olyan molekulák kötőhosszaihoz hasonlítjuk, melyeknek tipikus kettes és hármas CN, egyes és kettes NS, valamint egyes és kettes NSe kötése van ( $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}/\text{HC}\equiv\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{SH}/\text{HN}=\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{SeH}/$

HN=Se), a CN kötés közel van a hármas kötéshez, az NS és az NSe kötés pedig az egyes és kettes kötés között van. A Gordy szabály<sup>23</sup> alapján számított kötésrendek a CN kötésre 2,6 és 3,0, az NS és NSe kötésre 1,4 és 1,9 között vannak (lásd a [10,12] irodalmakat). Valamennyi vizsgált molekulának zárthéjú szinglett elektronszerkezete van alapállapotban. A legalacsonyabb energiájú gerjesztett triplett állapot energiája például a CH<sub>3</sub>CNS esetén 216, a HCNSe esetén pedig 172 kJ mol<sup>-1</sup>-el magasabb, mint a szingletté.

A nitril-szulfidok és nitril-szelenidek stabilitását megszabja, hogy milyen aktiválási energiát igénylő unimolekuláris (kötés felszakadással járó, izomerizációs), vagy bimolekuláris reakciók játszódhatnak le az adott körülmények között. Ezekben a molekulákban a leggyengébb kötés az N–S, illetve az N–Se kötés. Számításaink alapján az N–S kötés disszociációs energiája 215–230 kJ mol<sup>-1</sup>, az N–Se kötés pedig 174–188 kJ mol<sup>-1</sup> ( $\Delta G_{0K}^\circ$ ). Az FCNS molekulában a legkisebb aktiválási energiát igénylő izomerizációs folyamat aktiválási energiája 256 kJ mol<sup>-1</sup>, a CH<sub>3</sub>CNS molekulában pedig 142 kJ mol<sup>-1</sup>. Ezek az energiagátok elég nagyok ahhoz, hogy meggátolják a molekulák bomlását, vagy izomerizációját szobahőfokon, vagy kissé emelt hőmérsékleten.

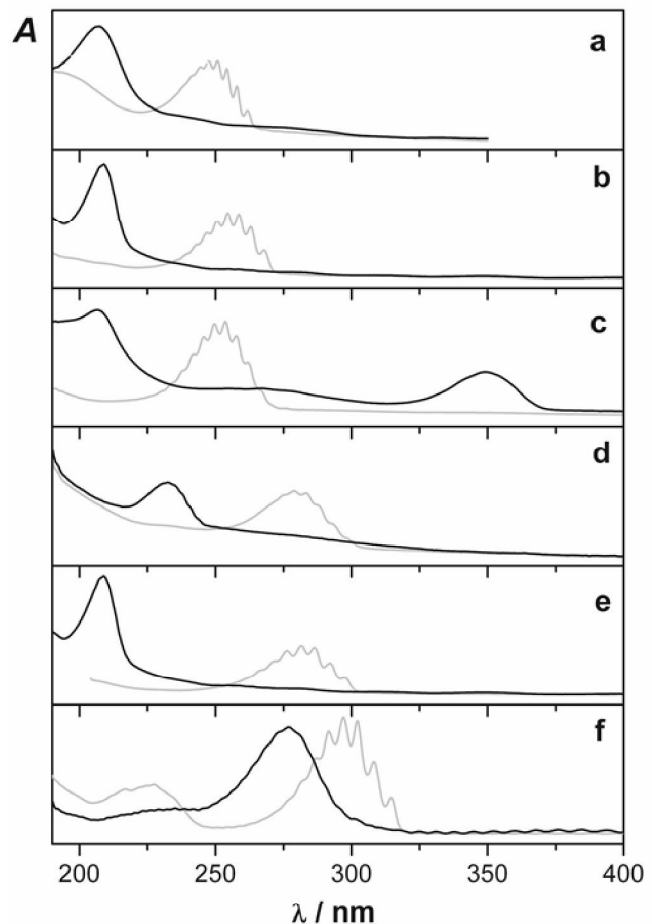
A nitril-szulfidok bimolekuláris reakcióit a CH<sub>3</sub>CNS esetén tanulmányoztuk, MR-AQCC(2,2) számításokat felhasználva.<sup>11</sup> Hat darab kis aktiválási energiájú (50–57 kJ mol<sup>-1</sup>) bimolekuláris reakcióutat azonosítottunk, melyek közül a legkisebb aktiválási energiát az a folyamat igényli, ahol a két nitril-szulfid molekula a kétatomoknál kapcsolódik az átmeneti állapotban (XCNS⋯SNCX), és két nitril, valamint egy S<sub>2</sub> molekula keletkezik egyszerre. Az S<sub>2</sub> molekula reaktív, és valószínűleg részt vesz további bimolekuláris reakciókban, amely a nitril-szulfidok bomlásához vezet. Ez összhangban van korábbi kísérleti megfigyelésekkel is.<sup>1-3</sup> A bimolekuláris reakcióhoz vezető energiagát már elég kicsi ahhoz, hogy megmagyarázza a nitril-szulfidok instabilitását oldatban, vagy tiszta állapotban szobahőfokon.

A kvantumkémiai számítások tehát arra utalnak, hogy a nitril-szulfidok és a nitril-szelenidek stabilak szobahőfokon, vagy annál alacsonyabb hőmérsékleten olyan kísérleti körülmények között, ahol a molekulák közötti reakció gátolt. Alacsony hőmérsékletű, inert szilárd mátrixban való előállításuk és azonosításuk tehát várhatóan megvalósítható.

## 5. Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek előállítása Ar mátrixban

Az 1,2,5-tiadiazolok (X<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S) és az 1,2,5-szelenadiazolok (X<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se) olyan heterociklusos vegyületek, melyek tartalmazzák az XCNS illetve az XCNSe fragmenst, és egy nitril (XCN) kihasításával feltételezhetően előlítható belőlük nitril-szulfid, illetve nitril-szelenid. A nitrilek nem abszorbeálnak az általunk vizsgált – 190 és 400 nm közötti – UV tartományban, és IR aktivitásuk is igen kicsi. Az 1,2,5-tiadiazolok és az 1,2,5-szelenadiazolok tehát ideális prekursoroknak tűntek nitril-szulfidok és nitril-szelenidek előállítására.

A kiindulási anyagként használt tiadiazolok a 225–275 nm és a szelenadiazolok a 250–320 nm UV tartományban abszorbeálnak (lásd szürke spektrumok az 1. ábrán). A tiadiazolok szelektív fotokémiai bontására ennek megfelelően 254 nm hullámhosszú UV fényt, a szelenadiazolok bontására pedig a molekulától függően 254, 280, vagy 313 nm hullámhosszúságú UV fényt használtunk. A fotolízis után mért MI-UV spektrumok az 1. ábrán (fekete spektrumok), míg a fotolízis után és a fotolízis előtt mért MI-IR spektrumokból számított különbségi spektrumok a 2. ábrán láthatók.

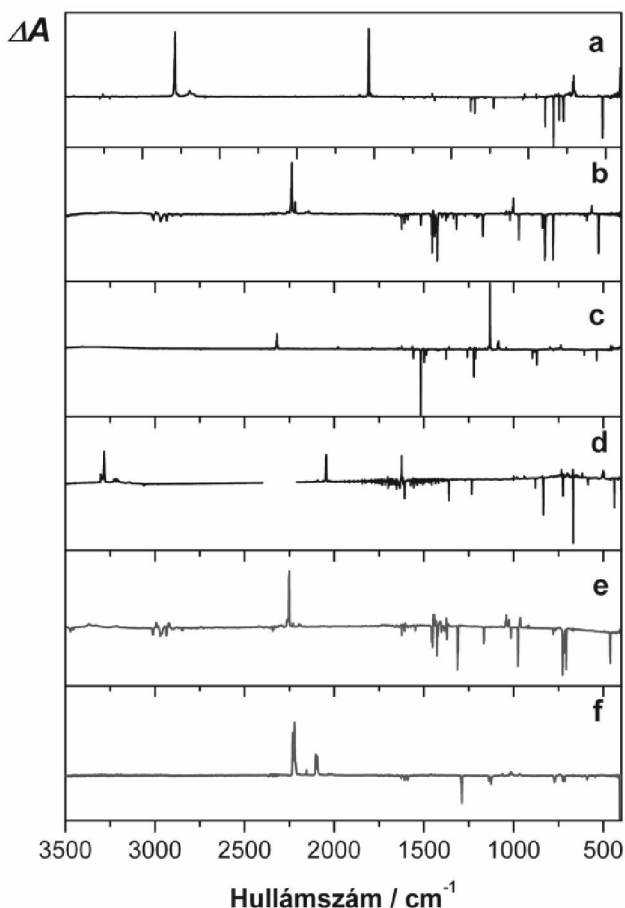


**1. Ábra.** A prekursor tiadiazolok és szelenadiazolok (X<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Y, szürke), valamint a prekursorokból szűrt UV fotolízissel kapott nitril-szulfidok és nitril-szelenidek (XCNY, fekete) MI-UV spektruma Ar mátrixban. a: X=H, Y=S; b: X=CH<sub>3</sub>, Y=S; c: X=F, Y=S; d: X=H, Y=Se; e: X=CH<sub>3</sub>, Y=Se; f: X=NC, Y=Se. Az NCCNSe (f) esetében az alkalmazott 313 nm-es sugárzás hatására a kiindulási anyag mellett a termék is bomlik, ezért ebben az esetben csak részben fotolizáltuk el a prekuzort, az (f) ábrán bemutatott NCCNSe spektrum a részben fotolizált prekuzor és a fotolizálatlan prekuzor Ar mátrixban felvett spektrumának kivonásával készült.

Az UV spektroszkópiai vizsgálatok alapján (1. ábra) látható, hogy a tiadiazolok (X= H, F, CH<sub>3</sub>) és szelenadiazolok (X= H, CH<sub>3</sub>, CN) szelektív hullámhosszú fotolízise során új anyag keletkezik. Ez az anyag elbomlik a higanygőzlámpa szüretlen fényére. Az 1. táblázatba gyűjtött kísérleti és számított anharmonikus frekvenciák, valamint a kísérleti és számított relatív intenzitások közötti kiváló egyezés bizonyítja, hogy a szűrt UV fényvel történt fotolízis hatására

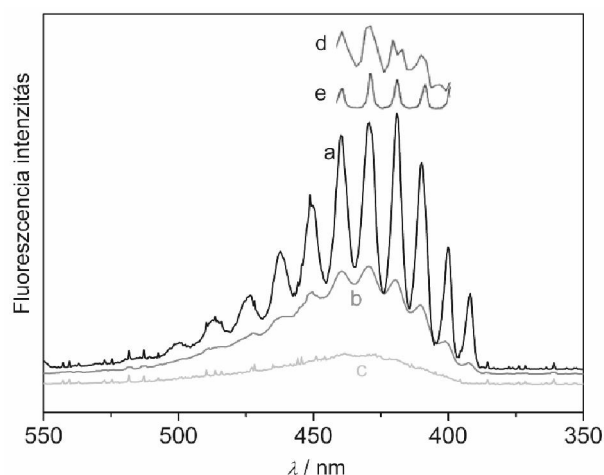
valóban a megfelelő nitril-szulfid, illetve nitril-szelenid képződött. Megemlítjük, hogy a dikloro- és diciano-1,2,5-tiadiazol 254 nm-es fotolízisével nem tudunk nitril-szulfidot előállítani. A diklór-származék esetén eddig még nem azonosított anyagok, a diciano-származék esetén pedig valószínűleg dician keletkezik a fotolízis során.

Az XCNY (Y = S, Se) vegyületek mellett a melléktermékként képződő XCN vegyületek nagyságrendekkel kisebb moláris elnyelésű IR sávjaikat is azonosítottuk a jó jel/zaj viszonyú IR spektrumokban (2. ábra). Mivel az XCN és a XCNY vegyületek a mátrixban egy üregben képződnek, ezért a két molekula közötti kölcsönhatás miatt az általunk mért XCN sávok pozíciója néhány hullámszámmal eltér az Ar-ban tisztán izolált XCN molekulák irodalmi értékétől. A HCN/HCNS molekulák esetén az Ar mátrix 25 K-re történő melegítésekor (ilyenkor az Ar mátrix fellazul, megindul a diffúzió) hidrogénkötésű HCN $\cdots$ HCNS komplex képződését is észleltük. A komplexálás hatására a HCNS HC nyújtási sávja – a számított 130 cm<sup>-1</sup>-gyel jó egyezésben – 134 cm<sup>-1</sup>-gyel lejjebb tolik. Az a kísérleti tény, hogy a HCN $\cdots$ HCN dimerben a H-donor HCN molekula HC nyújtási sávja csak 101 cm<sup>-1</sup>-gyel kisebb hullámszámmal jelenik meg,<sup>24</sup> mint a szabad HCN molekulában, azt mutatja, hogy a HCNS erősebb sav, mint a HCN.



**2. Ábra.** A prekursorok (X<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Y) szűrt UV fényel történt fotolízise után és a fotolízise előtt rögzített spektrumainak egymásból történt kivonásával nyert spektrumok. A különbségi spektrumok a nitril-szulfidok és a nitril-szelenid MI-IR spektrumát mutatják. (A prekursorok sávjai lefelé, a termékeké pedig felfelé mutatnak. a: X=H, Y=S; b: X=CH<sub>3</sub>, Y=S; c: X=F, Y=S; d: X=H, Y=Se; e: X=CH<sub>3</sub>, Y=Se; f: X=NC, Y=Se).

Már rövid szélessávú UV sugárzás hatására is teljesen eltűnnek a nitril-szulfidokhoz és nitril-szelenidekhez rendelhető sávok a MI-UV spektrumokban. Új sáv megjelenése egyik esetben sem észlelhető. Hasonlóan ehhez, a MI-IR spektrumok esetében is azt észleltük, hogy a nitril-szulfidok és nitril-szelenid sávjai eltűntek, és – egyéb melléktermékek nagyon kis intenzitású sávjaikat leszámítva – csak XCN molekulák azonosíthatók a szélessávú UV fotolízis után. Mindezekből arra lehet következtetni, hogy a szüretlen UV-fény hatására S- és Se-atomok szakadnak le az XCNY molekulákról. Ezt a feltételezést egyértelműen alátámasztja az, hogy a nitril-szulfidok szélessávú UV fotolízise után a mátrixot felmelegítve erős kékszínű lumineszcens sugárzást észleltünk, amelynek spektruma (lásd 3. ábra) független az X-subsztituenstől. Ez a kemilumineszcens sugárzás a kénatomok egymás közötti reakciójának köszönhető, amely során gerjesztett S<sub>2</sub>-molekulák képződnek, majd ezek sugárzással kerülnek alapállapotba. Ugyanezt – az  $B^{3}\Pi_u \rightarrow X^{3}\Sigma_g^-$  átmenetként azonosított – sugárzást észlelte Wurfel és Pimentel, amikor



**3. Ábra.** A CH<sub>3</sub>CNS (a), HCNS (b) és FCNS (c) Ar mátrixban történő szélessávú UV fotolízise után, a mátrix felmelegítése közben észlelt kemilumineszcencia spektrumok, valamint a Wurfel és Pimentel<sup>25</sup> által észlelt 2S → S<sub>2</sub> reakció során szintén Ar mátrixban mért kemilumineszcencia spektrumok (d és e).

az Ar mátrixban izolált OCS molekulák fotolízise után a mátrixot felmelegítette (lásd 3. ábra).<sup>25</sup> Az eddigiekben tárgyalt kísérleti megfigyeléseket a 4. ábrán bemutatott reakciósema összegzi. Az FCNS molekula vizsgálata során további érdekességeket is tapasztaltunk. Az izolált FCNS-t az első abszorpciós sávjával átfedő (lásd 1. ábra) 365 nm-es UV fényel besugározva ugyanis mind az MI-UV, mind az MI-IR spektrumban jelentős változást észleltünk. A mért és számított IR spektrumok alapján egyértelműen bizonyítható (lásd 5. ábra), hogy 365 nm-es fotolízis hatására 3-tagú gyűrűs FC(NS) vegyület képződik. Ez a megfigyelés az első egyértelmű bizonyíték CNS-gyűrűt tartalmazó vegyületek létezésére.

Még érdekesebb kísérleti észlelés volt az, hogy az FC(NS) 254 nm-es fényel visszaalakítható FCNS-sé, azaz két különböző hullámhosszú fényel besugározva a gyűrű nyitható, illetve csukható. Ezt a megfigyelést – az Elméleti Kémiai Laboratórium munkatársaival együttműködésben – elméleti kémiai számításokkal értelmeztük.<sup>26</sup> Ezek a számítások megmutatták, hogy a fotokémiai reakció mindkét irányban kónikus metszésekén keresztül megy végbe.

1. Táblázat. Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek számított<sup>a</sup> és Ar mátrixban mért IR elnyelései.

XCNY	$\nu(\text{X}-\text{C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{Y})$	$\beta(\text{CNY})$	$\beta(\text{XCN})$	$\text{CH}_3/\text{N}\equiv\text{C}$ szubsztituens csoport rezgései	
HCNS <sup>b</sup>	3288	2035	707	405	---		
	[3306 (353)]	[2020 (403)]	[718 (69)]	[400 (42)]	[284 (18)]		
FCNS <sup>c</sup>	1132, 1129	1978, 1976	737, 733	---	450		
	[1130 (488)]	[1914 (69)]	[757 (96)]	[298 (1)]	[447 (110)]		
CH <sub>3</sub> CNS <sup>d</sup>	1005, 1001	2240, 2237	565	---	---	2926	1413; 1346
	[1006 (78)]	[2230 (383)]	[580 (38)]	[413 (1)]	[162 (2)]	[2940 (12)]; [2984 (2)]	[1444 (18)]; [1382 (8)] [1030 (3)]
HCNSe <sup>e</sup>	3284	2047, 2045	504, 500, 496	---	---		
	[3309 (318)]	[2016 (382)]	[497 (55)]	[348 (45)]	[439 (73)]		
CH <sub>3</sub> CNSe <sup>e</sup>	1028, 1027, 1025	2253, 2251	---	---	---	2926	1431; 1364
	[958 (33)]	[2282 (293)]	[394 (21)]	[382 <sup>f</sup> (3)]	[142 <sup>f</sup> (4)]	[2937 (7)]; [3134 <sup>f</sup> (0.5)]	[1483 <sup>f</sup> (19)]; [1382 (8)] [1051 <sup>f</sup> (4)]
NCCNSe <sup>e</sup>	1022, 1014, 1005	2103, 2094	---	---	---	2232, 2221, 2216	---
	[995 (60)]	[2087 (355)]	[398 (30)]	[350 (18)]	[96 (8)]	[2222 (671)]	[412 (1)]

<sup>a</sup> A számított eredmények szögletes zárójelben vannak. A kerek zárójel a számított IR intenzitásokat tartalmazza  $\text{km mol}^{-1}$  mértékegységben.

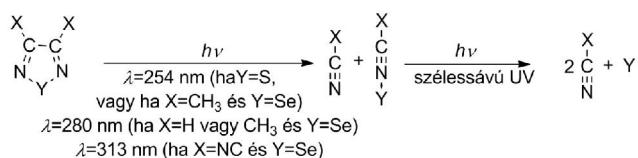
<sup>b</sup> Az anharmonikus hullámszámokat a CCSD(T)/TZ szinten számított harmonikus hullámszámok és a CCSD/TZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptuk.

<sup>c</sup> Az anharmonikus hullámszámokat a CCSD(T)/TZ szinten számított harmonikus hullámszámok és a B3LYP/TZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptuk.

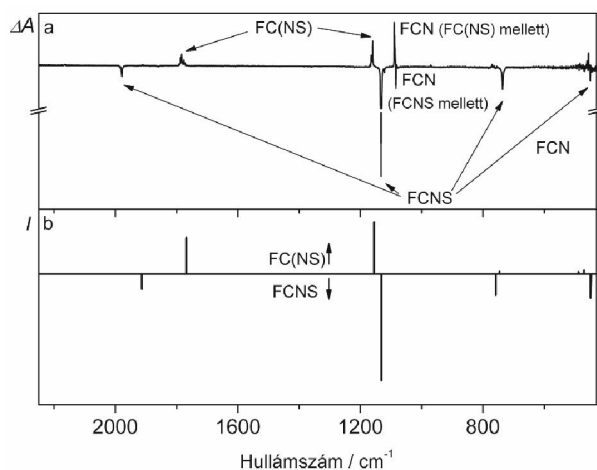
<sup>d</sup> Az anharmonikus hullámszámokat a CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus hullámszámok és a B3LYP/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptuk.

<sup>e</sup> Az anharmonikus hullámszámokat a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus hullámszámok és a CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptuk.

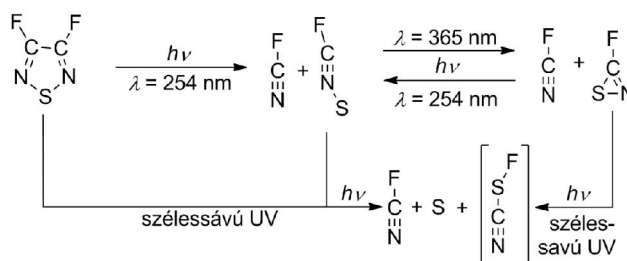
<sup>f</sup> Harmonikus hullámszám.



4. Ábra. Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek fotokémiai képződése és bomlása Ar mátrixban, 8 K-en.



5. Ábra. Az FCNS-t tartalmazó Ar mátrix 365 nm-en történt besugárzása előtt és után mért MI-IR spektrumok különbsége (a), valamint az FCNS és az FC(NS) számított IR spektruma (b).



6. Ábra. Az FCNS fotokémiai előállítása, izomerizációja és bomlása Ar mátrixban, 8 K-en.

## 6. Összefoglalás és kitekintés

A nitril-szulfidok reaktív intermedierek, amelyek cikloaddíciós reakciói különösen fontosak olyan heterociklusos vegyületek előállításában, melyek aromás gyűrűje tartalmazza a CNS egységet.<sup>1,2,3</sup> Preparatív kémiai jelentőségük következtében a kutatók a jövőben is nagy figyelmet fognak fordítani arra, hogy új nitril-szulfid származékokat állítsanak elő, vagy új prekursorokat és reakcióutakat keressenek ezen vegyületek előállítására. A nitril-szelenidek, hasonlóan a nitril-szulfidokhoz, ígéretes intermedierek cikloaddíciós reakciókban, azonban a nitril-szelenidekről még keveset tudunk. Kutatásaink fontos eredménye, hogy módszert dolgoztunk ki új nitril-szulfidok

és nitril-szelenidek előállítására, melyek alapját képezhetik ezen vegyületek oldatban történő előállításának, és az azt követő preparatív kémiai felhasználásának.

Három nitril-szulfidot ( $X = H, F, CH_3$ ) és három nitril-szelenidet ( $X = H, CH_3, CN$ ) állítottunk elő mátrixizolációs technikával a megfelelő 1,2,5-tiadiazolok, valamint a megfelelő 1,2,5-szelenadiazolok szelektív hullámhosszú UV fotolízisével. Azonosítottuk a vegyületeket UV és IR spektroszkópiával, valamint értelmeztük a spektrumokat. Vizsgáltuk ezeknek a molekuláknak a fotokémiai stabilitását, ami azt mutatta, hogy szüretlen UV fény hatására nitrilre és kén-, illetve szelénatomra bomlanak. Számítottuk a vegyületek egyensúlyi szerkezetét kvantumkémiai módszerekkel, melyek alapján a vizsgált molekuláknak, az FCNS kivételével, lineáris XCNY váza van.

Kutatásaink egyik érdekessége volt az  $FCNS \leftrightarrow FC(NS)$  „molekuláris kapcsoló” felfedezése. Vizsgálni kívánjuk a jövőben a nitril-szulfidok átalakíthatóságát ezen az úton tiazirin-származékokká, és vissza. A szelénvegyületekkel végrehajtható analóg reakciók ugyancsak érdekesnek ígérkeznek.

Érdeemes megjegyezni, hogy a HCNS és izomerei asztrokémiai szempontból is érdekesek. A HCNS molekulát az általunk történt első előállítás után nem sokkal gázfázisban is előállították és felvették a molekula mikrohullámú spektrumát,<sup>28</sup> ezzel megalapozva a csillagközi térben történő azonosítás lehetőségét. A HNCS<sup>29</sup> és a HSCN<sup>30</sup> izomerek jelenlétét korábban már kimutatták. A [H, N, C, S] rendszerek ezekben a kutatásokban azért érdekesek, mert – a [H, C, N] és a [H, N, C, O] rendszerekhez hasonlóan – az izomerek aránya érzékenyen indikálja a csillagközi felhőkben végbemenő kémiai folyamatokat.<sup>31</sup>

### Köszönetnyilvánítás

A közleményben bemutatott kutatások OTKA (K101164 és K75877) támogatással készültek.

### Hivatkozások

1. Paton, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 33–52.
2. Wentrup, C.; Kambouris, P. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 363–373.
3. Krebsz, M.; Pasinszki, T. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1734–1744.
4. Franz, J. E.; Black, L. L. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1381–1384.
5. Harrit, N.; Holm, A.; Dunkin, I. R.; Poliakoff, M.; Turner, J. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, *II*, 1227–1238.
6. Kambouris, P.; Plisnier, M.; Flammang, R.; Terlouw, J. K.; Wentrup, C. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1487–1490.
7. (a) Pedersen, C. L.; Hacker, N. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3981–3984. (b) Pedersen, C. L.; Harrit, N.; Poliakoff, M.; Dunkin, I. *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31*, 848–858.
8. Pasinszki, T.; Kárpáti, T.; Westwood, N.P.C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6258–6265.
9. Pasinszki, T.; Bazsó, G.; Krebsz, M.; Tarczay, G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6100–6102.
10. Pasinszki, T.; Bazsó, G.; Krebsz, M.; Tarczay, G. *Phys. Chem. Chem Phys.* **2009**, *11*, 9458–9467.
11. Krebsz, M.; Hajgató, B.; Bazsó, G.; Tarczay, G.; Pasinszki, T.; *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1686–1693.

12. Krebsz, M.; Májusi, G.; Pacsai, B.; Tarczay, G.; Pasinszki, T.; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2646–2652.
13. Bazsó, G.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2006**, *112*, 137–148.
14. Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
15. Bazsó, G.; Göbi, S.; Magyarfalvi, G.; Zügner, G.; Demeter, A.; Turányi, T.; Dóbé, S.; Tarczay, G. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2012**, *118*, 65.
16. Geisel, M.; Mews, R. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2135–2140.
17. Warren, J. D.; Lee, V. J.; Angier, R. B. *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 1617–1624.
18. Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handelsman, B.; Tull, R. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2823–2829.
19. Aitken, R. A. *Sci. Synth.* **2004**, *13*, 777–822.
20. Bertini, V. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 530.
21. Gerbaux, P.; Flammang, R.; Morkved, E. H.; Wong, M. W.; Wentrup, C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9021–9030.
22. Pasinszki, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1411–1418.
23. Gordy, W. J. *Chem. Phys.* **1947**, *15*, 305–310.
24. King, C. M.; Nixon, R. E. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1685–1695.
25. Wurfel, B. E.; Pimentel, G. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 301–304.
26. Mück, L.; Farkas, Á. L.; Krebsz, M.; Pasinszki, T.; Tarczay, G.; Szalay, P. G., előkészületben.
27. Ramos, L. A.; Ulic, S. E.; Romano, R. M.; Erben, M. F.; Lehmann, C. W.; Bernhardt, E.; Beckers, H.; Willner, H.; Della Védova, C. O. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11142–11157.
28. McCarthy, M. C.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P.; Muckle, M. T.; Neill, J. L.; Pate, B. H.; Thorwirth, Sven; Brünken, S.; Belloche, Arnaud; Verheyen, Lies; Menten, Karl M.; Remijan, Anthony J. *64th International Symposium On Molecular Spectroscopy*, **2009**. Ohio State University, USA. [http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium\\_64/symposium, abstract #WI06](http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/symposium_64/symposium_abstract_#WI06)
29. Frerking, M. A.; Linke, R. A.; Thaddeus, P. *Astrophys. J.* **1979**, *234*, L143–L145.
30. Halfen, D. T.; Ziurys, L. M.; Brünken, S.; Gottlieb, C. A.; McCarthy, M. C.; Thaddeus, P. *Astrophys. J.* **2009**, *702*, L124–L127.
31. Adande, G. R.; Halfen, D. T.; Ziurys, L. M.; Quan, D.; Herbst, E. *Astrophys. J.* **2010**, *725*, 561–570.

### Generation and spectroscopic identification of nitrile sulfides and nitrile selenides using matrix isolation techniques

Nitrile sulfides ( $X-C \equiv N \rightarrow S$ ) and nitrile selenides ( $X-C \equiv N \rightarrow Se$ ) are expected to have similar structure and similar chemical properties. Although nitrile sulfides are well-known transient species in organic cycloaddition chemistry, and widely used as *in situ* generated reactive species, very little is known about nitrile selenides; due to the lack of methods to generate them, their application is not known.

The aim of this research project is to find novel routes to generate nitrile sulfides and nitrile selenides in cryogenic noble gas matrices, to identify them with IR and UV spectroscopies, and to study their structure with theoretical methods. This article summarizes our recent results from the last four years. Parts of this research have been published previously.<sup>9–12</sup>

In general, heterocycles containing the CNS or CNSe linkage and a good leaving group are potential sources of nitrile sulfides and nitrile selenides, respectively, thus 1,2,5-thiadiazoles ( $X_2C_2N_2S$ ) and 1,2,5-selenadiazoles ( $X_2C_2N_2Se$ ) were selected as precursors. The advantage of using these precursors is that nitriles are good leaving groups and do not absorb in the near UV region and their

IR activity, at least in the CN stretching region, is small. Five thiadiazole and three selenadiazole derivatives, namely 1,2,5-thiadiazole, 3,4-difluoro-1,2,5-thiadiazole, 3,4-dichloro-1,2,5-thiadiazole, 3,4-dimethyl-1,2,5-thiadiazole, 3,4-dicyano-1,2,5-thiadiazole, 1,2,5-selenadiazole, 3,4-dimethyl-1,2,5-selenadiazole, and 3,4-dicyano-1,2,5-selenadiazole, were synthesized, deposited into solid argon matrix, and irradiated by filtered UV light.

The precursor 1,2,5-thiadiazoles and 1,2,5-selenadiazoles absorb in the 225–275 nm and 250–320 nm UV region, respectively (Figure 1); therefore 254 nm UV light was used for the photolysis of 1,2,5-thiadiazoles, and, depending on the precursor, 254, 280, or 313 nm UV light was used for the photolysis of 1,2,5-selenadiazoles. UV spectra measured after the photolysis and difference IR spectra (obtained by subtracting spectra measured before the photolysis from those of recorded after the photolysis) are shown in Figures 1 and 2, respectively.

After photolysis of thiadiazoles ( $X = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3$ ) and selenadiazoles ( $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}$ ) at selected wavelength, new primary photoproducts appeared in the UV spectra (Figure 1), which were photobleached upon irradiation with unfiltered light of the high pressure mercury lamp. The IR spectra (Figure 2) and the good agreement between the calculated and experimental wavenumbers and relative IR intensities (Table 1) proved that photolysis produced nitrile sulfides and nitrile selenides. The results are summarized in Figure 4. We note that the expected nitrile sulfides, CICNS and NCCNS, were not produced upon the 254 nm UV irradiation of 3,4-dichloro- or 3,4-dicyano-1,2,5-thiadiazole; photolysis yielded so far unidentified products.

Nitrile sulfides and nitrile selenides decomposed upon irradiation the matrix with unfiltered light of the mercury lamp. Following this irradiation, very bright, blue chemiluminescence was observed in the case of nitrile sulfides after warming the matrix. The spectrum of emitted light was recorded and shown in Figure 3. The blue emission was due to the reaction of triplet sulfur atoms, the products of unfiltered UV photolysis, and was assigned to the  $\tilde{\text{B}}^3\Pi_u \rightarrow \tilde{\text{X}}^3\Sigma_g^-$  emission of  $\text{S}_2$  molecules.

According to quantum-chemical calculations using the CCSD(T) method, HCNS, CICNS, NCCNS, HCNSe and NCCNSe are

linear, and  $\text{CH}_3\text{CNS}$  and  $\text{CH}_3\text{CNSe}$  are symmetric top molecules with linear CCNS and CCNSe frame, respectively. FCNS is a bent molecule with an FCN bond angle of  $133.6^\circ$  and CNS bond angle of  $166.4^\circ$ . The barrier to linearity on the potential energy surface is  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . All molecules have singlet electronic ground states. In the case of  $\text{CH}_3\text{CNS}$  and HCNSe, for example, the singlet is more stable than the triplet by 216 and  $172 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively.

Nitrile sulfides and nitrile selenides are predicted by quantum-chemical calculations to be stable at room or lower temperatures toward unimolecular isomerization or bond dissociation. The dissociation energy of N–S and N–Se bonds are in the range of  $215\text{--}230 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $174\text{--}188 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta G_{0\text{K}}^\circ$ ), respectively. The activation energies for the lowest energy isomerization process, for example, are  $256 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $142 \text{ kJ mol}^{-1}$  for FCNS and  $\text{CH}_3\text{CNS}$ , respectively. Nitrile sulfides and nitrile selenides are unstable at room temperature due to bimolecular processes. MR-AQCC calculations for nitrile sulfides revealed several possible pathways of which a decomposition reaction via S–S bond formation was obtained as kinetically the most favoured leading to nitriles and  $\text{S}_2$  directly in a 'tail-to-tail' reaction ( $\text{XCNS}\cdots\text{SNCX}$ ).

FCNS is a bent molecule thus it shows spectral properties that are different from those of its linear derivatives, namely it has a relatively strong absorption band in the UV region between 325–370 nm (Figure 1). Irradiation of the matrix containing FCNS by 365 nm UV light caused isomerization and the formation of a ring-isomer, fluoro-thiazirine, FC(NS) (Figure 5). This thiazirine isomerized back to FCNS upon irradiation again with 254 nm UV light (see Figure 6). These photoinduced isomerizations can be repeated several times, thus the FCNS–FC(NS) system behaves as a „molecular switch”.

There is a continuous interest in finding and applying new dipolarophiles in cycloaddition chemistry, thus an important outcome of this research is that nitrile sulfides and nitrile selenides can be generated from 1,2,5-thiadiazoles and 1,2,5-selenadiazoles, respectively, by photolyzing these precursors with selected wavelength UV irradiation. We expect that the generation of nitrile sulfides and nitrile selenides is feasible using the revealed synthetic route not only in solid argon matrix, but in solutions in the presence of appropriate dipolarophiles. The latter would provide the initiating step for their future applications.