

ZÁRÓJELENTÉS

OTKA nyilvántartási szám: T049148

A kutatási projekt címe:

Furoxánok és átmenetifém komplexeik előállítása és szerkezetvizsgálata

Vezető kutató: dr. Pasinszki Tibor docens, BME

Résztevő kutatók: Havasi Balázs Ph.D hallgató, BME
Kapuvári Éva egyetemi hallgató, BME
Krebsz Melinda egyetemi hallgató, BME

Tartalomjegyzék:

1. Bevezetés
2. Nitril-oxidok dimerizációja
3. Az ICNO cikloaddíciós reakciói
4. Furoxánok előállítása
5. A furoxán ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$) szerkezetvizsgálata
6. A furoxán és benzofuroxán krómkomplexei
7. Nitril-szulfidok előállítása és szerkezetvizsgálata
8. Tiadiazolok szerkezetvizsgálata
9. Publikációs lista

1. Bevezetés

A nitril-oxidok, furoxánok és furoxán-komplexek közötti kapcsolatot az teremti meg, hogy a furoxánok a nitril oxidok dimerjei. A furoxánok aromás heterociklusok, melyek n -donor és π -donor komplexeket is létrehozhatnak. A nitril-oxidok ($X-C\equiv N\rightarrow O$) instabil vegyületek, melyek gyorsan dimerizálnak furoxánná. A nitril-oxidok fontos 1,3-dipolarofilek különféle cikloaddíciós reakciókban és fontos szerepet töltenek be különféle heterociklusos vegyületek előállításában, melyek között számos biológiailag aktív anyag is van. Maguk a furoxánok is biológiailag aktív anyagok, melyeket a humán gyógyászatban is alkalmaznak. A furoxán-komplexekről egyelőre semmit sem tudunk, komplexképző tulajdonságaik és komplexeik egyelőre ismeretlenek. A fenti három vegyületcsalád vizsgálata több ponton kapcsolódik rokon vegyületek kutatásához és a kutatási ciklus során elsőként mutattuk ki közvetlen módszerrel a HCNS és FCNS nitril-szulfidok létezését. Ezen utóbbi kutatásokhoz kapcsolódott a nitril-szulfidok prekursoraként használt tiadiazolok szerkezetvizsgálata.

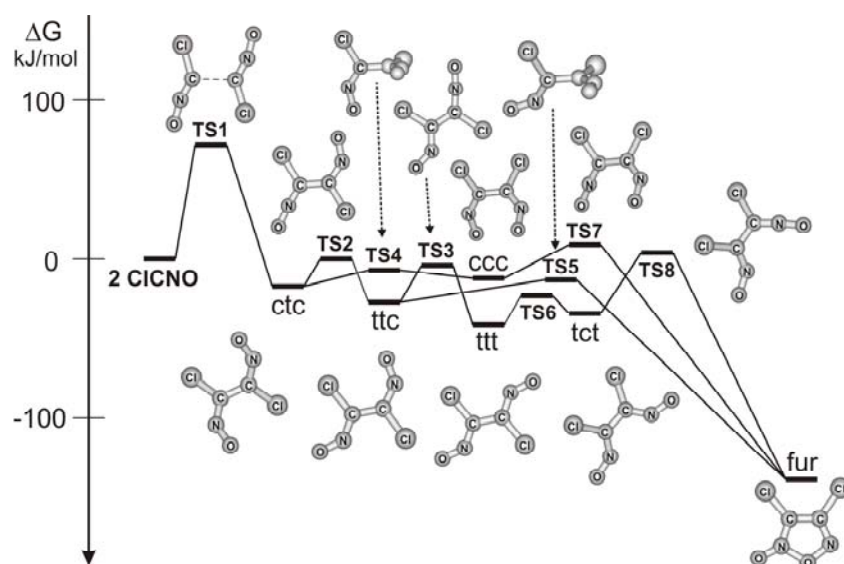
2. Nitril-oxidok dimerizációja

A nitril-oxidok cikloaddíciós reakciói preparatív kémiai szempontból igen fontosak. Mivel instabilak és könnyen dimerizálnak a megfelelő furoxánná, *in situ* állítják elő őket a megfelelő dipolarofil jelenlétében. Ezen reakciók során mindig keletkezik furoxán, ami a kitermelést rontja. A cikloaddíciós reakciók mechanizmusa rendszerint vita tárgyát képezi, mivel egy általános elképzelés nem húzható rá. Munkánk során célunk a nitril-oxidok ($XCNO$, $X=F, Cl, Br, CH_3, CN$) dimerizációs mechanizmusának tanulmányozása volt elméleti kémiai módszerekkel.

Az alkalmazott kvantumkémiai módszer kiválasztása a kutatómunka egyik kulcspontja a megbízhatóság és megvalósíthatóság szempontjából. A nitril-oxidok és a furoxánok elméleti kémiai szempontból nem egyszerű rendszerek. A HF hullámfüggvény a nitril-oxidok, furoxánok és dinitrozo-etilén közti termékek esetén is instabil volt, ami limitálta a szóba jöhető módszereket. A B3LYP hullámfüggvény csak a dinitrozo-etilének esetén volt instabil (RB3LYP-UB3LYP instabilitás). A CCSD és CCSD(T) hullámfüggvények stabilak voltak a vizsgált zárt-héjú molekulák esetén (a RCCSD és UCCSD energia ugyanaz volt). CASSCF számításokat végeztünk annak eldöntésére, hogy egy-referencia módszerek használhatók-e a vizsgált molekulák szerkezetének leírására. Ezek azt mutatták, hogy a dinitrozo-etilén származékokat kivéve, egy-referencia módszerek használhatók. A dinitrozo-etilén származékok esetén azonban a számítások közel egyforma súlyt mutattak két konfiguráció

esetén, melyek figyelembe vétele elengedhetetlen. Az egyik a HF konfiguráció (súly 44-55 %) volt, a másik pedig az, amelyet a két HOMO elektron LUMO-ra gerjesztésével állíthatunk elő (súly 36-46%). Multi-referencia módszerek használata tehát a számítások során elengedhetetlen volt. Teszt számítások alapján az MR-AQCC(2,2)//UB3LYP/cc-pVTZ módszert választottuk ki a nitril-oxidok furoxánokká történő dimerizációjának tanulmányozására. A szinkron dimerizációs folyamatok leírására a CCSD//B3LYP/cc-pVTZ és a CCSD(T)//B3LYP/cc-pVTZ módszereket használtuk.

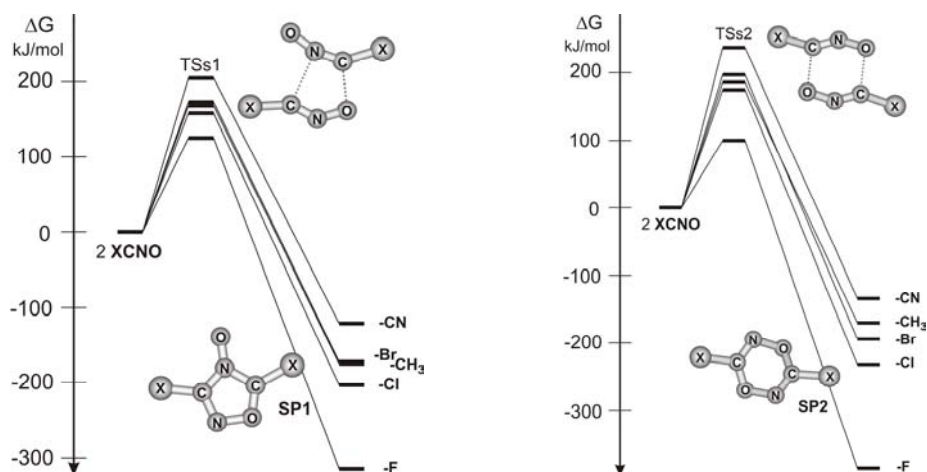
A számítások alapján a nitril-oxidok furoxánokká dimerizálása többlépéses folyamat, mely dinitrozo-etilén-származékokon, mint közti termékeken keresztül játszódik le. Három ilyen dimerizációs útvonalat is találtunk, melyek energetikája hasonló. A ClCNO esetén ezeket az utakat az 1. ábrán láthatjuk. Egylépéses, úgynevezett szinkron folyamatot nem találtunk.



1. ábra
ClCNO dimerizációja (MR-AQCC(2,2)//UB3LYP/cc-pVTZ)

A dimerizáció során a sebességmeghatározó lépés az első, mely a C-C kötés kialakulásához vezet. Az így keletkező ctc közti termék a nitrogéneknél létrejövő inverzióval és a C-C kötés körüli elfordulással alakul át furoxáná. A közti termékek singlet biradikálisok. A dimerizációhoz vezető energiagát a szubsztituenstől függ, általában növekszik a szubsztituens elektronegativitásának csökkenésével és a szubsztituens π -donor képességének növekedésével: F ($\Delta G_{298} = 0$ kJ/mol) < Cl (72) < Br (90) < CH₃ (104) < CN (114) (MR-AQCC(2,2)//UB3LYP/cc-pVTZ).

A nitril-oxidok esetén két egy-lépéses, szinkron [3+2] és [3+3] ciklodimerizációs utat is találtunk, melyek nem furoxánhoz, hanem 1,2,4-oxadiazol-4-oxid és 1,4,2,5-dioxadiazin származékokhoz vezetnek (2. ábra). A számított energiagát azonban 100-240 kJ/mol (CCSD//B3LYP), ami 1,6-2,5-ször nagyobb, mint a furoxánhoz vezető dimerizáció energiagátja. A furoxán képződés, tehát kinetikailag kedvezményezett. Ez alátámasztja azokat a kísérleti megfigyeléseket, melyek furoxán keletkezését írták le nitril-oxidok dimerizációja során.



2. ábra

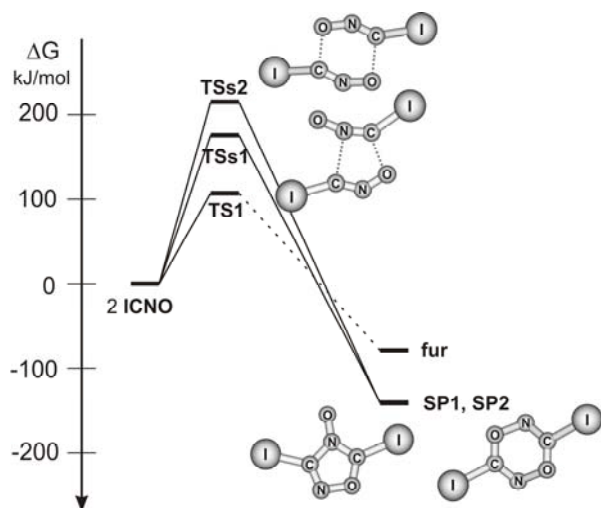
Nitril-oxidok szinkron [3+2] és [3+3] dimerizációja (CCSD//B3LYP/cc-pVTZ)

3. Az ICNO cikloaddíciós reakciói

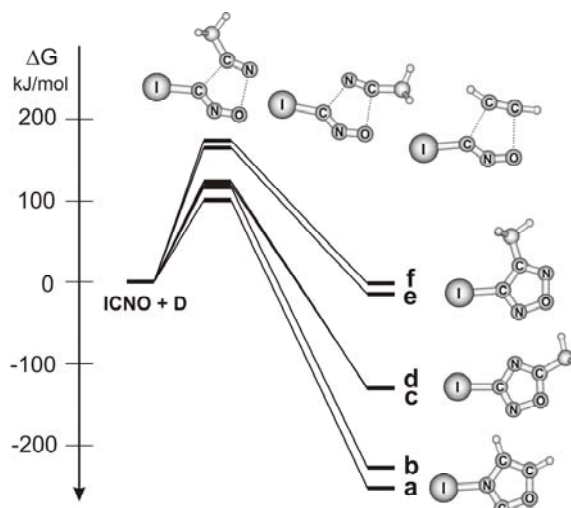
Az ICNO preparatív szempontból egy igen fontos dipolarofil lenne, melynek felhasználása lehetőséget adna olyan vegyületek előállítására, melyek ma még ismeretlenek. Az ICNO előállítása azonban még nem ismert. Ismert azonban az ICNO dimerje, a dijódfuroxán, melynek előállítása a $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, vagy az AgCNO jóddal való reakcióján alapszik. Ha feltételezzük, hogy ebben a reakcióban ICNO keletkezik és az dimerizál, a reakciót dipolarofilek jelenlétében elvégezve lehetővé válhatna, hogy az ICNO cikloadduktjait előállítsuk. Munkánk célja az ICNO nitrilekkel (MeCN, PhCN) és etinekkel (HCCH, MeOOC-CC-COOME) történő cikloaddíciós reakcióinak elméleti és preparatív kémiai vizsgálata volt. Vizsgáltuk továbbá az ICNO dimerizációját.

Az ICNO dimerizációja az előző pontban ismertetett többi nitril-oxidéhoz hasonló. A dijódfuroxán képződése többlépéses folyamat és kinetikailag kedvezményezett a szinkron dimerek képződéséhez képest (3. ábra). Az ICNO cikloaddíciója nitrilekkel (c,e: MeCN, d,f: PhCN) és etin-származékokkal (a: HCCH, b: MeOOC-CC-COOME) egylépéses, szinkron folyamat (4. ábra). A nitrilekkel való cikloaddíció során az 1,2,4-oxadiazol származék a kinetikailag kedvezményezett termék. Valamennyi vizsgált cikloaddíciós reakció közül a

dijódfuroxán képződésének enegriagátja a legkisebb, így várható, hogy cikloaddíciós reakcióban való alkalmazása során a dijódfuroxán egy képződő melléktermék. Felhasználás során ennek visszaszorítására egyik lehetőség a reagens dipolarofil nagy feleslegben való alkalmazása.



3. ábra
Az ICNO dimerizációja
(MR-AQCC(2,2)//UB3LYP/cc-pVTZ)



4. ábra
Az ICNO cikloaddíciós reakciói
(B3LYP/cc-pVTZ)

Feltételezve, hogy a dijódfuroxán fulminátokból történő előállítása az ICNO keletkezésén és dimerizációján keresztül játszódik le, reagáltattuk az AgCNO-t jóddal MeCN, PhCN és MeOOC-CC-COOMe jelenlétében. Nitrilek esetén szobahőfokon és az éter oldószer forráspontján is dijódfuroxánt kaptunk termékként. Mikor MeOOC-CC-COOMe jelenlétében végeztük a reakciót, a reakcióelegy váratlanul felrobbant. További kísérleteket ebben az irányban nem végeztünk. A robbanás oka ismeretlen. Feltételezzük azonban, hogy ez nem az etin-származékkal, hanem az AgCNO érzékenységevel van összefüggésben. Dijód-furoxán előállítása AgCNO és jód felhasználásával megvalósítható és a nyers termék vizsgálata ennek az egy dimernek a képződését mutatta ki, összhangban a számításokkal. Az kissé meglepő, hogy az ICNO nitrilekkel várt cikloadduktjainak képződését nem tudtuk kimutatni, azonban a kísérleti reakcióelegy komplikáltabb, mint a modell számítások. A reakció során nagy feleslegben levő AgCNO szerepe a reakcióban, illetve esetleges reakciója a cikloaddukttal még nem tisztázott.

4. Furoxánok előállítása

Különbéféle szubsztituált furoxánok már a XIX. század óta ismertek. Vannak azonban olyan kisebb szubsztituenst tartalmazó származékaik, melyek preparatív és spektroszkópai

szempontból fontosak lennének, de előállításuk még nem ismert. A difluor származék még ismeretlen. A dijód-származék (lásd fent) előállítása csak a robbanékony AgCNO felhasználásával lehetséges. A hidrogén szubsztituált „alap” furoxán, vagy röviden furoxán előállítására csak a glyoxim N_2O_4 -es oxidációja ismert.

Kísérleteket végeztünk a difluor-furoxán előállítására. Mivel az FCNO ismeretlen, ennek generálása és dimerizálása nem lehetséges. Megpróbáltuk a diklór- és dibrom-furoxán halogénjét fluorra cserélni HgF_2 , SbF_3 és AgF felhasználásával, de a kísérletek nem vezettek eredményre. Számos kísérletet végeztünk a dijód-furoxán előállítására, úgy, hogy a robbanékony fulminátok felhasználását kikerüljük. A furoxánkémiából vett analógiák alapján megpróbáltuk a jódecetsavat és a dijódglyoximot oxidálni, de a reakció elemi jód keletkezéséhez vezetett. A fulminátok felhasználására áttérve, meglepő volt, hogy a $Hg(CNO)_2$ és jód reakciójával nem tudtunk dijód-furoxánt előállítani, pedig a reakció HgI_2 keletkezéséhez vezetett.

Új eljárást dolgoztunk ki a szubsztituálatlan furoxán előállítására. Ennek során a glyoxim diklórmetános szuszpenzióján addig buborékoltatunk NO_2 gázt, ameddig a szilárd anyag feloldódik. A reakcióelegy feldolgozása a furoxánt adja, melyet desztillációval tisztíthatunk. A szilágéles oszlopkromatográfia során a furoxán elbomlott.

Vizsgáltuk a furoxán termikus bomlását gázfázisban. Terveink szerint a monomer HCNO-t szerettük volna előállítani, de a molekula bomlása HCNO-t nem eredményez. A gázfázisú bontás során HNCO, HCN, CO_2 , CO, NO és H_2O voltak a termékek.

Noha ismert volt, hogy a HCNO oldatban a trimert és a tertramert adja, megpróbáltuk a furoxánt úgy előállítani, hogy a tiszta HCNO-t alacsony hőmérsékleten a gázfázisból kicsapdáltuk és a hideg anyagot hagytuk lassan felmelegedni. A kicsapdázott anyag azonban már $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -on felrobbant.

5. A furoxán ($H_2C_2N_2O_2$) szerkezetvizsgálata

A hidrogén-szubsztituált furoxán, vagy röviden furoxán a furoxánok legegyszerűbb képviselője, így szerkezetvizsgálata kulcsfontosságú. Mindaddig igen keveset tudtunk róla, aminek fő oka az, hogy előállítása nem régóta ismert. A HCNO dimerizációja oldatban nem a furoxánhoz, hanem trimer és tetramer termék képződéséhez vezet, eltérően a nitril-oxidoknál megszokottól (lásd fent). A furoxán szerkezetét kvantumkémiail és spektroszkópiail (UPS, IR, Raman) módszerekkel vizsgáltuk. A kvantumkémiail módszerek (B3LYP, MPn (n=2-4), CISD, QCISD, CCSD, CCSD(T), RSPTn (n=2,3), MRCI, MR-AQCC) a furoxán szerkezetét planárisnak adták. Az exociklikus N-O kötés erős, az endociklikus N-O kötés viszonylag

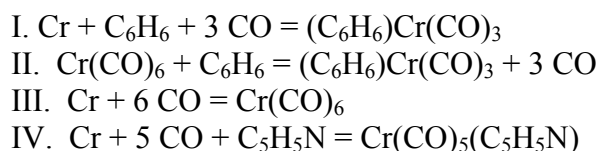
gyenge. A furoxán váz elektronban gazdag, amit a nagy negatív NPA töltés (-0.46 e) is mutat. Vizsgáltuk a furoxán aromasságát különböző aromaticitási indexek (NICS, BDSHRT, Bird) felhasználásával. A furoxán aromassága ezek alapján összemérhető a furán és a furazán aromás karakterével. A spektroszkópiai vizsgálatok alátámasztották a planáris szerkezetet és információt adtak a molekula ionizációs energiájáról, az ionállapotokról és a rezgési frekvenciákról.

6. A furoxán és benzofuroxán krómkomplexei

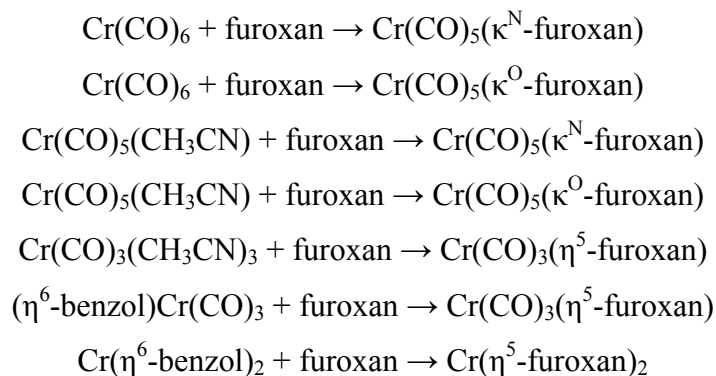
A fémorganikus kémia hatalmasat fejlődött az elmúlt fél évszázadban és a fémorganikus vegyületek a hétköznapi élet sok területén megtalálhatók. Különösen elterjedten használják őket, mint reagenseket és katalizátorokat. A fémorganikus komplexek tulajdonságai igen finoman hangolhatóak a fém és a ligandumok megválasztásával, így új ligandumok új tulajdonságokat eredményezhetnek. Éppen ez a gondolat indította el, hogy a furoxánok komplex képző tulajdonságait megvizsgáljuk.

Furoxán komplexek a mai napig még nem ismertek. A terület hatalmas a szóba jöhető központi fématomokat tekintve, így első vizsgálatainkat a Cr(0)-komplexekre korlátoztuk. A választás oka az volt, hogy a Cr ismertén számos π és n-donor komplexet képez, melyek a 18e szabályt követik. A furoxán aromás molekula, mely várakozásaink értelmében az oxigén és nitrogén atomoknál n-donor és a π -rendszerével π -donor ligandum is lehet. Elképzelésünk az volt, hogy a $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ és $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ komplex analógiájára és ezen komplexekből kiindulva furoxánkomplexeket állítsunk elő, valamint tanulmányozzuk szerkezetüket és a képződési reakciók energetikáját kvantumkémiai módszerekkel.

A kvantumkémiai számításokhoz DFT módszereket használtunk. Hat DFT módszert (B3LYP, O3LYP, B3PW91, PBE1PBE, mPW1PW91, PW91PW91) és hat báziskészletet (6-311+G(d,p), 6-311+G(2d,2p), 6-311+G(3df,3pd), LANL2DZ(d), SDD(d), cc-pVTZ-DK) teszteltünk a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ és $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ számított és kísérleti geometriájának és az alábbi reakciók reakcióhőinek ($\Delta_f H_{298\text{K}}^0$) összehasonlítása alapján:

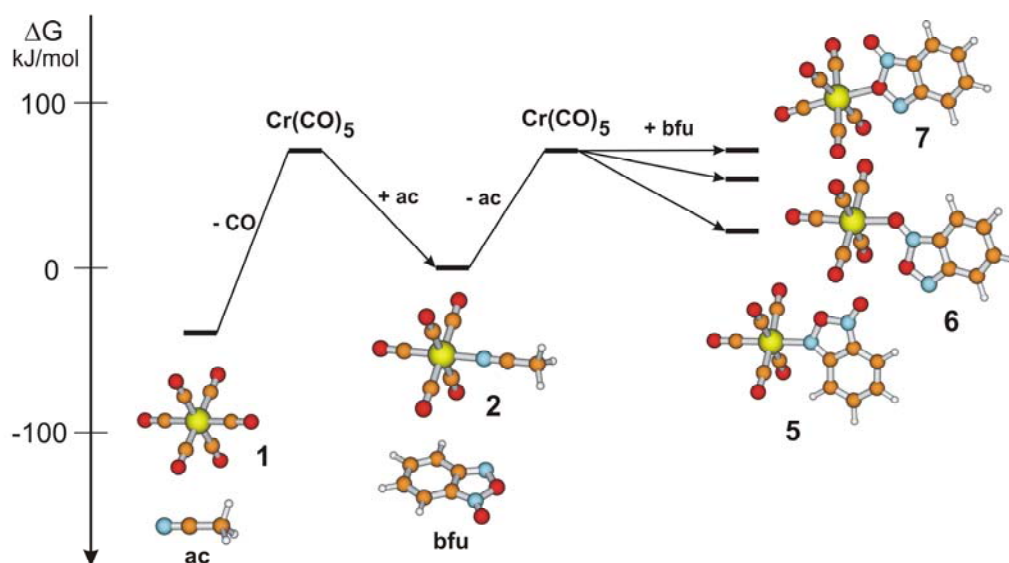


A teszt számítások alapján a B3PW91/6-311+G(d,p) módszert választottuk ki a komplexek szerkezetének és képződési energetikájának számításához. A számítások során az alábbi reakciókat modelleztük:



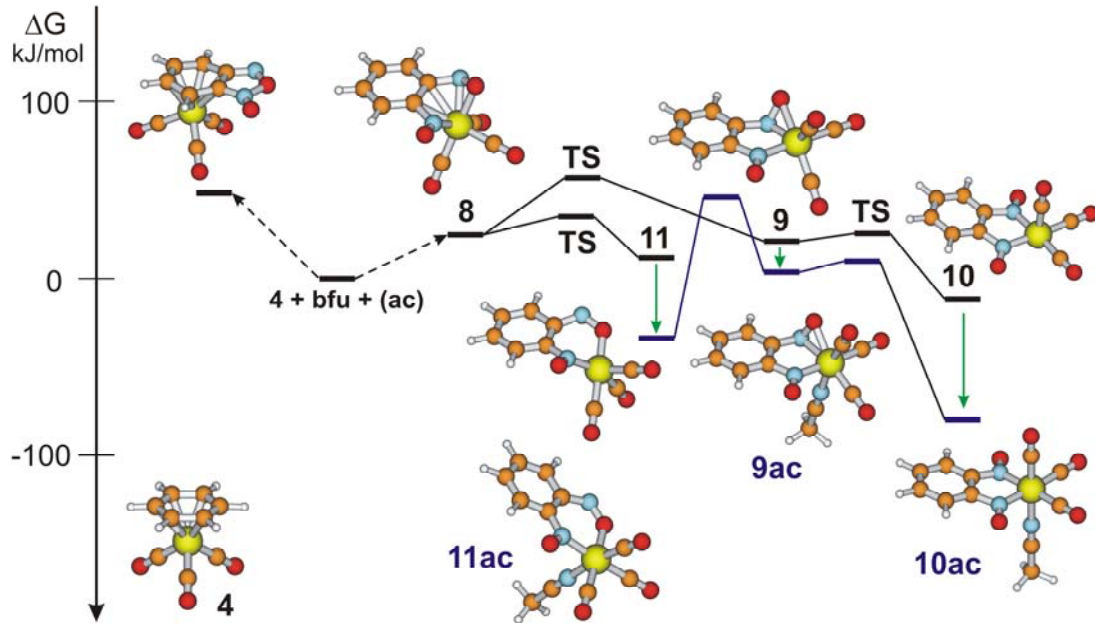
A számítások a furoxán és a benzofuroxán esetén hasonló eredményt adtak, az alábbiakban a benzofuroxánra vonatkozó eredményeket ismertetem.

A benzofuroxán gyenge n-donor komplexeket képez a Cr(0)-al. A komplexek képződése sem Cr(CO)₆-ból, sem Cr(CO)₅(CH₃CN)-ből nem kedvezményezett (5. ábra). A legstabilabb az n-donor komplex, melynek előállítása Cr(CO)₆-ból a CO eltávolításával, pl. fotolízissel azonban lehetővé válhat.



5. ábra
n-donor benzofuroxán komplexek keletkezése

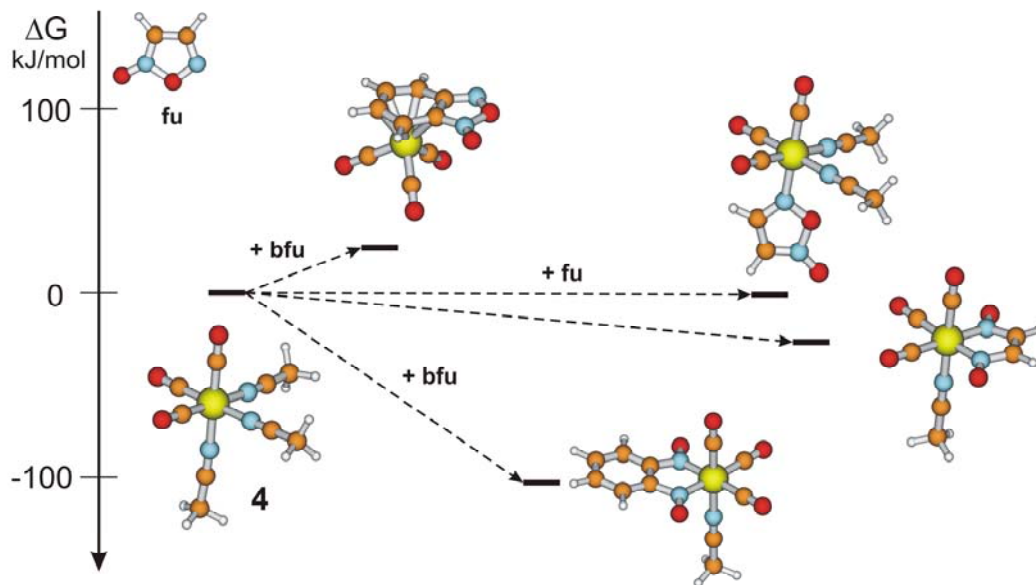
A benzofuroxán benzolgyűrűjének koordinációja a Cr-hez a benzolhoz képest termodinamikailag nem kedvezményezett. A furoxángyűrű koordinálása π -donor módon azonban a furoxángyűrű felnyílásához és dinitrozobenzol komplexek keletkezéséhez vezet (6. ábra). Dinitrozobenzol-komplexek mindeddig nem ismertek, így a furoxángyűrű koordináció következtében fellépő felnyílása egy instabil vegyületcsalád (dinitrozo-etilén és dinitrozo-benzol) stabil komplexeinek az előállításához adhat lehetőséget.



6. ábra

π -donor benzofuroxán komplexek és a furoxángyűrű felnyílása

A furoxángyűrű felnyílása következtében a krómatomon egy koordinációs hely üressé válik, ami egy ligandum belépésével telítődik (pl. ecetonitril a 6. ábrán), vagy lehetőséget adhat koordinációs polimerek létrejöttére. Ez utóbbit számítani nem tudtuk. A ligandum üres koordinációs helyre való belépése aktiválási energiát nem igényel.



7. ábra

Furoxán és benzofuroxán komplexek relatív stabilitása

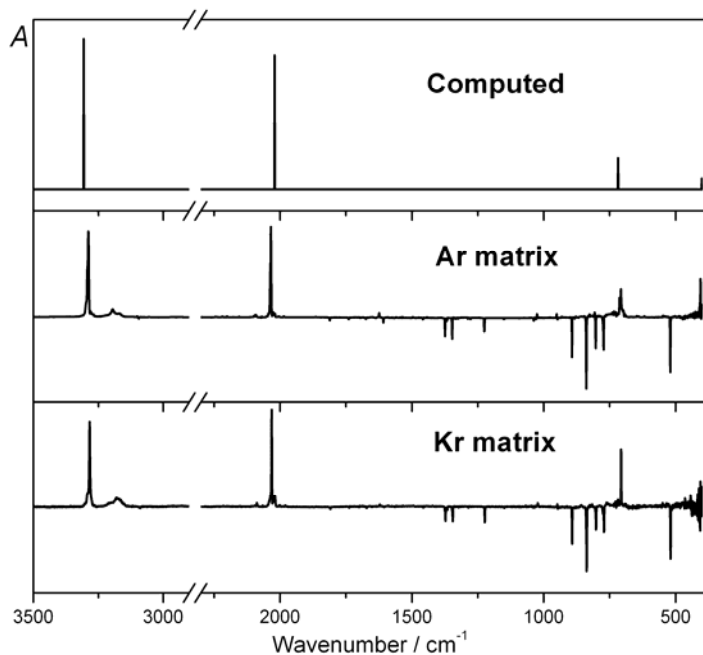
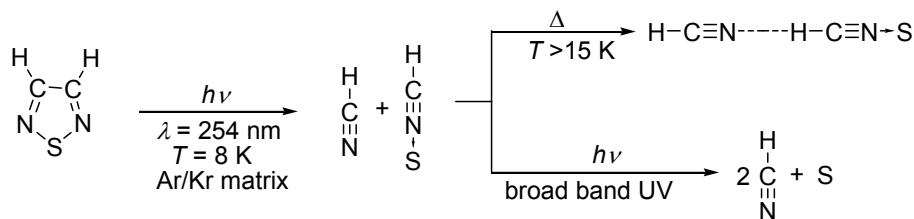
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ -ből kiindulva a fenti krómkomplexek keletkezése termodinamikailag kedvezményezettebb, mint $(\eta^6\text{-benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -ból.

Megpróbáltuk a számított krómkomplexeket preparatív úton előállítani. A furoxán és a benzofuroxán reakciója $(\eta^6\text{-benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3$ és $\text{Cr}(\eta^6\text{-benzol})_2$ -vel is egy barna színű, feltételezhetően polimer keletkezéséhez vezetett, melyet sem vízben, sem szerves oldószerekben nem tudtunk feloldani. A termék szerkezete még nem ismert.

7. Nitril-szulfidok előállítása és szerkezetvizsgálata

A nitril-szulfidok instabil vegyületek, melyek izolálása nem lehetséges. Létezésükre túlnyomórészt csupán közvetett bizonyítékaink vannak. Mindeddig csak a PhCNS és a MeCNS molekulákat azonosították közvetlen IR és UV spektroszkópai módszerekkel inert mátrixban. Elsőként sikerült a HCNS és FCNS molekulákat előállítanunk és azonosítani argon és kripton mátrixokban.

A HCNS molekulát az 1,2,5-tiadiazol 254 nm UV fotolízisével sikerült előállítanunk:



8. ábra

A HCNS számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ + anharm.korr.) és kísérleti IR spektruma.

A fotolízis során három, illetve négy IR sávot detektáltunk, melyek egyértelműen a HCNS-hez tartoztak. A tiadiazol kiindulási anyag használatának előnye, hogy a melléktermékként keletkező HCN IR intenzitása kicsi (a 8. ábrán bemutatott skálán nem is látható). A HCNS nem bomlik el a 254 nm-es UV fényre, de elbomlik, ha szűretlen fényű higanygőzlámpát használunk a fotolízisre. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ kvantumkémiai számításaink alapján a HCNS lineáris ($r_e(\text{H-C})=1.064 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-N})=1.169 \text{ \AA}$, $r_e(\text{N-S})=1.609 \text{ \AA}$, $\mu=5.21 \text{ D}$, $B_e=6.0721 \text{ GHz}$).

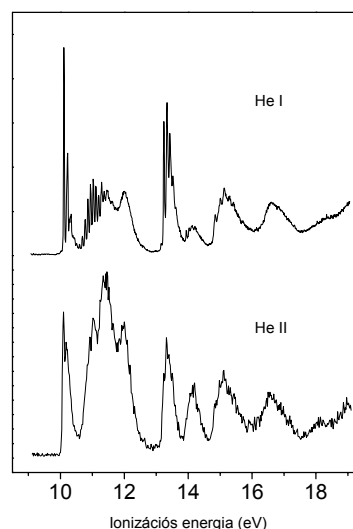
A mátrixot 254 nm fotolízis után anneálva új sávok jelentek meg az IR spektrumban, melyeket a HCN és HCNS között létrejövő $\text{HCN}\cdots\text{HCNS}$ komplexhez rendeltünk. A CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számítások alapján a $\text{HCN}\cdots\text{HCNS}$ komplex lineáris, a hidrogénkötés hossza $r_e(\text{N}\cdots\text{H})=2.123 \text{ \AA}$ és a hidrogénkötés erőssége 26 kJ mol^{-1} .

Az FCNS-t a HCNS-hez hasonlóan a difluoro-1,2,5-tiadiazolból állítottuk elő és azonosítottuk IR spektroszkópiával. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ kvantumkémiai számításaink alapján az FCNS hajlott szerkezetű molekula ($r_e(\text{F-C})=1.308 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-N})=1.209 \text{ \AA}$, $r_e(\text{N-S})=1.580 \text{ \AA}$, $\angle\text{FCN}=133.6^\circ$, $\angle\text{CNS}=166.4^\circ$, $\mu=1.19 \text{ D}$, $A_e=163.195$, $B_e=2.591$, $C_e=2.551 \text{ GHz}$).

Kísérleteket végeztünk a ClCNS, CH_3CNS és az NCCNS előállítására is a megfelelő tiadiazolból kiindulva. 254 nm UV fényel ezek a kiindulási anyagok is elbonthatók, de a kapott spektrum jóval komplikáltabb. Nitril-szulfidok keletkezése ezekben a reakciókban még nem bizonyított. Jelenleg a kísérleti eredmények értelmezése folyik.

8. Tiadiazolok szerkezetvizsgálata

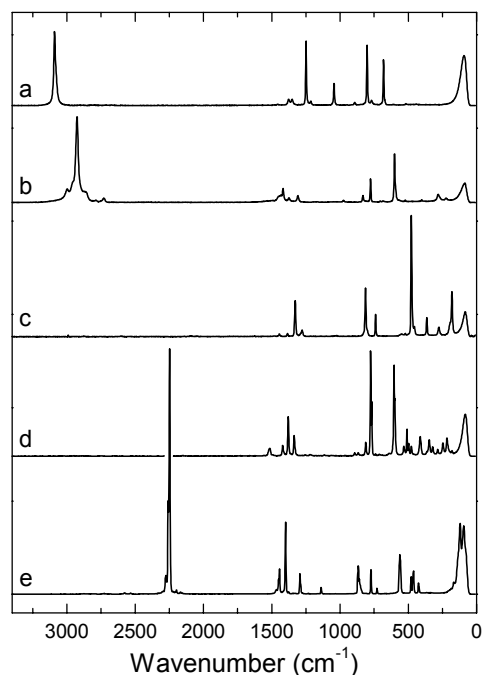
A tiadiazolok stabil molekulák, melyeknek számos gyakorlati felhasználása van. Ezzel a vegyületesaláddal, mint a nitril-szulfidok prekursorai kezdtünk el foglalkozni. Tanulmányoztuk a molekulák szerkezetét kvantumkémiai, valamint IR, Raman és UV-fotoelektron spektroszkópiai módszerekkel. Meghatároztuk a molekulák ionizációs energiáit. A fotoelektron spektrumok finomszerkezete lehetőséget adott továbbá az ionizáció során keletkezett pozitív töltésű ionok rezgési frekvenciájának meghatározására (lásd pl. 9. ábra).



9. ábra A tiadiazol UPS spektruma

A molekulák rezgési tulajdonságait vizsgáltuk gáz, folyadék és szilárd halmazállapotban, valamint inert argon mátrixban. Példaként a vizsgált vegyületek Raman spektrumát a 10. ábra mutatja.

10. ábra
Az 1,2,5-tiadiazolok Raman spektruma.
(a: H, b: CH₃, c: Cl, d: F, e: CN)



9. A kutatás eredményeiből született publikációk listája

- [1] Tibor Pasinszki, Balázs Havasi, Balázs Hajgató, Nicholas P. C. Westwood: Synthesis, Spectroscopy and Structure of the Parent Furoxan, (HCNO)₂, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 170-176.
- [2] Tibor Pasinszki, Balázs Hajgató, Balázs Havasi, Nicholas P. C. Westwood: Dimerization of Nitrile Oxides: a Quantum-chemical Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009 (közlésre elfogadva).
- [3] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, Gábor Bazsó, György Tarczay, First isolation and spectroscopic observation of HCNS, *Chemistry – A European Journal*, 2009 (közlésre benyújtva)
- [4] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, Balázs Hajgató: Cycloaddition reactions of ICNO, *Chem. Phys. Lett.*, 2009 (közlésre benyújtva)
- [5] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, Gábor Vass: Chromium(0)-benzofuroxan complexes: ring opening to dinitrosobenzene-derivatives, *Chem. Phys. Lett.* 2009 (közlésre előkészítve)
- [6] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, György Tarczay: FCNS isomers (közlésre előkészítve)
- [7] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, Gábor Vass: Ionic states of thiadiazoles (közlésre előkészítve)
- [8] Tibor Pasinszki, Melinda Krebsz, Gábor Bazsó, Tarczay György: Vibrational Spectroscopy of 1,2,5-Thiadiazoles (közlésre előkészítve)