

A 2007-2011 években az OTKA támogatásával a következő témák indultak el: (A jelen felsorolás eltér attól a csoportosítástól, amit a pályázat megírásakor alkalmaztam, mivel a témák jobban áttekinthetőek így. Több kutatási irány ugyanis metodikai szempontból kapcsolódik a pályázathoz.)

- 1) CO<sub>2</sub> hidrolízise a) semleges és b) bázikus körülmények között.
- 2) A Wacker folyamat lépéseinek vizsgálata: a) a katalitikusan aktív [PdCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] komplex képződésének mechanizmusa; b) a hidroxipalladáció mechanizmusa; c) a hidridtranszfer mechanizmusa.
- 3) Pt(II) hidrátzféréjének vizsgálata.
- 4) A Pechmann reakció mechanizmusának vizsgálata.
- 5) Intramolekuláris átrendeződések vizsgálata ab initio MD szimulációkkal.
- 6) Frustrált komplexek reakciói a) gázfázisú számításokkal; b) oldatfázisú szabadenergia számításokkal.
- 7) Pirit felszín oxidációjának vizsgálata.

1. Ebben a témakörben ab initio MD szimulációkat végeztünk kombinálva a metadinamika technikával, hogy tisztázzuk a CO<sub>2</sub> oldódás molekuláris szintű mechanizmusát. Két különböző reakcióról van szó, semleges közegben a vízmolekulákkal reagál a CO<sub>2</sub> és szénsav képződik, míg magasabb pH-nál előtérbe kerül a közvetlen CO<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> reakció.

a) A semleges közegben lejátszódó reakció esetén kapott eredményeink szerint a CO<sub>2</sub> vízben való oldódása nem a tankönyvekben általában megtalálható egy lépéses CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> koncertikus szénsavképződés, hanem egy kétlépéses folyamat: először HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> és H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> képződik, majd a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion egy proton felvétellel alakul át szénsavvá. A reakció teljes szabadenergiaprofilját meghatároztuk és megmagyaráztuk az egyes elemi lépések mechanizmusát. A szimulációink szerint a sebességmeghatározó lépés a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> képződése. A szabadenergiát legyűréséhez szükséges munka magában foglalja a támadó vízmolekuláról a CO<sub>2</sub> molekulára történő elektronátadást és a CO<sub>2</sub> molekula koncertikus meghajlásához szükséges munkát, mivel ez a behajlás a korábban kialakult egyensúlyi hidrátburok fluktuáló erőterével szemben történik. A két folyamat együttes lezajlódása esetén alakul ki az új C-O kötés, ami pedig hozzájárul a támadó vízmolekula savasságának erőteljes növekedéséhez és végeredményben egy proton disszociálódásához. További eredményünk volt, hogy megmutattuk, ez a proton nem tud koncertikusan a CO<sub>2</sub> oxigénekhez kötődve H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-at létrehozni. Bizonyítottuk ugyanis, hogy H-kötésés protonláncok jelenléte, melyek összekötik a disszociáló protont a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> további oxigénjeivel, csupán egy szükséges, de nem elégséges feltétele a koncertikus, egy-lépéses reakciónak. A témából cikk jelent meg: A. Stirling, I. Pápai, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 16854.

b) A magasabb pH-n, tehát a lúgos közegben történő CO<sub>2</sub> oldódást hasonlóan, ab initio metadinamikai szimulációkkal vizsgáltuk. Itt a következő megállapításokhoz jutottam: a CO<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> lépés során a szabadenergiát magában foglalja a hidroxil ionok konfigurációs entrópiájából származó hozzájárulást, a diffúziós mechanizmus során fellépő gátat, a hidroxil ionok deszolvatációját (jelentős számú H-kötés elvesztését) a CO<sub>2</sub> első hidratációs szférájában és a CO<sub>2</sub> meghajlításához szükséges munkát (ez utóbbi analóg a semleges oldódás során megfigyelttel). Tehát a szabadenergiát jelentős része entrópia eredetű. Ezzel ellentétben, a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → CO<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> folyamatban a gát nagy része entalpikus, az erős C-O kötés felbontásához szükséges energia.

A témából cikk készült: A. Stirling, J. Phys. Chem. B (2011) beküldve.

A fenti témákról előadásokat tartottam Bp-en, Szlovákiában, Japánban, és a WATOC2011 konferencián.

2. A Wacker reakció vizsgálatában nagy lépéseket tettünk. Ebben a munkában is az alapvető szimulációs módszer az ab initio MD-metadinamika kombináció, de a folytatásban egyéb, pontosabb módszereket is használni fogunk (pl. umbrella-sampling a metadinamika útvonal finomításához). A munkát spanyol-magyar kooperációban végeztük, részt vett benne Aleix Comas-Vives korábbi PhD hallgató, Kovács Gábor és Gregori Ujaque kutatók Barcelonából, illetve Daru János az ELTE-ről.

a) A Wacker reakció  $\text{PdCl}_4^{2-}$  katalizátor jelenlétében vizes oldatban zajlik. Az első lépések során kialakul az aktív speciesz, ami a kísérletek szerint egy  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  komplex. A Wacker reakció részletes tanulmányozása alapján rájöttünk, hogy döntő fontosságú, hogy milyen lépéseken keresztül, milyen szerkezetűvé alakul ez a komplex, mert ez a további lépések mechanizmusát meghatározza. Szimulációkat végeztünk a lehetséges reakciólépés-kombinációkra és megmutattuk, hogy az aktív speciesz szerkezete olyan, hogy benne az etilén és a vízmolekula transz helyzetben található. A szimulációk melléktermékeként az egyes ligandumcsere egyensúlyok mechanizmusát (asszociatív vagy disszociatív interchange) is meghatároztuk.

A munkából cikk készült: G. Kovács, A. Stirling, A. Lledos, G. Ujaque, Chem. Eur. J, beküldve (2011).

b) A következő fontos, sőt az eddigi kísérletek szerint a sebességmeghatározó lépés a hidroxipalladációs lépés. Ezt a folyamatot is szimuláltuk és a legfontosabb eredményeink a következők: A hidroxipalladációs lépés intermolekuláris mechanizmuson keresztül, egy oldószer víz molekula támadásával indul. (Az irodalomban még mindig nincs konszenzus a lépés mechanizmusát illetően, mind az inter-, mind az intramolekuláris mechanizmusnak vannak támogatói.) A C-O kötés létrejöttét egy koncertikus proton leszakadás kíséri. A kísérleti sebességi egyenlet és az átmeneti állapotban lezajló protonátadás alapján a hidroxipalladációs lépésről megállapítottuk, hogy nem lehet sebességmeghatározó. Az etilén ligandum erős transz hatása további megszorítást jelent a mechanizmusra nézve, és egy újabb ellenérv az intramolekuláris mechanizmussal szemben. A számításaink alapján további fontos információkat nyertünk a Pd(II) ion ligandumszférájának stabilitásáról és dinamikájáról. A különféle ligandumcserekre aktiválási szabadenergiákat számítottunk, amik kombinálásából egyensúlyi állandókat is számíthatunk.

A számítások egyébként fontos metodológiai üzenetekkel is szolgáltak. A szimulációk ugyanis rámutattak arra, hogy a korábban használt kis klasztermodellek, melyekkel a reakciómechanizmust tanulmányozták, alkalmatlanok arra, hogy a pontos mechanizmust szolgáltatassák. Azokat az oldószer feladatokat, amelyeket a mi kiterjedt, explicit oldószermodelleket tartalmazó modelljeink segítségével azonosítottunk, az egyszerű klasztermodellek még különféle empirikus korrekciókkal, vagy implicit oldószermodellekkel sem tudják leírni. Az oldószer három fontos szerepe ugyanis a következő: reakciópartner az intermolekuláris mechanizmusban; a koncertikus protontranszfer során bázis, és benne a proton H-kötéseken keresztül vándorol; jelenléte az intramolekuláris mechanizmus aktiválási szabadenergia gátját jelentősen megnöveli, míg az intermolekuláris mechanizmusét nem, és így döntő a reakciómechanizmus kialakításában.

A munkából cikk készült: A. Comas-Vives, A. Stirling, A. Lledos, G. Ujaque, Chem. Eur. J. 16, (2010) 8738.

c) A Wacker reakció további lépése a beta-hidridtranszfer a központi palládiumionra, majd onnan a másik szénatomra. Ezeknek a lépéseknek a szimulációja jelenleg is zajlik és a számítások nagyon

ígéretesek abból a szempontból, hogy egy olyan mechanizmust tudunk adni, amely minden kísérleti eredménnyel (reakciógát, izotópeffektus, bruttó sebességi egyenlet és koncentrációfüggések, stb) el tud számolni. A számításokat Daru János végzi, együttműködve a spanyol partnerrel. A munkából még nincsen cikk.

A témákból előadásokat tartottam Bp-en, Zürichben, Szlovákiában és Japánban.

3. Pt(II) hidrátzféráját vizsgáltuk kvantumkémiai MD szimulációval, meghatároztuk a hidratált kation szerkezeti és rezgési sajátosságait, és összehasonlítottuk kísérleti adatokkal. Megállapítottuk, hogy - ellentétben a legfrissebb EXAFS mérésekkel - a szimulációk tetragonális és nem oktaéderes hidrátzférát jósolnak, jó összhangban a rezgési spektrummal. Kimutattuk, hogy a hidratburokban résztvevő vízmolekulák savassága jelentősen megnő és protoncserében vesznek részt a második hidrátzféra vízmolekuláival. A jelenséget a kation erős Coulomb hatásával könnyen értelmezni lehet, tehát a jelenséget klasszikus fizikai képen keresztül megérthetjük.

A témából cikk készült: A. Stirling, I. Bakó, L. Kocsis, L. Hajba, J. Mink, *Int. J. Quant. Chem.* 109, (2009) 2591.

4. A Pechmann reakció a protikus-poláros oldószerben lezajló szerves reakciók egyik prototípusa. Ez a gyógyszer-, festék-, élelmiszer-, illetve illatszertiparban fontos reakció a kumarin legfontosabb előállítási módja. A szimulációkban oroszlánrészt vállalt az ELTE hallgatója, Daru János. A vizsgálat során feltérképeztünk öt lehetséges reakcióút potenciális energia és szabadenergia profilját, 3 oxo és 2 enolos utat. Megmutattuk, hogy a 3 oxo utat nem lehet egymástól energetikai alapon elkülöníteni, de az enolos utak a magas szabadenergiagátak miatt kizárhatók. A munka legnagyobb kihívása a sokszor előforduló protonvándorlások kezelése volt. A termális és entrópia hozzájárulásokat a munka jelenlegi fázisában az ideális gáz-merev rotátor-harmónikus oszcillátor közelítéssel és implicit oldószer modell alkalmazásával vettük figyelembe. A munka folytatása feltétlenül a reakció kondenzált fázisú modellezését jelenti, ahol ab initio MD módszerekkel tudjuk majd a mechanizmusokat pontosabban felderíteni és ahol a protonvándorlások leírását sokkal valóságosabban tudjuk leírni.

A munkából cikk készült: J. Daru, A. Stirling, *J. Org. Chem.* under revision (2011).

Ezen a munkán alapult Daru János TDK és MSc dolgozata.

5. A pályázat címéhez és tematikájába illeszkedő, de előzetes terveinkben nem szereplő érdekes témát indítottunk: intramolekuláris átrendeződést tanulmányoztunk ab initio MD szimulációkkal. A munka különlegessége, hogy a reakciómechanizmus felderítéséhez a hőmérséklet emelését használtuk, semmilyen egyéb "ritka-esemény" mintázó módszert sem. A szimulációkban barbaralén és bullvalén molekulákat vizsgáltunk. A szimulációink bebizonyították, hogy mind a két molekula intramolekuláris átalakulása a vizsgált hőmérséklet-tartományokban aromás átmeneti állapoton keresztül zajlik, dacára az igen jelentős atomi fluktuációknak. Szerkezeti, mágneses (NMR, NICS index) és elektronikus (Wannier lokalizált pályák súlypontjai) paraméterek mind azt igazolták, hogy a dinamikus átmeneti állapotok aromások és az átalakulás koncertikus. További, aktiválási szabadenergia számítások is igazolták ezeket. Fontos konklúzióink volt, hogy az aromás állapot egy rendkívül hatékony szervező erő még a magas hőmérsékletű (tehát nagy amplitúdójú) véletlen atomi mozgások, fluktuációk között is. A munkát Bartók Alberttel kezdtük és bekapcsolódott Rozgonyi Tamás is.

A munkából cikk készült: T. Rozgonyi, A. Bartók-Pártay, A. Stirling, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 1207.

A munkából előadást tartottam Szlovákiában.

A téma tovább él és két irányban halad tovább. Mindkét út során a trajektóriákból további hasznos információkat nyerünk ki. Az egyik ötlet az az, hogy a reaktív trajektóriákból direkt (makroszkópikus)

reakciósebességet számítunk és a  $v = -k[\text{mol}]$  egyenlet alapján a reakciósebességi állandóhoz jutunk anélkül, hogy valamilyen modellt (Arrhenius, TST, stb) használnánk. Az így kapott állandó hőmérséklet függéséből különböző modellek alapján lehet aktiválási energiákhoz jutni. Az ötlet Daru Jánosé, vele együtt dolgozzuk ki. A témából a cikk előkészítés alatt. A másik irány egy izraeli kollégával (Inbal-Tuvi-Arad) együttműködésben alakul, aki a reaktív trajektóriák mentén megvizsgálja különböző, szimmetriát leíró mennyiségek változását és ezeknek az átalakulásokkal való korrelációját. A téma még csak a kezdeti fázisban van, de ígéretes.

6)

a) Csak részben illik a jelenlegi OTKA pályázat témájához az a kutatássorozat, amiben a témavezető szintén részt vett. Ezekben a munkákban is kvantumkémiai módszerekkel derítünk fel reakciómechanizmust. Itt arról van szó, hogy frusztrált Lewis sav-bázis párok igen hatékonyan képesek kovalens kötést hasítani (kis molekulát aktiválni) és további reakciókba vinni. H<sub>2</sub> és etilén pi-kötés hasítását vizsgáltuk és azonosítottuk ezek reakciómechanizmusát. Számításokkal leírtuk nagyméretű ligandumot tartalmazó iminek direkt hidrogénezését, amely szintén a frusztrált sav-bázis párok reaktivitásán alapul. A reakciók lényege, hogy térbeli gátlás miatt a Lewis sav és bázis molekulák nem képesek a várt datív kötést kialakítani, hanem csupán egy komplex jön létre a nagy térigényű csoportok közötti másodlagos kötőerők hatására. Ebben a komplexben a savi és bázikus központ túl távol van ahhoz, hogy reagáljon (frusztráltság), de már elég közel van ahhoz, hogy egy odaérkező kismolekula mindkét reakcióhellyel reagáljon.

A témából cikkek születtek:

T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2435.

A. Stirling, A. Hamza, T. A. Rokob, I. Pápai, *Chem. Comm.* 2008 3148.

T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2029.

A. Hamza, A. Stirling, T. A. Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quant. Chem.* 109, (2009) 2416.

A munkából előadást tartottam Lausanne-ban.

b) A frusztrált Lewis párok kémiájának egy fontos kérdése, hogy mennyire stabilak a reakciók hőmérsékletén a gázfázisú számításokban megjósolt ún. frusztrált komplexek. Ennek eldöntéséhez explicit oldószeres számításokat végzünk, klasszikus erőterek segítségével, amelyek parametrizálásához kvantumkémiai számításokból (SCS-MP2) származtatjuk az információkat. Umbrella sampling módszerrel meghatároztuk egy foszfin-borán pár komplexképződési szabaenergiája profilját és egyensúlyi állandóját. Számításaink arra mutattak rá, hogy ilyen komplexek legalább olyan koncentrációban képződnek, hogy mérhető reakciósebességet adjon a H<sub>2</sub>-vel történő reakciójuk. A munkát Bakó Imrével és Pápai Imrével közösen végezzük.

A munkát összefoglaló cikk előkészítés alatt áll.

7. Ebben az évben elkezdtük pirit felszínen zajló reakciók vizsgálatát. A munkához nagy felszíni piritmodelleket használunk, ahol a felszínen található egy kén-adatom típusú hibahely. Korábbi eredmények szerint ez a felszíni hibahely igen érzékeny az oxidációra. Számításaink során különféle oxidációs termékek stabilitását és elektronállapotát vizsgáltuk. Azonosítottuk a várható legmélyebb energiájú oxidációs terméket és egy lehetséges oxidációs lépéssorozatot tudtunk definiálni. Várakozásainknak megfelelően az oxidáció teljes lezajlódása után a spinpolarizáció eltűnik a pirit felszínről. A munkához a VASP (nem ingyenes) programcsomagot használtuk, amelyet az OTKA támogatásával szereztünk be. A munkát Rozgonyi Tamással közösen végezzük.

A munkából a cikk előkészítés alatt.

Összefoglalásként szeretném leszögezni, hogy az OTKA támogatás nagyon hasznosnak bizonyult. Megítélésem szerint sikerült több rendkívül izgalmas témát elkezdni, amelyekből már sok értékes eredmény született és valószínűsíthetően további eredmények születnek. A témák egy része tovább él és ígéretesen folytatódik. A munkák során igen kiváló kutatókkal működhettem együtt és nagyon értékes tapasztalatokkal gazdagodtam. Az OTKA támogatásával diák is bekapcsolódott a kutatásba, amit nagyon szerencsésnek tartok.

A munka során bebizonyosodott, hogy nagyon nehéz 4 évre előre megtervezni kutatási irányokat. Ennek tudom be két gyenge pontját a 4 éves munkának:

- i) nem sikerült eredményt elérni az egyik, a tervekben szereplő témában, nevezetesen a szilícium felszinek funkcionálizálása témában. Itt egyszerűen nem volt már kapacitásom ennek az iránynak a kidolgozására: a külföldi partner érdeklődése is megváltozott, illetőleg nem sikerült magyar kollégát/diákot találni ehhez a témához.
- ii) a másik fontos tanulság, hogy bölcsőbb lett volna a metadinamika, mint szabadenergia mintázó módszer helyett átlánosabban közelíteni a pályázati tervben a ritka-esemény problémakört: az elmúlt években összegyűlt tapasztalataim azt mutatják, hogy sokszor van szükség arra, hogy finomítsuk a metadinamika eredményeit, mert túlságosan drága bekonvergáltatni a számításokat. Ezért is szükség van más szabadenergia módszerekre.

Ezúton köszönöm az OTKA támogatását.

Budapest, 2011 augusztus 31.