

Az ERA-Chemistry projekt címe: Tunneling in Novel Hydroxycarbenes

A projekt témavezetői:

magyar részről:

Prof. Dr. Császár Attila

Szül. idő: 1959. 08. 18.

Mhely: Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Pázmány Péter sétány 1/A, H-1117 Budapest, Hungary

Tel.: +361/372-2929

Fax: +361/372-2592

email: csaszar@chem.elte.hu

német részről:

Peter R. Schreiner, Dr. rer. nat.; Ph. D., Professor

Szül. idő: 1965. 11. 17.

Mhely: Institute of Organic Chemistry, Justus-Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Giessen, Germany

Tel.: 0641/9934-300

Fax: 0641/9934-309

email: prs@org.chemie.uni-giessen.de

A projekt támogatásával született közlemények jegyzéke:

1. P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, E. Mátyus, A. G. Császár, A. Siddiqi, A. C. Simmonett, and W. D. Allen, Infrared Signatures of the NCCO Radical, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 10385-10390. DOI:0.1039/b912803d.
2. D. Gerbig, D. Ley, H. P. Reisenauer, and P. R. Schreiner, Intramolecular hydroxycarbene C–H insertions: The curious case of (o-Methoxy)phenylhydroxycarbene, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1061–1069. DOI:10.3762/bjoc.6.121.
3. D. Gerbig, H. P. Reisenauer, C.-H. Wu, D. Ley, W. D. Allen, and P. R. Schreiner, Phenylhydroxycarbene, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7273–7275. DOI: 10.1021/ja9107885. **Highlights:** <http://comporgchem.com/blog/?p=1169>,
<http://www.chemie.de/fachpublikationen/23970/phenylhydroxycarbene.html>.
4. J. Sarka, A. G. Császár, and P. R. Schreiner, Do the Marcaptocarbene (H-C-S-H) and selenocarbene (H-C-Se-H) Congeners of Hydroxycarbene (H-C-O-H) Undergo 1,2-H-Tunneling?, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 645–667; DOI: 10.1135/cccc2011053.
5. C. Fábri, E. Mátyus, and A. G. Császár, Rotating full- and reduced-dimensional quantum chemical models of molecules, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074105. DOI: 10.1063/1.3533950.
6. D. Ley, D. Gerbig, J. P. Wagner, H. P. Reisenauer, and P. R. Schreiner, Cyclopropylhydroxycarbene, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13614–13621. DOI: 10.1021/ja204507j. **Highlights:** <http://comporgchem.com/blog/?p=1827>,
<http://www.chemie.de/fachpublikationen/270677/cyclopropylhydroxycarbene.html>.
7. C. Fábri, E. Mátyus, T. Furtenbacher, L. Nemes, B. Mihály, T. Zoltáni, and A. G. Császár, Variational quantum mechanical and active database approaches to the rotational-vibrational spectroscopy of ketene, H₂CCO, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094307. DOI:10.1063/1.3625404.
8. D. Ley, D. Gerbig, and P. R. Schreiner, Durch die Wand – Tunnelkontrolle chemischer Reaktionen, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1139–1141 (in German).

9. D. Ley, D. Gerbig, and P. R. Schreiner, Light- and Heavy-Atom Tunneling in Rearrangement Reactions of Cyclopropylcarbenes, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3526–3529. DOI: 10.1021/ol2013457.
10. N. F. Zobov, S. V. Shirin, L. Lodi, B. C. Silva, J. Tennyson, **A. G. Császár**, and O. L. Polyansky, First-Principles Rotation-Vibration Spectrum of Water Above Dissociation, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 48-51. DOI:10.1016/j.cplett.2011.03.052.
11. P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C. H. Wu, CH, and W. D. Allen, Methylhydroxycarbene: Tunneling Control of a Chemical Reaction, *Science* **2011**, *332*, 1300-1303. DOI:10.1126/science.1203761.
12. D. Ley, D. Gerbig, and P. R. Schreiner, Tunneling control of chemical reactions – The organic chemist's perspective, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3781–3790. DOI: 10.1039/c2ob07170c.
13. A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, I. Szabó, and J. Sarka, Molecular structure and dynamics, *Magy. Kém. Foly.* **2012**, *118*, 181-189 (in Hungarian).
14. C. Fábri, A. G. Császár, and G. Czakó, Reduced-dimensional quantum computations for the rotational-vibrational dynamics of F-CH₄ and F-CH₂D₂, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6975-6983. DOI: 10.1211/jp312160n.
15. T. Szidarovszky and A. G. Császár, Low-lying quasibound rovibrational states of H₂¹⁶O, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2131-2146. DOI: 10.1080/00268976.2013.793831.
16. D. Ley, D. Gerbig, and P. R. Schreiner, Tunneling Control of Chemical Reactions: C–H Insertion versus H-Tunneling in *tert*-Butylhydroxycarbene. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 677–684. DOI: 10.1039/C2SC21555A. **Highlights:** <http://comporgchem.com/blog/?p=2915>, <http://www.ch.imperial.ac.uk/rzepa/blog/?p=11642>, <http://www.compchemhighlights.org/2013/11/tunneling-control-of-chemical-reactions.html>.
17. C. Fábri, E. Mátyus, and A. G. Császár, Numerically constructed internal-coordinate Hamiltonian with Eckart embedding and its application for the inversion tunneling of ammonia, *Spectrochim. Acta A* **2014**, *119*, 84-89. DOI: 10.1016/j.saa.2013.03.090. **Highlights:** A Thomson Reuters *Essential Science Indicators* szolgáltatása ezt a közleményt mint „*Highly Cited Paper*” azonosította.
18. C. Fábri, J. Sarka, and A. G. Császár, Communication: Rigidity of the molecular ion H₅⁺, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 051101. DOI: 10.1063/1.4864360.
19. T. Furtenbacher, P. Árendás, G. Mellau, and A. G. Császár, Simple molecules as complex systems, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4654. DOI: 10.1038/srep04654.
20. P. R. Schreiner, J. P. Wagner, H. P. Reisenauer, D. Gerbig, D. Ley, J. Sarka, A. G. Császár, A. Vaughn, and W. D. Allen, Domino Tunneling, *Nature Chem.* **2014**, submitted for publication.

Az eredeti célkitűzések rövid összefoglalása

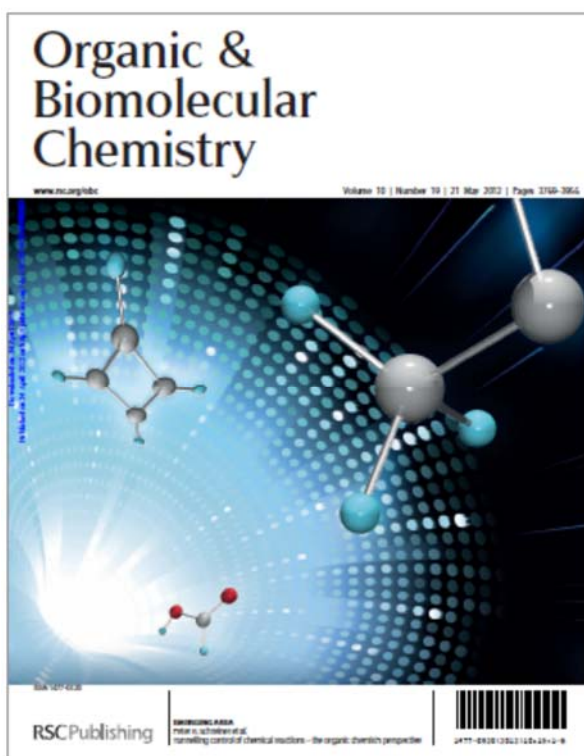
Az ERA-Chemistry támogatásával megvalósult projekt egyik eredeti célkitűzése újszerű hidroxikarbén származékok szintézise és részletekbe menő szerkezetanalízise volt, különös tekintettel az ezekben a vegyületekben várható –továbbá a más jellegű kémiai rendszerekben megvalósuló– alagúthatás részletekbe menő kísérleti és elméleti vizsgálatára. A projekt célul tűzte ki, hogy megértsük, hogy (a) a szubsztituens hatások miképpen befolyásolják a telítetlen hidroxikarbének esetében az alagúteffektus sebességét; (b) milyen nagyságú és alakú reakciógátak esetén észlelhető kísérletileg az egzotikusnak tekintett alagúthatás néhány K hőmérsékleten; és (c) miképpen lehet a megfelelően választott H-kötések változtatásával befolyásolni az alagúthatás megjelenését, illetve sebességét. Az eredeti projektjavaslatban újszerű

kutatási irányként jelentek meg az alábbiak: (a) miképpen lehet szisztematikusan előállítani eddig még nem ismert hidroxikarbénokat a már általunk sikeresen alkalmazott technika továbbfejlesztésével; (b) új szintézisutak felismerése, melyek újszerű szubsztituált hidroxikarbénok előállításához vezetnek el; (c) az alagúthatást meghatározó elektron-effektusok szisztematikus tanulmányozása a kvantumkémia (elektron és magmozgás számítás) modern eszköztárának felhasználásával; és (d) új kvantumkémiai módszerek kifejlesztése az alagúthatás által befolyásolt nagyfelbontású molekulaszínképek pontos számítására és értelmezésére.

Az eredmények összefoglalása

A kísérleti és a számítógépes kutatások alapvetően parallel folytak a két csoportban. Minthogy mindkét kutatási irány –a kísérleti és az elméleti is– jelentős mértékű módszerfejlesztést igényelt, ennek megfelelően a kutatási eredmények elérése hosszabb időt vett igénybe.

Kísérleti oldalon a kiindulási anyagok szintézise mellett (néhányuk megvásárolható vegyület, de ezek esetében is szükséges volt a nagyon alapos tisztítás, hogy a vegyületeket a mátrixizolációs spektroszkópiában alkalmazni lehessen) a legtöbb idő azon kísérleti körülmények optimalizálására fordítódott, melyek jelentősen befolyásolják a karbénok kialakulását, továbbalakulását és időfüggő színképek detektálását, illetve értelmezését. Ezek a vizsgálatok magukban foglalták a HVFP (*high vacuum flash pyrolysis*) kvarc csövek átmérőjének és hosszának optimalizálását, a mátrix ablakok generálását és hőmérsékletének gondos kontrollját, a vákumfeltételek optimalizálását (pl. a reaktáns koncentrációk változtatásával). A kísérletek során különböző mátrix anyagokat (Ne, Ar, Kr, Xe, N₂) kellett kipróbálni ahhoz, hogy megkérdőjelezhetetlen kísérleti eredményeket kapjunk az alagúthatás kapcsán.



Ami az elektronszerkezet számításokat illeti, a lehető legmagasabb elméleti szinteken számítottunk potenciális energia felületeket (PES) és jellemeztük a stacionárius pontokat. Ezek a számítások alapvetően a korábban kifejlesztett fókuszpont-analízis (focal-point analysis, FPA) technikát alkalmazták, s lehetővé tették a rendszerekre jellemző termokémiai és egyes kinetikai paraméterek nagy pontosságú meghatározását. A helyes IR (infravörös) színek asszignáció elérése céljából anharmonikus erőtereket is meghatároztunk, szintén az elérhető legmagasabb elméleti szinteken. Az alagúthatást befolyásoló elektronhatások számítása is központi témája volt a projektnek, ez különösen igaz a fenilhidroxikarbénokra (PHC). A PHC alapmolekula vizsgálata után –megállapítottuk, hogy a mátrixizolációs hőmérsékleteken az alagúthatás néhány órás felezési idővel jellemezhető, így kényelmesen detektálható– részletesen tanulmányoztuk a para-szubsztituált származékokat, követve a klasszikus Hammett analízis menetét. Sajnálatos módon a különbségek az alagúthatás félidejében túl kicsiknek bizonyultak ahhoz, hogy biztonsággal ki lehessen őket értékelni linearizált szabadenergia ábrák segítségével. Minthogy egyes származékokat nem tudtunk elegendő mennyiségben előállítani a megkérdőjelezhetetlen kísérleti eredmények előállításához, így egyelőre túlságosan kevés szubsztituenssel (CF_3 , F, OMe és CH_3) rendelkezünk ahhoz, hogy végleges következtéseket vonhassunk le. Jelenleg is folytatjuk ezen rendszerek kísérleti vizsgálatát, kiegészítve a szükséges elméleti számításokkal.

Az orto-szubsztituált származékok lehetőséget biztosítanak H-kötésben részt vevő atomok és csoportok bevitelére a PHC molekulába. Ezek a csoportok segíthetnek vagy a kiindulási, vagy az alagúthatás következtében képződő molekulák stabilizálásában. Sikeresült H-akceptor csoportok bevitele a PHC-kbe, ezek az $-\text{OMe}$, illetve az $-\text{NO}_2$ szubsztituensek. Míg az anizol származék gyorsabb CH-kötés beépülést tesz lehetővé, mely ily módon versenyezni tud az alagúthatással, a nitro származék más terméket eredményez egy belső H-transzfer és a rákövetkező nukleofil támadás után. Jelenleg is dolgozunk azon, hogy részletesen jellemezzük az így képződő érdekes és új molekulát. Az etinil- és vinilhidroxikarbénokat korábban még nem tanulmányozták sem kísérletileg, sem elméletileg, most erre is sor került. Mint azt az előző oldalon megadott ábrák is mutatják, az ERA-Chemistry támogatásával született kísérleti eredmények két újság címlapjára is felkerültek.

Az alagúthatást mutató rendszerek elméleti spektroszkópiai tanulmányozása terén is jelentős eredmények születtek. A budapesti csoport az ott fejlesztett kvantumkémiai eszköztár jelentős bővítésével –ebbe beleértve a nem-hermitikus kvantumkémia eszköztárának kezdeti kiépítését– elérte, hogy lehetővé váljon az alagúthatást mutató nagyfelbontású színeképek pontos számítása. Az első, az alagúthatás szempontjából relevánsnak tekinthető számítások a F- CH_4 és F- CH_2D_2 , H_2O , NH_3 , valamint a H_5^+ rendszerekre vonatkoznak. Az új programrendszer működése az alagúthatást a vizsgált színeképtartományban nem mutató ketén molekula esetében került tesztelésre. Az NH_3 molekula az alagúthatást mutató molekulák egyik klasszikus példája, egy új elv és számításaink a jövőben lehetővé teszik az Eckart-féle beágyazás alkalmazását tetszőleges molekuláris rendszerekre. Bár az izolált H_2O molekula esetében általában nem gondolnak a vegyészek alagúthatásra, az első disszociációs energia fölötti egyes úgynevezett alak rezonancia állapotok esetében az állapotok megszűnése alagúthatással történik. Ennek vizsgálatát segíti elő a negyedik generációs kvantumkémiai mozgás számításokat lehetővé tevő programrendszerünk továbbfejlesztése. A jövőben több rendszer esetében tervezzük a rezonancia állapotok és az alagúthatás részletes vizsgálatát. A vizsgálandó rendszerek kiválasztásakor az előzetes elvárásunk az volt, hogy a lazán kötött, nagy amplitúdójú mozgásokat mutató rendszerekben sikerül alagúthatást kimutatni számításaink segítségével, majd azokat meg is mérjük, ha ez lehetséges. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy az alagúthatás nem játszik szerepet a F- CH_4 and F- CH_2D_2 rendszerek spektrumainak értelmezésében. Hasonlóan meglepő a konklúzió a H_5^+ számított színeképe kapcsán, ahol egyelőre –alacsonyabb energiáknál– nem találtunk az alagúthatásra utaló jeleket. Az eddig még részletesen nem vizsgált – de vizsgálat tárgyát képező – „scrambling” mozgás esetében ugyanakkor elvárásaink szerint az alagúthatás jelentős szerepet játszhat, különösen a D-szubsztituált izotopomerek esetében. Ezek a vizsgálatok folyamatban vannak.

Vizsgáltuk továbbá a hidroxikarbén S-, illetve Se-helyettesített származéka, azaz a [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerek esetében az alagúthatást, mind mérések, mind számítások segítségével. A mérések esetében jelentős gondot jelentett az optimális prekursor megtalálása, a mérések során nem volt tapasztalható alagúthatás, ezt erősítették meg a nagy pontosságú kvantumkémiai számításaink.

A tert-butilhidroxikarbént is sikerült előállítanunk HVFP segítségével, a tapasztalt alagúthatást a projekt közben kialakult szokás szerint a Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) formalizmus segítségével értelmeztük. Az alagúthatás értelmezését segítették az oxigéneken D-szubsztituált származékokra vonatkozó mérések és számítások.

Az oxálsav esetében egy eddig még kísérletileg le nem írt jelenséget, az ún. dominó alagúthatást ismertük fel a kísérleteinkben. Ennek lényege, hogy a kémiai reakció végeredményét nem egy, hanem két egymást követő alagúteffektus határozza meg. Mind a kísérleti észlelés (új kísérleti berendezés építése is szükségessé vált), mind a kísérletek egyértelmű értelmezéséhez szükséges elmélet kidolgozása hosszabb időt vett igénybe, de 2014-re elkészült a megfelelő közlemény és az beküldésre került a *Nature Chemistry* folyóirathoz. Az új berendezés és az új elmélet a későbbiekben is nagy hasznára fog válni a projektben részt vevő mindkét kutatócsoportnak.

További megjegyzések

Egy részletes, az alagúthatásról szerves kémikusoknak szóló review jellegű közlemény megírására is sor került, mely az ERA-Chemistry projekt támogatásával készült kutatásokról számolt be (az *Org. Biomol. Chem.* újság címlapján szereplő, a közleményt reklámozó ábra fentebb látható). A szerves kémikusok egy része ma még egzotikusnak érzi kémiai folyamatok esetében az alagúthatás figyelembe vételét, de ez a kép –részben tevékenységünk eredményeként– lassan már változik, hiszen megmutattuk, hogy a kémiai reakciók kinetikai kontrolljának egyik –egyes esetekben meghatározó– eleme lehet az alagúthatás kontroll. A *Nachrichten aus Chemie* folyóirat címlapjára is felkerült kutatásaink egyik lényeges eredménye (a megfelelő ábrát ld. fentebb). Amint azt a viccesnek szánt ábra mutatja, Schrödinger macskája még a köfalon történő áthaladást is túlélheti, amennyiben az áthaladás alagúthatással történik. A népszerűsítő közlemény jelentős visszhangot váltott ki, még ipari körökben is.

Az Eckart-feltétel figyelembe vételét általánosan lehetővé tévő elméleti fejlesztésünkről beszámoló 2014-es közlemény felkerült a Thomson Reuters *Essential Science Indicators* „Highly Cited Paper” listájára, mely az adott tudományterületek idézettség szempontjából legfelső 1%-ába tartozó közleményeket tartalmazza.

A projekt eredményeképpen Magyarországon egy TDK és egy MSc diplomamunka született (Sarka János kutatási eredményeit tartalmazzák ezek), Giessenben két PhD dolgozat (Dennis Gerbig és David Ley dolgozatai), egy MSc dolgozat (Jan-Philipp Wagner), valamint három BSc dolgozat (Hendrik Quanz, Kevin Padberg, Kim Winterfeld) alapult az elvégzett kutatásokon.

Az ERA-Chemistry által biztosított pénzforrások lehetővé tették közös mini-konferenciák megtartását a két egyetem kutatócsoportjai között. Ennek egyik hozománya, hogy kapcsolat alakult ki a giessen-i egyetem kutatója, Dr. Georg Mellau és a magyar csoport között, mely a két egyetem közötti Erasmus kutatási együttműködés megkötéséhez, illetve egy közös publikációhoz vezetett, melyet a *Nature Group* kiadó *open access* folyóirata közölt.

Míg német oldalon szervezési jellegű problémák nem voltak a projekt végrehajtása kapcsán, a magyar félnek ezekkel is meg kellett küzdenie. A jogszabályi feltételek okozta nehézségek és az ELTE felsőbb vezetésének hozzáállása miatt szükségessé vált a projekt áttelepítése az MTA TKI-hoz, melyre az OTKA és a MTA TKI nagyvonalú segítségnyújtása után 2013-ban került sor. Ezek a szervezési nehézségek is magyarázzák, miért volt szükség a projekt kétszeri hosszabbítására, mely így 2012 helyett 2014-ben fejeződött be.

Összefoglalás

A giessen-i (profil: kísérleti szerves kémia, mátrixizolációs molekulaszpektroszkópia) és a budapesti (profil: számítógépes kvantumkémia) csoportok egymást kiegészítő kutatási hátterére alapozott közös kutatómunka jelentős számú új alapkutatói eredményt hozott. A teljes spektrumú közös kutatómunka a hidroxikarbének kapcsán a szintézistől (beleértve a prekursorok szintézisét) a detektáláson (mátrixizolációs IR spektroszkópia) keresztül a kísérleti eredmények elméleti értelmezéséig (kvantumkémiai elektronszerkezet és magmozgás számítások) terjedt. A kísérleti és elméleti módszerfejlesztések eredményeként az alábbi tudományos kérdésekre sikerült feleletet adni: (a) hogyan lehet előállítani akár bonyolultabb szubsztituált hidroxikarbéneket; (b) hogyan változtatják a szubsztituensekhez köthető elektroneffektusok a hidroxikarbének esetében az alagúthatás sebességét (félidejét); (c) mekkora az a legnagyobb reakciógát, mely esetében még kísérletileg észlelhető az alagúthatás a mátrixizolációs infravörös spektroszkópia által teremtett feltételek mellett; és (d) milyen elméleti, kvantumkémiai módszerekkel lehet közelítően, illetve pontosan számítani kis molekulák esetében az alagúthatást.