

# **Biomolekulák, komplexek és gyökök vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával**

## **(OTKA K75877 kutatás zárójelentése)**

Az alábbi A–F pontban a kutatási tervnek megfelelő alprojektek eredményeit mutatom be. Részletesen kitérek az eredeti tervtől való eltérésekre. A G pontban az eredeti tervben nem szereplő, de az OTKA projektben tematikájához szorosan kapcsolódó, és nagy részben az OTKA támogatásának köszönhetően megvalósult vizsgálatainkat foglaltam össze.

Az egyes pontokban az OTKA támogatással impaktos, referált nemzetközi folyóiratokban publikált eredeti közleményeket (összesen 19 megjelent, vagy megjelenés alatt álló és 2 beküldött közlemény), valamint a magyarul megjelent összefoglaló cikkeket (összesen 3) sorolom fel.

A OTKA támogatás ezen felül hozzájárult egy MTA doktori értekezés (Tarczay György, benyújtás előtt), 3 PhD értekezés (Góbi Sándor, benyújtva; Krebsz Melinda és Bazsó Gábor, előkészületben), továbbá 1 MSc, 2 BSc és 3 TDK dolgozat elkészítéséhez. Az eredményeinket nemzetközi konferenciákon 8 szóbeli előadásban és 3 poszter prezentáció formájában mutattuk be. Minden évben tartottunk előadásokat az MTA Munkabizottságaiban is.

### **A) Modellpeptidek konformációs vizsgálata**

Folytattuk azokat, az előző OTKA pályázatunkban már megkezdett kutatásokat, amelyek a  $\beta$ -aminosavakból álló modellpeptid szerkezetének megértésére irányulnak. A  $\beta$ -aminosav-származékok jelentőségét az adja, hogy – szemben a természetes aminosavakkal – bizonyos enzimes lebontásokkal szemben stabilak. Így  $\beta$ -aminosavakat tartalmazó peptidek kiválthatnak olyan természetes gyógyszermolekulákat, elsősorban antibiotikumokat, amelyek hatását a gyors lebomlás korlátozza. Ilyen gyógyszermolekulák tervezése előtt azonban fel kell deríteni a  $\beta$ -aminosavakból felépülő peptidek kis építőelemeinek, 1–2 aminosavegységekből álló modellpeptidek konformációs eloszlását. Eredményeink azt mutatják, hogy annak ellenére, hogy a természetes aminosavakból álló modellpeptidekhez képest a megfelelő  $\beta$ -aminosav-származékok flexibilisebbek, mégis csupán egy-két domináns konformerük van szobahőmérséklet közelében.

### **A főbb eredményeink a következő pontokban foglalhatók össze:**

- Felvettük és elemeztük az Ac- $\beta^3$ -HPro-NHMe IR és VCD spektrumait Ar- és Kr-mátrixokban, valamint diklórmétán, deuterált acetonitril és deuterált dimetil-szulfoxid oldószerekben. Az inert mátrixokban négy konformert azonosítottunk. Ezek közül az egyik, hozzávetőleg 10%-ban jelenlevő konformerben az amidcsoportnak *cisz*-szerkezete van. Megmutattuk, hogy még kis dipólusmomentumú oldószerben is a *cisz*-konformer a domináns, és ennek aránya még nagyobb az oldószer polaritásának növekedésével. Azaz – a várakozásokkal ellentétben – a  $\beta^3$ -HPro nagy dipólusmomentumú oldószerekben, így biológiai mátrixokban nem alakít ki pszeudo- $\beta$ -, illetve pszeudo- $\gamma$ -kanyarokat, ugyanakkor kiváló *cisz*-peptid építőelem.

- Kétféle Ac-ACBA-NHMe és kétféle Ac-(ACBA)<sub>2</sub>-NHMe  $\beta$ -modellpeptid szerkezetét vizsgáltuk (ACBA: aminociklobután-1-karbonsav). Az *cisz*-(*R,S*)-Ac-ACBA-NHMe és a *transz*-(*S,S*)-Ac-ACBA-NHMe esetében megbízhatóan azonosítottunk két-két konformert Ar- és Kr-mátrixokban. Az Ac-(ACBA)<sub>2</sub>-NHMe modellvegyületek vizsgálata során leszűrt legfontosabb módszertani konklúzió az volt, hogy ekkora méretű és ilyen komplexitású molekulák esetében már elérjük a MI-IR spektroszkópia „konformációs felbontásának” határát. Ugyan mindkét modellvegyület esetében 2–2 konformert biztosan azonosítottunk, de a további konformerek ((*S,R,S,S*)- Ac-(ACBA)<sub>2</sub>-NHMe esetében további két, az esetében (*S,S,S,R*)-Ac-(ACBA)<sub>2</sub>-NHMe pedig egy konformer) jelenlétét csak a számítások alapján valószínűsítettük. Várakozásaink szerint a NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópia (lásd lentebb) ebben, és az ehhez hasonló esetekben is növelheti a „konformációs felbontást”.

### **Publikációk:**

S. Góbi, K. Knapp, E. Vass, Z. Majer, G. Magyarfalvi, M. Hollósi, G. Tarczay

Is  $\beta$ -homo-proline a pseudo- $\gamma$ -turn forming element of  $\beta$ -peptides? An IR and VCD spectroscopic study on Ac- $\beta$ -HPro-NHMe in cryogenic matrices and solutions

Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 13603 (2010)

G. Pohl, E. Gorrea, V. Branchadell, R. M. Ortuño, A. Perczel, G. Tarczay

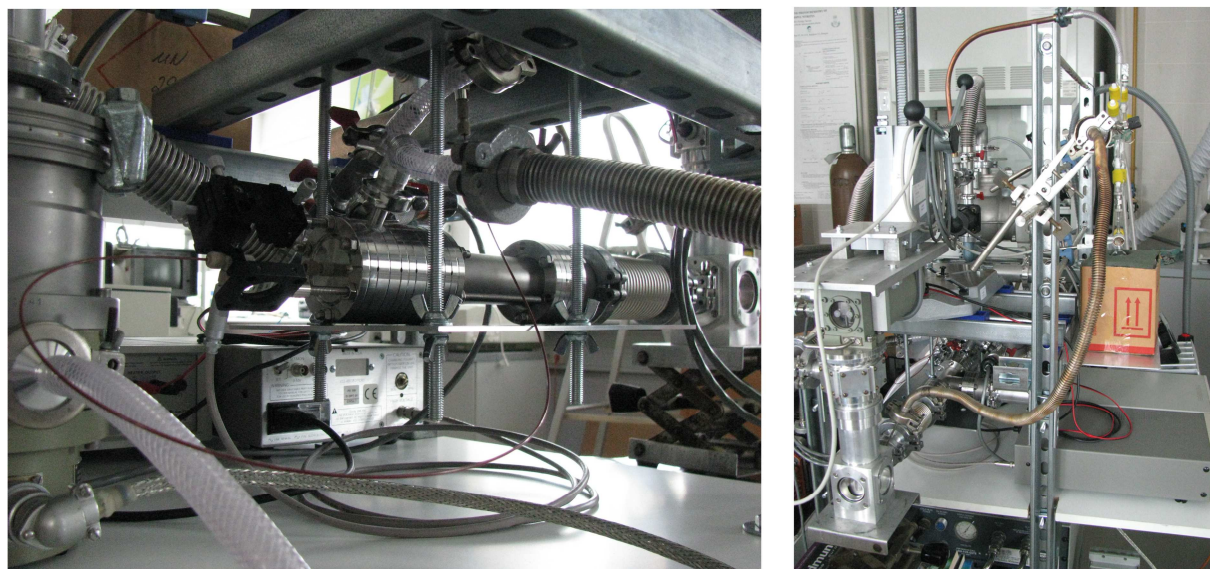
Foldamers of  $\beta$ -Peptides: conformational preference of peptides formed by rigid building blocks. The first MI-IR spectra of a triamid nanosystem

Amino Acids 45, 957 (2013)

### **B) Elektrospray-MI berendezés építése nagyobb biomolekulák vizsgálatához**

Kutatási tervünkben szerepelt egy világviszonylatban új kísérleti összeállítás, egy elektrospray-MI berendezés építése. Mivel egy új berendezés fejlesztése sok időt vesz igénybe, és a többi projekttel is haladni szerettünk volna, ezért először egy új, második MI berendezést kellett felépítenünk. Ezt a berendezést 2010 végén fejeztük be. Sajnos a berendezéshez használt kriosztát többször

meghibásodott, így az electrospray-rendszer kiépítésével és a próbákkal lassan haladtunk. 2012 végén állt össze az electrospray-MI berendezésünk (1. ábra). A tesztek után az első spektrumokat (fluoreszceinion MI-UV spektruma, valamint az alaninion MI-IR spektruma) 2013-ban vettük fel. Ezek a spektrumok még gyenge minőségűek, túl sok oldószert tartalmaznak, publikációra még nem alkalmasak. A mérések megmutatták, hogy jelenlegi összeállításban az electrospray beeresztőrendszer hatásfoka kicsi. Elkezdtek a beeresztőrendszer áttervezését, átépítését.



1. ábra Az electrospray-MI berendezés

### C) Molekulakomplexek vizsgálata MI-IR és MI-VCD spektroszkópiával

Eredetileg modellpeptidek vízzel és egymással alkotott komplexeinek vizsgálatát terveztük. Mátrixban komplexáltuk az Ac-Pro-NH<sub>2</sub>-t vízzel. Ez, és a pályázatunk beadása után, az előző OTKA pályázat záró évében az Ac-Gly-NHMe és az Ac-Ala-NHMe vízzel alkotott komplexeinek a vizsgálata is azt mutatta, hogy ezeknek a rendszereknek a szerkezetéről a mátrixizolációs spektrumok alapján nehéz egyértelmű megállapítást tenni. Ezért a vizsgálatokhoz egy egyszerűbb rendszert, a 2-klórpropionsav dimereit és kis szerves molekulákkal alkotott komplexeit vizsgáltuk.

Várhatóan a NIR-lézer-besugárzásos módszer (lásd lentebb) az ilyen vizsgálatokban is annyira leegyszerűsíti a spektrumokat, hogy egyértelműen azonosítani tudjuk majd a különböző szerkezetű intermolekuláris H-kötéssel összetartott komplexeiket. A zárójelentés beadásakor ezzel a módszerrel kezdtük el a citozin-víz komplexek vizsgálatát.

### **A 2-klórpropionsav kapcsán a legfontosabb eredmények a következők voltak:**

- Felvettük a 2-klórpropionsav monomerének, dimerének és  $\text{CHCl}_3$ -mel alkotott komplexeinek IR és VCD spektrumait alacsony hőmérsékletű mátrixokban. Azonosítottuk a monomer 3 konformerét és különböző szerkezetű dimereket, a 2-klórpropionsav- $\text{CHCl}_3$  esetében pedig egy gyenge hidrogénkötésű speciest azonosítottunk.
- Megmutattuk, hogy a VCD spektrumokban a C=O nyújtási frekvencia sávjai ugyan viszonylag intenzívek, de nem robusztosak.
- A MI-VCD és oldatfázisú VCD spektrumok együttes vizsgálata során megállapítottuk, hogy bár számítás szempontjából nehezebb, de a robusztusság növekedése miatt megbízhatóbb eredményre vezet karbonsavdimerek VCD spektrumának analízise, mint a monomereké. Ehhez a spektrumokat  $\text{CCl}_4$ -oldatban, nagy koncentráció alkalmazásával érdemes felvenni.

### **Publikáció:**

S. Góbi, E. Vass, G. Magyarfalvi, G. Tarczay

Effects of strong and weak hydrogen bond formation on VCD spectra: a case study of 2-chloropropionic acid

Phys. Chem. Chem. Phys. (Weak Hydrogen Bonds - Strong Effects? Special Issue) 13, 13972 (2011)

### **D) Reaktív molekulák és gyökök előállítás**

A kutatási terv fókuszában alkoxi- és peroxigyökök szerepeltek. A pályázat benyújtásával egy időben, azaz előző OTKA pályázatunk utolsó évében, azonban sikerült elsőként előállítanunk a tiofulminsavat (HCNS). Ennek az asztrokémiai szempontból érdekes reaktív molekulának az előállítása megnyitotta az utat a tiofulminsav olyan származékainak és a Se-analógoknak a vizsgálata előtt, amelyek szerves kémiai szempontból is érdekesek, ugyanis cikloaddíciós reakciók intermedierei. Emiatt a hangsúlyt ezeknek a vegyületeknek az előállítására helyeztük. A HCNS-en felül 11 korábban ismeretlen és 7 korábban bizonytalanul azonosított vagy kevésbé karakterizált, reaktív kovalens pszeudohalogen-vegyületet állítottunk elő alacsony hőmérsékletű inert mátrixokban. Ezeket a reaktív molekulákat a mért és a kvantumkémiai módszerekkel, magas elméleti szinten számított IR és UV, továbbá egy esetben Raman spektrumaik összehasonlítása alapján azonosítottuk. (A vizsgálatok nagy részét Pasinszki Tiborral együttműködve végeztük.)

### **Főbb eredmények:**

- Szubsztituált 1,2,5-tiadiazolok fotólízisével nitril-szulfidokat állítottunk elő, és felvettük ezek MI-IR és MI-UV spektrumát. Ezek közül az FCNS, a CICNS és az NCCNS új, korábban ismeretlen molekula, míg a  $\text{CH}_3\text{CNS}$  esetében az irodalmi spektroszkópiai információkat sikerült jelentősen kiegészíteni.

- Az FCNS esetében megfigyeltük, hogy a nyíltláncú molekula 365 nm-es fotolízis hatására gyűrűt zár, szubsztituált tiazirin, FC(NS) keletkezik. Az FC(NS) pedig 254 nm-es fénnel – FCN + S disszociáció mellett – FCNS-é alakítható vissza. Kvantumkémiai számításokkal rámutattunk, hogy ez a fotoizomerizáció az FCNS és az FC(NS) alap- és első gerjesztett állapotú A', valamint az első A'' állapotai által alkotott három kónikus metszésen keresztül játszódik le. A három kónikus metszés közül az egyik elméleti szempontból is érdekes, mivel ennél mind a három felület egy pontban metszi egymást.
- A 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol fotolízisét a többi szubsztituált 1,2,4-tiadiazoléhoz képest bonyolultabbnak találtuk. A fotolízis elején, több reakciótermék mellett, ClCNS is keletkezik, de ez a fotolízis során gyorsan tovább bomlik ClCN-re és kénatomra. A termékek között azonosítottuk a ClNCS-t, amely szintén új, korábban ismeretlen molekula, továbbá a NCCNS-t is. Ugyanezeket a termékeket a 3-kloro-1,2,5-tiadiazol fotolízistermékei között is azonosítottuk. Ebben az esetben HCl képződése is megfigyelhető volt, amely azt mutatja, hogy az NCCNS HCl-eliminációval keletkezik.
- A HCNS előállításának analógiájára előállítottuk, és MI-IR, valamint MI-UV spektrumuk alapján azonosítottuk a szelenafulminsavat (HCNSe). Korábban erről a vegyületről nem sikerült MI-IR spektrumot felvenni, az UV spektrum alapján történt azonosítása pedig nem volt meggyőző erejű.
- Szubsztituált 1,2,4-szelanadiazolok fotolízisével előállítottuk, és MI-IR, valamint MI-UV spektrumuk alapján azonosítottuk a CH<sub>3</sub>CNSe-t és az NCCNSe-t. Míg az előbbi molekula esetében megerősítettük a korábbi, nem meggyőző erejű, UV spektrum alapján történt azonosítást, addig az NCCNSe új, korábban ismeretlen molekula.
- AgNCSe és HBr reakciójával reprodukáltuk a reaktív HNCSe előállítását. A korábbinál lényegesen jobb minőségű MI-IR spektrumunk lehetővé tette az asszignáció kiegészítését, megbízhatóan azonosítottunk több kombinációs sávot. Elsőként felvettük a vegyület MI-UV spektrumát, illetve elsőként azonosítottuk a DNCSe két rezgési átmenetét. A HNCSe fotolízisével a prekursor egy korábban nem ismert izomerét, a HSeNC-t állítottuk elő. Számításokkal megmutattuk, hogy a negyedik, még nem azonosított kis energiájú nyíltláncú izomert Raman spektroszkópiával lehetne kimutatni.
- I<sub>2</sub> és AgNCS, illetve I<sub>2</sub> és AgNCSe reakciójával NCSSCN-t és NCSeSeCN-t állítottunk elő. Az előbbi molekula esetében a korábbiaktól jobb minőségű MI-IR és MI-Raman spektrumokat vettünk fel, valamint közöltük a molekula MI-UV spektrumát. Az utóbbi molekula esetében elsőként közöltünk MI-IR és MI-UV spektrumokat. A vegyületek fotolízisével előállítottuk, és spektrumaik elemzésével azonosítottuk a korábban ismeretlen SCNNCS, SCNSCN, valamint SeCNSeCN izomereket.
- Vizsgáltuk a dimetil-karbamoil-azid fotolízisét Ar-mátrixban. A fotolízis termékek között azonosítottuk a dimetil-amino-izocianátot és az 1,1-dimetildiazént.

- Peroxigyökök előállításával szintén foglalkoztunk, de a lézerlabor felépítése után az eredetileg tervezett pirolízis módszerek helyett fotokémiai utat választottunk. Vizsgáltuk a benzol, a toluol, az *o*-, a *m*- és a *p*-xilol UV-lézerfotolízisét Ar-mátrixban. Megmutattuk, hogy a fotolízis során arilgyökök is képződnek. O<sub>2</sub>-t is tartalmazó mátrixok hőkezelésével ezek tovább alakíthatók peroxigyökökké. Megfigyeltük azt is, hogy az O<sub>2</sub>-tartalmú mátrixok esetében az O<sub>2</sub>-koncentráció növelésével egyre kisebb az aromásvegyületek fotolízisének hatásfoka. Ezért a peroxigyökök előállításához célszerűbb nem az Ar-mátrixba keverni az O<sub>2</sub>-t, hanem az aromásvegyület-tartalmú Ar- és tiszta O<sub>2</sub>-rétegeket egymásra leválasztani.

#### **Publikációk:**

T. Pasinszki, G. Bazsó, M. Krebsz, G. Tarczay

A matrix isolation and computational study of the [C, N, F, S] isomers  
Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 9458 (2009)

M. Krebsz, B. Hajgató, G. Bazsó, G. Tarczay, T. Pasinszki

Structure, Stability, and Generation of CH<sub>3</sub>CNS  
Australian J. Chem. 63, 1686 (2010)

M. Krebsz, G. Májusi, B. Pacsai, G. Tarczay, T. Pasinszki

Generation and Spectroscopic Identification of Selenofulminic Acid and Its Methyl and Cyano Derivatives (XCNSe, X=H, CH<sub>3</sub>, NC)  
Chem. Eur. J. 18, 2646 (2012)

T. Vörös, G. Bazsó, G. Tarczay, T. Pasinszki

Matrix-Isolation Spectroscopic and Computational Study of [2C, 2N, 2S] Isomers  
J. Mol. Struct. (Light-Induced Processes in Cryogenic Matrices Special Issue) 1025, 117 (2012)

T. Vörös, G. Bazsó, G. Tarczay

Matrix Isolation and Computational Study of the [H, C, N, Se] Isomers  
J. Phys. Chem. A, nyomtatásban

M. Krebsz, G. Tarczay, T. Pasinszki

Generation and Spectroscopic Identification of ClCNS, ClNCS, and NCCNS  
Chem. Eur. J., nyomtatásban

L. A. Mück, Á. L. Farkas, M. Krebsz, T. Pasinszki, G. Tarczay, P. G. Szalay

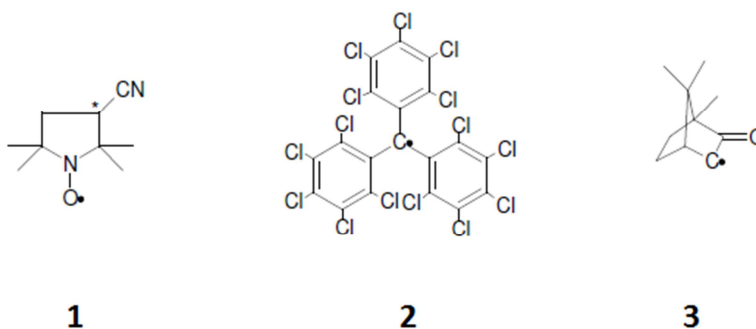
Unraveling the photoisomerization mechanism of FCNS  $\rightleftharpoons$  FC(NS)  
Phys. Chem. Chem. Phys., beküldve

T. Pasinszki, M. Krebsz, G. Tarczay, C. Wentrup

Photolysis of Dimethylcarbamoyl Azide in Argon Matrix: Spectroscopic Identification of Dimethylamino Isocyanate and 1,1-Dimethyldiazene  
J. Org. Chem., beküldve

## E) Királis gyökök vizsgálata VCD spektroszkópiával

Ezekben a kísérletekben a fő cél az volt, hogy megfigyeljük, hogy a paramágneses effektusoknak mekkora a VCD spektrumokra gyakorolt hatása. A Giessen-i egyetemmel (Prof. Peter Schreiner csoportjával) együttműködésben előállítottuk az **2**-es (2. ábra) gyök *S* és *R*-enantiomerét. Felvettük az enantiomerpárok VCD spektrumát. A kísérleti spektrumokat olyan számított spektrumokkal vetettük össze, amelyben a paramágneses effektusokat nem vettük figyelembe. Várakozásunkkal ellentétben negatív eredményt kaptunk, azaz az elhanyagolással számított spektrum jól egyezett a kísérleti spektrummal. Mivel szerettünk volna pozitív effektust kimutatni, ezért ezeket az eredményeket nem közzöltük, hanem két másik királis gyök (**1** és **3**) előállítását és vizsgálatát terveztük. Sajnos idő hiányában ezeket a kísérleteket nem tudtuk elvégezni.



**2. ábra** VCD spektroszkópiával vizsgált (**1**) és további vizsgálatokhoz tervezett (**2**, **3**) királis gyökök

## F) Kvantumkémiai számítások fejlesztése

A kutatási tervnek megfelelően elsősorban a VCD spektrumok számítását fejlesztettük. Mivel királis gyökök kísérleti spektrumában nem találtunk olyan rendszert, amelynél – feltehetően – a paramágneses kölcsönhatás miatt a kísérleti és az elméleti VCD intenzitások között nagyságrendi különbség van, ezért kellő inspiráció hiányában a paramágneses hozzájárulás beprogramozásával nem haladtunk. Ezzel szemben nagy hangsúlyt fektettünk robusztussági jelzőszám kidolgozására, tesztelésére. A VCD számítások elméletéről és a számítások megbízhatóságáról egy részletes angol

nyelvű összefoglaló, elemző cikket írtunk. A VCD spektroszkópia gyakorlata mellett a számításokról is írtunk egy magyar nyelvű (MKF) közleményben. Foglalkoztunk a mátrixeltolódások egyszerű elméleti becslésével, és gyökök elektron-spin rotációs tenzorának számításával is.

#### **Főbb eredmények:**

- Egy új, a robusztusságot jellemző, mértékinvariáns és az eddigi módszereknél elméletileg helyesebb mennyiséget vezettünk be, amit teszteltünk különböző flexibilis molekulák esetén. Az új mennyiség számítását a PQS programcsomagba beépítettük, a Gaussian programcsomaghoz pedig scriptet írtunk a paraméter standard outputból való kinyerésére. A mennyiséget modellpeptidekre is teszteltük.

- Elkezdtek foglalkozni a VCD spektrumok Coupled Cluster szintű számításának beprogramozásával.

- Gázfázisú és Ar-mátrixban történő IR spektroszkópai vizsgálatokhoz SQM skálafaktorokat optimaltunk négyféle funkcionálhoz és kétféle bázishoz. Egyszerű szerves molekulák esetében az ezekkel a skálafaktorokkal kapott rezgési spektrumok jobb egyezést mutatnak a mátrixizolációs mérésekkel, mint a nagyobb számítási igényű, de a mátrixhatást figyelembe nem vevő anharmonikus rezgési számítások.

- A CFOUR programcsomagba beépítettük az elektron-spin rotációs tenzor számolását Coupled Cluster szinten. A rutint több gyökre ellenőriztük, vizsgáltuk a számítások bázis- és elektronkorreláció-függését.

#### **Publikációk:**

G. Tarczay, P. G. Szalay, J. Gauss  
First-Principles Calculation of Electron Spin-Rotation Tensors  
J. Phys. Chem. A 114, 9246 (2010)

C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Magyarfalvi, G. Tarczay  
Gas-Phase and Ar-Matrix SQM Scaling Factors for Various DFT Functionals with Basis Sets Including Polarization and Diffuse Functions  
J. Phys. Chem. A 115, 4640 (2011)

G. Magyarfalvi, G. Tarczay, E. Vass  
Vibrational Circular Dichroism  
Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 1, 403 (2011)

S. Góbi, G. Magyarfalvi  
Reliability of computed signs and intensities for vibrational circular dichroism spectra  
Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 16130 (2011)

G. Tarczay, E. Vass, S. Góbi, G. Magyarfalvi  
Rezgési optikai aktivitás – Abszolút konfiguráció és konformáció meghatározása  
Magyar Kémiai Folyóirat 119, 53 (2013)



## G) Eredetileg nem tervezett fejlesztések és vizsgálatok

Kutatási tervünkben nem szerepelt a nukleobázisok és ezek származékainak vizsgálata. Az OTKA projekt megkezdése után derült ki, hogy a MI-s módszer ezen a területen is hasznos információval szolgál már folyamatban levő hazai kutatásokhoz. Ezeket a vizsgálatokat Szalay Péterrel (ELTE), Fogarasi Gézával (ELTE), valamint Kamrás Katalin (MTA Wigner) csoportjával együttműködve végeztük.

- Felvettük a citozin MI-IR és MI-UV spektrumát. Az IR spektrumok és számítások segítségével a korábbiaknál precízebb izomerarányokat határoztunk meg. Megmutattuk, hogy – a korábbi gyakorlattal ellentétben – a gázfázisú vagy az inert közegben izolált citozin UV spektrumának megértéséhez és szimulációjához mindhárom tautomert figyelembe kell venni.

- Felvettük az adenin MI-IR és MI-UV spektrumát. Ennek a citozinhoz hasonló, részletes kiértékelése folyamatban van.

- Uracilszármazékok monomereinek és dimereinek MI-IR spektrumát vettük fel. A vizsgálatok fő célja a hidrogénkötéses dimerek szerkezetének, hidrogénkötésének a vizsgálata volt.

### Publikációk:

G. Bzásó, G. Tarczay, G. Fogarasi, P. G. Szalay

Tautomers of cytosine and their excited electronic states: a matrix isolation spectroscopic and quantum chemical study

Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 6799 (2011)

Z. Szekrényes, K. Kamarás, G. Tarczay, A. Llanes-Pallas, T. Marangoni, M. Prato, D. Bonifazi, J. Björk, F. Hanke, M. Persson

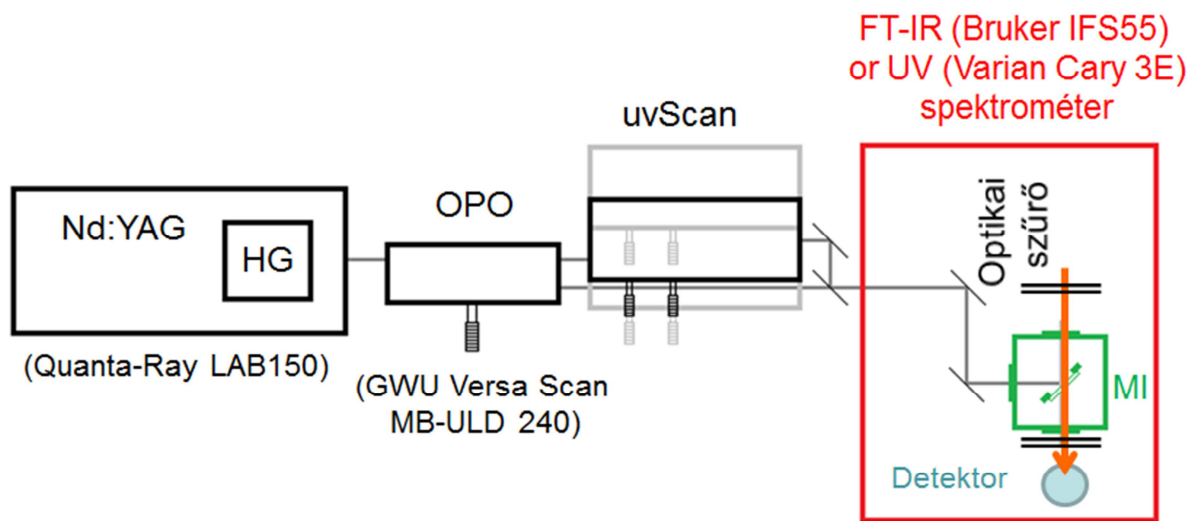
Melting of Hydrogen Bonds in Uracil Derivatives Probed by Infrared Spectroscopy and ab Initio Molecular Dynamics

J. Phys. Chem. B 116, 4626 (2012)

(További két publikáció előkészületben.)

Az ELTE TTK támogatásának köszönhetően egy világviszonylatban modern lézertudományt építettünk fel. Olyan kísérleti összeállítást hoztunk létre, amelynek segítségével széles tartományban (NIR-től UV-ig) hangolható lézertárással világíthatjuk be a mátrixban kifagyasztott molekulákat, és amely összeállításban besugárzás közben is fel tudunk venni IR és UV spektrumokat. Ez lehetőséget adott a NIR besugárzás által kiváltott konformációváltozások megfigyelésére; keverékek spektrumánál az különböző konformerekhez tartozó sávok megkülönböztetésére, és így egyértelmű konformációanalízisre; rövid élettartamú konformerek megfigyelésére; alagúthatással történő

konformációváltás tanulmányozására; valamint a konformereloszlás és a besugárzó hullámhossz az UV fotolízis sebességére és a bomlástermékek eloszlására gyakorolt hatásának vizsgálatára.



3. ábra A NIR-lézer-besugárzásos kísérletekhez használt műszeregyüttes vázlatos rajza és képe

#### A főbb eredmények:

- Megerősítettük, hogy alacsony hőmérsékletű inert mátrixban a glicinnek három konformere, a ***ttt/lp***, a ***ccc/ln***, és a ***tct/llp*** van jelen. Megmutattuk, hogy az O–H nyújtási rezgés első felharmonikusának konformerszelektív NIR-lézer-besugárzásával nagyon hatékonyan ki lehet váltani a ***ttt/lp*** → ***tct/llp*** és a ***tct/llp*** → ***ccc/ln***, valamint kevésbé, de viszonylag hatékonyan a ***ccc/ln*** → ***tct/llp*** (és a ***ccc/ln*** → ***ttt/lp***) átalakulást. A ***ttt/lp*** konformer besugárzásával egy – még 10

K-en is – rövid élettartamú konformert (**ttc/VIp**) állítottuk elő. A glicin és a glicin- $d_3$  molekula fenti négy konformerének átmeneteit asszignáltuk Ar-, Kr-, Xe- és N<sub>2</sub>-mátrixokban is.

- Szelektív NIR-lézer-besugárzással megerősítettük az alanin I és a **Ia** konformereinek asszignációját Ar-mátrixban, valamint asszignáltuk e két konformer átmeneteit Kr- és N<sub>2</sub>-mátrixokban is. Korábbi munkát cáfolva megmutattuk, hogy a **IIa** és a **IIb** nincs jelen a 8 K-en, vagy magasabb hőmérsékletben kifagyasztott mátrixban. NIR-lézer-besugárzással előállítottuk a rövid élettartamú **VI**-os konformert, és asszignáltuk az IR spektrumát Ar-, Kr- és N<sub>2</sub>-mátrixokban.

- Szelektív NIR-lézer-besugárzásos módszerrel a cisztein öt stabil (**I**-es, **II**-es, és **III**-as gerinckonformációjú), és egy (**VI**-os gerinckonformációjú) rövid élettartamú konformerét azonosítottuk Ar-, Kr- és N<sub>2</sub>-mátrixokban, és asszignáltuk ezek rezgési átmeneteit. (Korábbi mátrixizolációs IR méréssel csak az **I**-es és a **II**-es konformerek csoportjait tudták elkülöníteni, egyedi konformereket nem tudtak asszignálni. Az öt konformer megegyezik a MW spektroszkópiával azonosított öt konformerrel.)

- A 213,5–240 nm-es UV tartományban vizsgáltuk a glicin fotolízisét Ar-mátrixban. Megállapítottuk, hogy a CO<sub>2</sub>-kilépes a fő csatorna. Egyértelműen kimutattuk a reakció másik termékét, a metil-amint, amely az általunk vizsgált hullámhosszakon nem bomlik tovább. Azonosítottunk egy másik bomlási csatornát is, amelyben vízkilépes mellett amino-ketén keletkezik. Megmutattuk, hogy a fotokémiai bomlás sebességének van konformerfüggése.

- A 2-klór-propionsav példáján megmutattuk, hogy a NIR-lézer-besugárzás hatására olyan szerkezetű *cisz*-konformerek is képződhetnek, amelyek a merev mátrixüreg miatt nem relaxálódnak a szabad molekula potenciális felületéhez tartozó minimumba. Megmutattuk azt is, hogy – a korábbi példákhoz hasonlóan ebben az esetben is – az alagúthatással történő visszaalakulás sebessége nagymértékben függ a mátrixüregtől. Portugál kollégákkal egy időben, de egymástól függetlenül kísérletileg kimutattuk, hogy egyes esetekben – így a *cisz*-2-klór-propionsav esetében is – az alagúthatással történő visszaalakulás sebessége egyszerű egyexponenciális lecsengéstől lényegesen eltérő, diszperzív kinetikát mutat.

- Megmutattuk, hogy a glicin **VI**-os gerinckonformációjú aminosavak alagúthatással alacsonyabb energiájú konformerekbe alakulnak át. Megmértük a glicin, alanin és fenilalanin megfelelő konformereinek felezési idejét Ar-, Kr-, (Xe-,) és N<sub>2</sub>-mátrixokban, valamint a cisztein és szerin megfelelő konformereinek felezési idejét N<sub>2</sub>-mátrixokban. A rövid felezési idő választ ad arra, hogy eddig ezeket a konformereket miért nem észlelték. A gátmagasságokra történt számításaink alapján elmondható az is, hogy azok a konformerek, amelyek csak a C–C–N–H vagy a C–C–S–H torziós koordinátában különböznek egy kisebb energiájú konformertől, alagúthatással még gyorsabban átalakulnak az alacsonyabb energiájú konformerbe. Ez a konklúzió összhangot teremt a korábbi,

egymásnak ellentmondani látszó kísérleti és elméleti eredmények között, megmagyarázza, hogy egyes konformereket miért nem lehet azonosítani mátrixizolációs spektroszkópiával.

**Publikációk:**

G. Bazsó, S. Góbi, G. Tarczay

Near-Infrared Radiation Induced Conformational Change and Hydrogen Atom Tunneling of 2-Chloropropionic Acid in Low-Temperature Ar Matrix

J. Phys. Chem. A 116, 4823 (2012)

G. Bazsó, G. Magyarfalvi, G. Tarczay

Near-Infrared Laser Induced Conformational Change and UV Laser Photolysis of Glycine in Low-Temperature Matrices: Observation of a Short-Lived Conformer

J. Mol. Struct. (Light-Induced Processes in Cryogenic Matrices Special Issue) 1025, 33 (2012)

G. Bazsó, G. Magyarfalvi, G. Tarczay

Tunneling Lifetime of the ttc/VIp Conformer of Glycine in Low-Temperature Matrices

J. Phys. Chem. A 116, 10539 (2012)

Near-Infrared Laser Induced Conformational Change of Alanine in Low-Temperature Matrices and the Tunneling Lifetime of Its Conformer VI

J. Phys. Chem. A 117, 1952 (2013)

G. Bazsó, S. Góbi, G. Magyarfalvi, G. Zügner, A. Demeter, T. Turányi, S. Dóbbé, G. Tarczay

Az ELTE TTK Lézerlaboratórium: Első eredmények és kutatási perspektívák

Magyar Kémiai Folyóirat 118, 65 (2012)

(További két publikáció előkészületben.)

Budapest, 2013. szeptember 26.

Tarczay György  
egyetemi docens, ELTE KI, vezető kutató