

**Mechanisms of Double Proton
Tautomerization
&
Quantum Control of Tautomerism
in Enantiomers by Light**

INAUGURAL – DISSERTATION

Freie Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

vorgelegt von
Mohamed F. Shibl
aus Kairo, Ägypten

2006

Erstgutachter:	Prof. Dr. Jörn Manz
Zweitgutachter:	PD. Dr. Oliver Kühn
	PD. Dr. Leticia González
Tag der Disputation:	21.11.2006

Publications

Papers

(1) Asymmetric laser excitation in chiral molecules: quantum simulations for a proposed experiment.

D. Kröner, M.F. Shibl, and L. González.

Chem. Phys. Lett., **372**, 242-248 (2003).

(2) Sequential pump-dump control of photo-isomerization competing with photo-dissociation of optical isomers.

K. Hoki, L. González, M.F. Shibl, and Y. Fujimura.

J. Phys. Chem. A, **108(31)**, 6455-6463 (2004).

(3) Optical resolution of oriented enantiomers via photodissociation: quantum model simulations for H₂POSD.

L. González, J. Manz, B. Schmidt, and M.F. Shibl.

Phys. Chem. Chem. Phys., **7**, (2005).

(4) The Geometric H/D Isotope Effect in Porphycene: Grid-Based Born-Oppenheimer Vibrational Wave Functions Versus Multi-Component Molecular Orbital Theory.

M.F. Shibl, M. Tachikawa, and O. Kühn.

Phys. Chem. Chem. Phys., **7**, 1368-1373 (2005).

(5) Geometric H/D Isotope Effects and Cooperativity of an Intramolecular Double Hydrogen Bond.

M.F. Shibl, M. Pietrzak, H.-H. Limbach, and O. Kühn.

ChemPhysChem., *in press*, (2006).

(6) ¹H/²H NMR Studies of Geometric H/D Isotope Effects on the Coupled Hydrogen Bonds in Porphycene Derivatives.

M. Pietrzak, M.F. Shibl, M. Bröring, O. Kühn, and H.-H. Limbach.

J. Am. Chem. Soc., *in press*, (2006).

(7) The Kinetics of the Tautomerism in Porphycene and its Isotopomers -

Concerted versus Stepwise Mechanisms.

Z. Smedarchina, M.F. Shibl, O. Kühn, and A. Fernández-Ramos.

Submitted, (2006).

(8) Tunneling Splittings in Porphycene and its Isotopomers - Cartesian Reaction Surface Versus Reaction Plane Approaches.

M.F. Shibl and O. Kühn.

In preparation.

Talks

(1) Laser pulse control for separation of enantiomers in an oriented racemate via photo-destruction.

M.F. Shibl.

Chirality in Molecular physics, March 7-11, 2005 (Paris, France).

Organized by : Françoise Lahmani and Ivan Powis.

(2) Dynamical Study of Tautomerism in Porphycene and its Isotopomers, Concerted versus Stepwise Mechanisms.

M.F. Shibl.

Quantum Atomic and Molecular Tunneling in Solids and other Condensed Phases (QAMTS), July 27-31, 2005 (Santiago, Spain).

Organized by : Prof. Miguel Angel Ríos Fernandez.

(3) Theoretical Study of the Geometric and Kinetic (H/D) Isotope Effects in Porphycene, Comparison with NMR Experimental Results.

M.F. Shibl.

XVIth Pre-conference on Horizons in Hydrogen Bond Research, Aug. 29, 2005 (Roskilde, Denmark).

Organized by : Prof. Poul Erik Hansen.

Hint, This talk was considered as the third best one.

Posters***(1) Asymmetric laser excitation in chiral molecules.***

M.F. Shibl, L. González, D. Kröner, and J. Manz.

DPG-physics school, Sept. 22-27, 2002 (Bad Honnef, Germany).

Organized by : Prof. G. Gerber and Prof. T. Baumert.

(2) The multidimensional potential energy surface for the concerted double proton transfer in porphycene.

M.F. Shibl and O. Kühn.

XVth international conference on horizon in hydrogen bond research, Sept. 16-21, 2003 (Berlin, Germany).

Organized by : Prof. H.H. Limbach.

(3) Laser pulse control for separation of enantiomers in an oriented racemate.

M.F. Shibl, L. González, and J. Manz.

Cairo University, Faculty of science, March 01-04, 2004 (Cairo, Egypt).

Organized by : Prof. R. Hilal.

(4) Concerted double proton transfer in porphycene : a reaction surface study.

M.F. Shibl and O. Kühn.

Cairo University, Faculty of science, March 01-04, 2004 (Cairo, Egypt).

Organized by : Prof. R. Hilal.

(5) Quantum control of molecular chirality via photo-dissociation.

M.F. Shibl, L. González, and J. Manz.

DPG-physics school, June 23-26, 2004 (Bad Honnef, Germany).

Organized by : Prof. T. Kirchner.

(6) Theoretical and NMR Experimental Studies of the Geometric (H/D) Isotope Effects in Porphycene.

M.F. Shibl and O. Kühn.

XVIth Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research, Aug. 30 - Sept. 04, 2005 (Roskilde, Denmark).

Organized by : Prof. Poul Erik Hansen.

(7) Geometric H/D Isotope Effects and Cooperativity of the Intramolecular Hydrogen Bonds in Porphycene.

M.F. Shibl, H.-H. Limbach, M. Pietrzak, Z. Smedarchina, and O. Kühn.

Cairo University, Faculty of science, March 05-08, 2006 (Cairo, Egypt).

Organized by : Prof. R. Hilal.

Abstract

This thesis focuses on tautomerization reactions described quantum mechanically. We study the geometry and kinetics of proton tautomerization reactions, and demonstrate quantum control of enantiomeric tautomerization.

In the first part, double proton transfer in porphycene is considered as an example of proton tautomerization. The potential energy surface for the concerted proton transfer reaction in porphycene (using atomic Cartesian coordinates) is calculated and the vibrational ground state eigenfunctions are evaluated for the normal and double deuterated species. The tunneling splitting for both species are calculated by diagonalizing the corresponding Hamiltonian using a Lanczos algorithm. The obtained value (1.2 cm^{-1}) is found to be in relatively good agreement with the experimental one (4.4 cm^{-1}). The strongest coupled mode which modifies the distance between the nitrogen atoms is also calculated. The reaction coordinates as well as the coupled modes are correlated to the so-called Cartesian reaction plane coordinates. It is demonstrated that the compact Cartesian reaction plane coordinates cover the atomic reaction coordinates as well as some of the modes that are strongly coupled to the reaction coordinates.

In addition, we investigate the primary, secondary, and vicinal hydrogen/deuterium (H/D) isotope effect on the geometry of the two intramolecular hydrogen bonds in porphycene. Multidimensional potential energy surfaces describing the anharmonic motion in the vicinity of the trans isomer are calculated for the different symmetric (HH/DD) and asymmetric (HD) isotopomers. From the solution of the nuclear Schrödinger equation the ground state wave function is obtained which is further used to determine the quantum corrections to the classical equilibrium geometries of the hydrogen bonds and thus the geometric H/D isotope effects. In particular it is found that the hydrogen bonds are cooperative, that is, both expand simultaneously even in the case of an asymmetric isotopic substitution. Furthermore, the primary H/D isotope effects on the chemical shifts give information about the primary, secondary and vicinal geometric H/D isotope effects of the two inner hydrogen bonds of porphycene. The vicinal effects indicate a cooperative coupling of the two hydrogen bonds. These theoretical predictions compare favourably with NMR chemical shift data.

In order to determine whether the tautomerization of porphycene is a concerted or a stepwise process, we calculate the potential energy surface using density functional theory as well as Møller-Plesset perturbation theory. Z. Smedarchina used the calculated potential energy surface and evaluated proton-transfer rates with the

help of the approximate instanton method. The results are compared with experimental rate constants and activation energies. Fitting these data requires empirical adjustment of the potential, the adjustment being disproportionately large for the stepwise but modest for the concerted mechanism, which is therefore favoured.

In the second part, we demonstrate quantum mechanically how to resolve enantiomers from an oriented racemic mixture taking advantage of photodissociation. Our approach employs a femtosecond ultraviolet (UV) laser pulse with specific linear polarization achieving selective photodissociation of one enantiomer from a mixture of L and D enantiomers. As a result, the selected enantiomer is destroyed in the electronically excited state while the opposite enantiomer is left intact in the ground state. As an example we use H₂POSD which presents axial chirality. A UV pulse excites the lowest singlet excited state which has $n\sigma^*$ character and is, therefore, strongly repulsive along the P-S bond. The model simulations are performed using wavepackets which propagate on two dimensional potential energy surfaces, calculated along the chirality and dissociation reaction coordinates using CASSCF level of theory.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die quantentheoretische Beschreibung von Tautomerisierungen. Es werden die Geometrie und die Kinetik von Protonenumlagerungsreaktionen untersucht und Methoden der Quantenkontrolle am Beispiel von Tautomerisationsreaktionen von Enantiomeren demonstriert.

Im ersten Teil wird der zweifache Protonentransfer in Porphycen als Beispiel für eine Protonen-Tautomerisationsreaktion betrachtet. Es wurden sowohl für die einfach als auch doppelt deuterierte Spezies die Potenzialenergiehyperfläche (PES) und die Schwingungseigenfunktionen des elektronischen Grundzustands dieser Protonen-Transfer-Reaktion berechnet. Die Tunnelaufspaltung unter Annahme eines konzertierten Transfer wurde durch Diagonalisierung des entsprechenden Hamilton-Operators unter Verwendung eines Lanczos Algorithmus ermittelt. Der erhaltene Wert ($1,2 \text{ cm}^{-1}$) stimmt relativ gut mit dem experimentell gewonnenen Wert ($4,4 \text{ cm}^{-1}$) überein. Ebenfalls berechnet wurde die am stärksten koppelnde Mode, die den Abstand zwischen den Stickstoffatomen beeinflusst. Die Reaktionskoordinate wie die gekoppelten Koordinaten werden in Bezug zu den sogenannten Reaktions-Ebenen-Koordinaten gesetzt. Es wird gezeigt, dass diese kompakten Koordinaten die atomaren Reaktionskoordinaten und einige der Moden, die stark mit den Reaktionskoordinaten gekoppelt sind, beinhalten.

Des Weiteren wurden die Einflüsse des primären, sekundären und vicinalen Wasserstoff-/Deuteriumisotopeneffekte (HD) auf die Geometrie der beiden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Porphycen untersucht. Dazu wurden die multidimensionalen Potenzialenergiehyperflächen zur Beschreibung der anharmonischen Bewegung in der Nähe der Trans-Konformation für verschiedene symmetrische (HH/DD) und asymmetrische (HD) Isotope berechnet. Die aus der Lösung der nuklearen Schrödinger-Gleichung erhaltenen Grundzustandswellenfunktionen wurden verwendet, um die quantentheoretischen Korrekturen der harmonischen Gleichgewichtsgeometrie der Wasserstoffbrückenbindungen und damit die geometrischen H/D Effekte zu berechnen. Es wurde erkannt, dass die Wasserstoffbrücken sich kooperativ verhalten, sie sich also beide, sogar im Falle einer asymmetrischen Substitution, gleichzeitig ausdehnen. Die primären H/D Effekte auf die chemischen Verschiebungen geben Aufschluss über die primären, sekundären und vicinalen geometrischen H/D Effekte der beiden inneren Wasserstoffbrückenbindungen. Die vicinalen Effekte weisen auf eine kooperative Kopplung beider Wasserstoffbrücken hin. Diese

theroretischen Vorhersagen stimmen vortrefflich mit den mit Hilfe der NMR Spektroskopie bestimmten Werten für die chemischen Verschiebungen überein.

Um zu bestimmen, ob die Tautomerisierung Porphycens eine konzertierte oder eine schrittweise Reaktion ist, wurden die Potenzialenergiehyperflächen sowohl mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie als auch unter Verwendung der Møller-Plesset Störungstheorie berechnet. Z. Smedarchina verwendete die berechneten Energieflächen, um mit Hilfe der approximativen Instanton Methode die Protontransferraten zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Berechnung werden in der vorliegenden Arbeit mit den experimentell ermittelten Ratenkonstanten und Aktivierungsenergien verglichen. Die Reproduktion der experimentell ermittelten Daten erforderte eine empirische Anpassung der Potenziale, jedoch war diese Anpassung bei der schrittweisen Reaktion wesentlich größer als beim konzertierten Mechanismus. Es wird daher vermutet, dass die Reaktion nach letzterem vonstaten geht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird quantenmechanisch demonstriert, wie man unter der Ausnutzung von Photodissoziationsreaktionen aus einem orientierten Racemat reine Enantiomere gewinnen kann. Durch Verwendung eines ultravioletten (UV) Femtosekundenlaser mit spezifischer linearer Polarisierung wird eines der beiden Enantiomere aus einer Mischung aus L und D Enantiomeren angeregt. Dieses wird anschließend im elektronisch angeregten Zustand zerstört, während das andere unversehrt im elektronischen Grundzustand zurückbleibt. Als ein Beispiel wird H_2POSD , das axial chiral ist, vorgestellt. Ein UV-Puls regt zunächst den untersten angeregten Singulett-Zustand an, der einen $n\sigma^*$ -Charakter aufweist und somit stark antibindend entlang der P-S Bindung ist. Die Modellsimulationen wurden unter Verwendung eines zweidimensionalen Modells verwendet. Als Koordinaten wurden die Dissoziationskoordinate und die chirale Achse verwendet. Für die Berechnung der Potenziale wurde eine CASSCF-Rechnung durchgeführt.

Contents

1	Introduction	1
1.1	Proton tautomerization	2
1.1.1	Hydrogen bonding	2
1.1.2	Tunneling	5
1.1.3	Geometric isotope effect	7
1.1.4	Kinetic isotope effect	14
1.2	Control of isomerization reaction by laser pulses	20
1.2.1	Chirality	20
1.2.2	Optical activity and enantioselection	22
1.2.3	Chirality in quantum mechanics	24
1.2.4	Optical resolution of oriented enantiomers	26
1.3	Outline	27
2	Theory	29
2.1	The molecular Schrödinger equation	29
2.1.1	Born-Oppenheimer separation	32
2.2	The electronic Schrödinger equation	33
2.2.1	Molecular orbital theory	33
2.2.2	Variational method and Hartree-Fock theory	36
2.2.3	Electron correlation	38
2.2.4	Density functional theory (DFT)	41
2.3	Potential energy surface (PES)	44
2.3.1	Anharmonicity in the PES and large amplitude motions	46
2.3.2	Anharmonic Force Field (AFF)	47
2.3.3	Frozen molecular geometry	48
2.3.4	Relaxed potential energy	49
2.3.5	Cartesian reaction surface	49
2.3.6	Cartesian reaction plane	52

2.4	The stationary nuclear Schrödinger equation	54
2.4.1	Fourier Grid Hamiltonian (FGH)	54
2.5	Time dependent nuclear Schrödinger equation	57
2.5.1	Split Operator Method	59
2.5.2	The multi-configuration time dependent Hartree (MCTDH)	61
2.5.3	Imaginary time propagation method	63
2.6	Pure and mixed state dynamics	64
3	Geometric and kinetic H/D isotope effects in porphycene	67
3.1	Double hydrogen bonded system "Porphycene"	67
3.2	Tunneling splitting in porphycene	76
3.2.1	Fluorescence spectra as an evidence of tunneling splitting	77
3.2.2	Cartesian reaction surface	79
3.2.3	Cartesian reaction plane	88
3.3	Anharmonic potential energy surface	91
3.3.1	From full-dimensionality to reduced dimensionality	92
3.4	Ground-state nuclear wave functions and geometric H/D isotope effect	106
3.5	Comparison between theoretical and NMR experimental results	108
3.6	Kinetic H/D isotope effect	112
3.6.1	Tautomerization mechanisms and potential energy surface	112
4	Optical separation of H₂POSD enantiomers	119
4.1	Model system	119
4.1.1	Review of the previous work	122
4.1.2	Laser control to asymmetric synthesis	122
4.2	Selection of coordinates	124
4.3	The electronic structure of H ₂ POSD	125
4.4	The two dimensional (2D) Hamiltonian	126
4.5	Potential energy surfaces and dipole moments	127
4.6	Vibrational eigenfunctions	132
4.7	Separation of enantiomers in a pre-oriented racemate	136
5	Summary and outlook	145
A	Derivation of the rate constant of the stepwise mechanism of the proton transfer reaction in porphycene.	149

B Empirical q_1/q_2 approach.	153
C Input files for MCTDH.	155
D Coordinate transformation from old "molecule" to new "laboratory" frames.	159
E Calculation of the reduced moment of inertia of H₂POSD.	165

Acknowledgment

I am deeply indebted to Prof. Dr. J. Manz and PD Dr. O. Kühn for their very kind parental remarks and advice in not only scientific domain but also everyday life which played a pivotal role in reconstituting my thoughts and opinions and laid down the foundation for any future progress. Actually, it was not just a period of to have Ph.D. but it was a chance to learn from scientists whose personality and their belief of science as a sacred mission floods over all their students and fellows and touch every one to the core.

Heartily, I am also owed too much to PD Dr. L. González who helped me and did her best to unravel any difficulty or misunderstanding throughout my Ph.D. period. It was a great opportunity to meet a woman who encourage, motivate, guide, and save no time and effort to enlighten the way for any science-seeker.

Actually, words can not fulfill my gratitude and indebtedness to Dr. M. Oppel and Dr. H. Naundorf for their vital role in laying down the most essential tools for this work.

I am grateful to our experimental partners, Prof. Dr. H.H. Limbach and Dr. M. Pietrzak, for the useful discussions which fruit finally nice publications. It was not only discussions but they invested a lot of time to teach me some of the NMR tool.

I thank our partners in the scientific publications, D. Kröner, K. Hoki, Y. Fujimura, B. Schmidt, M. Tachikawa, Z. Smedarchina, and M. Bröring.

I would like to thank AG Manz for kindness and continuous help and advice throughout the Ph.D. period. Special thanks to T. Grohmann for translating the abstract to German. I would like to extend my thanks to J. Full, N. Elghobashi, D. Ambrosek, G. Krishnan, and Y. Yang for being kind room-mates.

I would also like to thank my family including "Prof. Dr. R. Hilal" for constructive help and advice.

I am grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for the financial support.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe.

Berlin, den 16. Oktober 2006

