

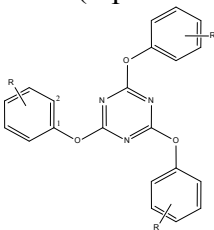
2010. évi zárójelentés:T049712**vezető kutató: Dr. Kálmán Alajos**

A témavezetőnek a beszámolási időszak első évében befejezett és megjelentetett *Morphotropism: link between the isostructurality, polymorphism and (stereo)isomerism of organic crystals* című dolgozata (*Acta Cryst.* **B61**, 536, 2005), miközben lezárta az előző OTKA T034985 számú kutatási programot, meghatározta a jelen beszámolóban ismertetendő kutatások fő programját. Ez pedig a *polimorfia* és az *izostrukturalitás* között kapcsolatot teremtő, Kitajgorodszkij fundamentális *Organic Chemical Crystallography* (N.Y. 1961) című könyvéből általunk átvett (*Acta Cryst.*, **B49** 1039, 1993) fogalom a *morfotrópia* krisztallográfiai jelentésének tisztázása. Ugyanis az *Acta Chim. Hung.* **130**. kötetében Kitajgorodszkijra (1914-1985) emlékező 30 közlemény között szereplő munkánkban (Kálmán, Párkányi, Argay, *ACH* **130**, 279, 1993) az addig felderített homológ vegyületek izostrukturalitását megszakító szubsztitúció hatását Kitajgorodszkij után *morfotróp lépésnek* neveztük.

A morfotrópia mibenlétének tisztázását katalizálta az, hogy a Kitajgorodszkij emlékének dedikált cikkek között J. Bernstein a *meta*-dihaloszubsztituált benzilidén anilinek konformációjának vizsgálatával foglalkozott (Zamir, Bernstein, *ACH* **130**, 301, 1993), míg mi a párhuzamosan megjelent másik cikkünkben (*Acta Cryst.*, **B49** 1039, 1993) ugyanezen vegyületcsalád kristályai között gyakori izostrukturalitást kimutatva, a köztük lévő szakadásokat is *morfotróp lépéseknek* (MS) jelöltük. Bernstein kérdésére, hogy mit jelent a *morfotrópia* kifejezés csupán Kitajgorodszkij lakonikus megjelölésére hivatkozhattunk. A nyitva maradt kérdésre választ keresve 1997-ben "*Isostructurality of organic crystals*" című könyv fejezetünkben (Kálmán, Párkányi, *Advances in Mol. Struct. Res.* **3**, 189) a 14. sor elemei (E, E' =Si,Ge,Sn,Pb) által képzett Me₃E-E'Ph₃ Me₃E'-EPh₃ sorban tapasztalt morfotrópiát már a molekulák felének transláció kísérte 180°-os elfordulásával értelmeztük. A következő években a szupramolekuláris jelenségek vizsgálata (l. a T034985 program 2004. évi zárójelentését) arra a következtetésre vezetett, hogy Kitajgorodszkij morfotrópiája az általunk felismert *nem-krisztallográfiai forgásoknak* tekinthető (*Acta Cryst.*, 2005). Midőn ezeket a következtetéseket az IUCr Kongresszusán Firenzében bemutattam (Kálmán, *Acta Cryst.*, **A61**, C284, 2005) Bernstein közölte, hogy megtalálták a krisztallográfia klasszikusának P.H. von Grothnak 1906-ban angol fordításban is megjelent művét: *An Introduction to Chemical Crystallography* (fordította H. Marschall, London. Az eredeti német nyelvű mű 1904-ben jelent meg Lipszében) amelyben a morfotrópiát bő terjedelemben tárgyalja. A ma már alig elérhető könyv vonatkozó fejezetét (36-65 oldal) Bernstein másolatban megküldte, amiből kiderült, hogy a szerves molekulák kis funkciós csoportokkal (halogének, metil-, OH- csoport, stb.) való hidrogén helyettesítésének krisztallográfiai hatását Groth már 1870-ben a mért sűrűséggel elosztott molekulásúlyokból nyert, u.n. tér egységek (*space units*) alakjának változásával próbálta jellemezni. Ehhez a tér egységek alakját optikai goniométerrel mért *a:b:c* tengelyarányok és *e* tengelyek által bezárt szögek (α , β , χ) alapján a kijelölhető kristályrendszerhez normálta. Ezekből kiindulva a vizsgált szubsztitúciókról feltételezte, hogy azok a tér egységek alakját egy irányban módosítják, s ezt morfotrópiának nevezte (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1870, **3**, 449). Ezek ismeretében fel kellett tenni a kérdést; harmonizálható-e Groth által 1870-ben morfológiai vizsgálatok alapján, a röntgendiffrakció felfedezése (1912) előtt, megfogalmazott morfotrópiája az általam 2005-ben pontos krisztályszerkezetek alapján publikált, Kitajgorodszkij után

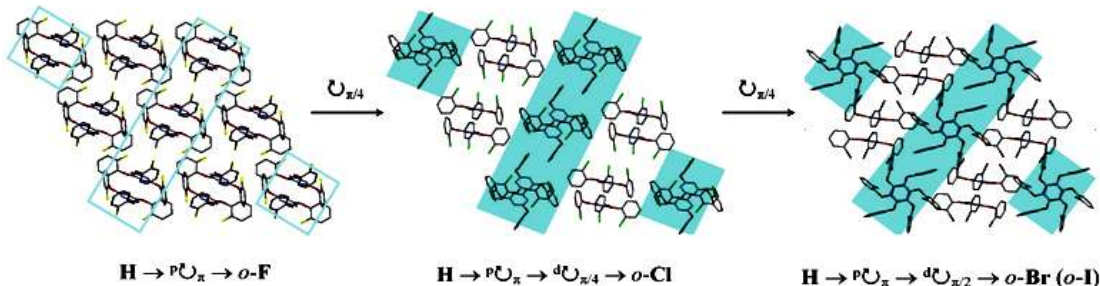
ugyancsak morfotrópiának nevezett nem-krisztallográfiai forgásokkal? Ebből kiindulva 2006-ban az óntetrafenil $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_4$ származékok korszerű kristályszerkezet vizsgálatának elemzésével bizonyítottuk, hogy Kitajgorodszkij morfotróp lépéseknek nevezett fázisváltásai összhangban Groth korai sejtésével “nem-krisztallográfiai forgások és/vagy translációk” által jönnek létre. E vizsgálatot leíró értekezésben (Kálmán, Fábán, *Acta Cryst.* **B63**, 411, 2007) konklúzióként az alábbi közöltük: “The ambivalent meaning of morphotropism (turn of form *versus* unidirectional change) independent from Groth’s (1870) and Kitaigorodskii’s (1961) usage, equally covers both forms of *non-crystallographic changes* (a) virtual rotations and/or (b) virtual translations between allied structures.”

Munkánkkal párhuzamosan tanítványaim Báthori Nikoletta (PhD dolgozat, 2006) továbbá Bombicz Petra és mksaik (*Supramol. Chem.* **18**, 537, 2006) külön-külön az általam *morfotrópiával* azonosított nem-krisztallográfiai forgásokat ismertek fel az általuk vizsgált rokon szerkezetű vegyületek között. Ezek újabb lehetőséget nyitottak a morfotrópia további vizsgálatára. Báthori Czugler Mátyás vezetésével az osztályunkon már korábban is vizsgált Piedfort komplexek további tanulmányozása végett számos 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazin (1. ábra) származékot állított elő majd 17 kristálynak meghatározta a kristályszerkezetét (1. pl. a 3. ábrát).



1. ábra. A 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazin C_3 szimmetriájú molekulája. Ha a három fenil csoport az éter kötések körül egyszerre 180° -al átfordul, a molekula alakja jobbsodrásból balsodrásba megy át. Ezzel egyenértékű, ha az egész molekulát lapjával 180° -al átfordítjuk. Egy, vagy két csoport átfordulása viszont a C_3 molekula szimmetria elvesztéséhez vezet.

Báthori házi opponenseként felismertem, hogy e vegyületek a fenil gyűrűk **orto-**, **meta-** és **para-**szubsztituensei szerint csoportosítva, kisebb eltérésektől eltekintve, izostrukturalitást mutatnak. A három csoport között viszont az izostrukturalitás részleges megőrzése mellett, nem-krisztallográfiai forgások, illetve translációk létesítenek kapcsolatot. A morfotrópiára vonatkozó eredményeink ismeretében Báthori kimutatja, hogy az **orto-** szubsztituált, centroszimmetrikus triklin elemi cellával kristályosodó F, Cl, valamint az izostrukturális Br és I származékok között ugyancsak nem-krisztallográfiai forgások teremtenek kapcsolatot (2. ábra).



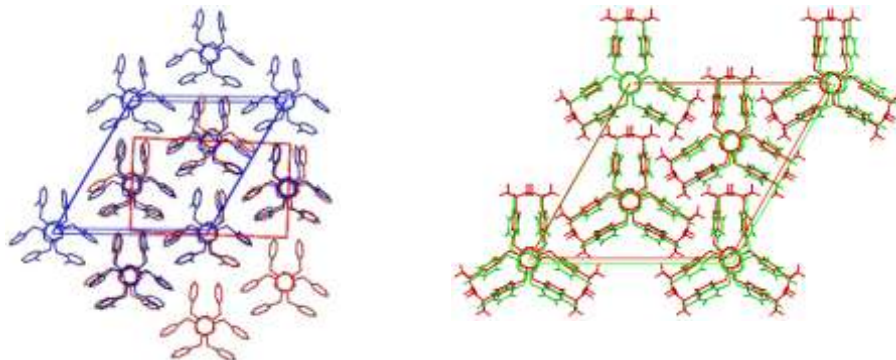
2. ábra Az orto halo-szubsztituált származékok kristályrácsa. A fluór→klór (2-CIPOT) csere hatására a (2-FPOT) elemi celláinak (a) minden második sávja ca $\pi/4$ -el elfordul, (b) aminek következtében a triklin elemi cella c tengelye s ezzel a térfogata is megduplázódik. Klór cseréje brómmal (c) a zöld színnel jelölt

sávokban a centroszimmetrikus dimerek további 45°-os elfordulását eredményezi. A világos sávban lévő dimerek megőrzik izostrukturalitásukat. A jó d származék (2-IPOT) teljes mértékben izostrukturalis marad a 2-BrPOT kristályaival.

Az eredményeket Leuvenben a 23. Európai Krisztallográfiai Konferencián ismertettük (Báthori *et al.*, *Acta Cryst.*, **A62**, s165, 2006). Ezt megelőzően, a disszertáció eredeti célkitűzésének megfelelően e vegyületek Piedfort komplex képző tulajdonságait munkatársaim 2005-ben Firenzében az IUCr Kongresszuson “*Ortho*-halogeno-Piedforts” címmel ismertették (Báthori *et al.*, *Acta Cryst.*, **A61**, C282, 2005). Ugyancsak a 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazinokkal foglalkozó hindú kollégák (Saha és Nangia) a kongresszust követően a vegyületeket előállították és kristályszerkezetüket meghatározták, majd még a leuveni ECM-23 előtt 2006 júliusában a *Heteroatom Chemistry*-hez publikálásra benyújtották. Mivel az izostrukturalitásra, továbbá a már közölt Piedfort vizsgálatainkra kimerítően hivatkoztak, kéziratukat egyik bírálóként én kaptam meg. Így módom volt, hogy udvariasan emlékeztessenem hindú barátainkat, hogy ezeket a vegyületeket Báthori egy évvel korábban Firenzében már bemutatta. A kritikát megértve az átdolgozott kéziratban Báthori prioritását elismerték, s lényegében csak a vegyületek izostrukturalitását diszkutálták (Saha, Nangia, *Heteroatom Chem.* **18**, 185, 2007). Szerencsére a 2. ábrán bemutatott nem-krisztallográfiai forgásokat nem ismerték fel.

Ez a párhuzamos kutatásokban szinte elkerülhetetlen átfedés, továbbá Báthori post doc.-ként a fokvárosi egyetemre (UCT) való távozása az eredmények gyors publikálását akadályozta. A doktori értekezés alaptémája azaz a Piedfort komplexek vizsgálata és a melléktermékként felismert, a morfotróp lépésekkel kapcsolt izostrukturalitások elemzése nehezen választható el. Így ma is a Fokvárosban dolgozó Báthori tulajdonát képező eredmények tiszteletben tartásával, a Cambridge-be távozó Fábrián László helyett a Piedfort témában ugyancsak érintett Bombicz Petrával először a már publikált 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazinok izostrukturalitása és morfotrópiája közötti kapcsolatot vizsgáltuk (Kálmán, Bombicz, *Acta Cryst.*, **A63**, s202, 2007). Ezt a vizsgálatot különösen indokoltá tette, hogy a 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazinok formálta Piedfort párok lehetséges szimmetria kapcsolatait egy tekintélyes nemzetközi csapat (Thalladi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2563, 1998) számos új szerkezet közlése mellett részben tévesen értelmezte. Erre Báthori eredményeinek értelmezése során talált hibák hívták fel a figyelmünket. Először a rossz minőségű, félreérthető ábrákat átszerkesztettük (4. ábra), majd az érdemi tévedéseket (pl. az alap molekula **piros** dimerjeinek (3a ábra) szimmetriája nem D_3 , hanem egy csúszósík) is feltártuk Ezek korrekciója oda vezetett, hogy a bírálók ismételt ellenállása dacára “*On the Supramolecular Symmetries of the Piedfort Units Formed by 2,4,6-Triaryloxy-1,3,5-triazines.*” címmel a Thalladiék által összezavart Piedfort szimmetriákat tisztáztuk (Bombicz, Kálmán, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2821, 2008), kimutatva többek között, hogy a pszeudokirális D_3 szimmetriájú dimerek nem a szoros illeszkedést meghatározó Piedfort egységek, hanem csupán a C_{3i} -dimerek oszlopaiban bekövetkező nem-krisztallográfiai forgások termékei. Szimmetria vizsgálataink eredményét az IUCr oszakai kongresszusán is ismertettük (Bombicz, Kálmán *Acta Cryst.*, **A64**, C390, 2008). Mindezek után Báthori bevonásával és kísérleti eredményeinek felhasználásával hozzákezdünk az **orto**-, **meta**- és **para**- helyzetű fenil szubsztitúciók izomorfiára gyakorolt hatásának a rendszerezésére (Kálmán, Bombicz, Báthori, *Acta Cryst.* **A65**, s198, 2009).

Példaként bemutatjuk a jód vándorlását a fenil gyűrűkön. A 3b ábrán látható $C_{3(g)}$ szimmetriájú **para**-jód (4-IPOT) modelljét (**zöld** dimerek) helyettesítsük a **meta**-izomerrel (3-IPOT). A jód vándorlása következtében az egymással szembeforgó monomerek (4a. ábra) közül minden második a trigonális tengelyre merőlegesen 180° -al megfordul. Az ütközéseket elkerülendő egy újabb 60° -os nem-krisztallográfiai forgással centroszimmetrikus dimereket formálnak (4b ábra). A $R\bar{3}$ tércsoportú kristályok ezekből szerveződő oszlopokból épülnek fel. A kialakuló oszlopok szimmetriája C_{3i} .

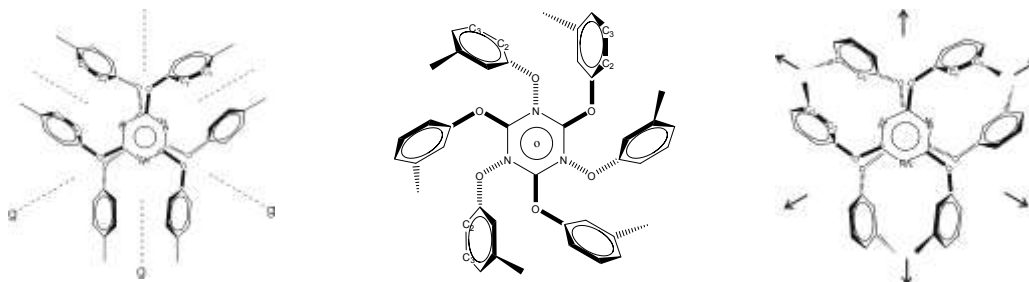


3. ábra (a) az alapmolekula (1. ábra) Piedfort páirjai (**piros** imerek) egy monoklin elemi cella ortogonális tengelyére merőleges csúszósíkokon ülnek. Ezek tartják össze az egymásra helyezett dimerek oszlopait. A dimereket hordozó csúszósíkokat a közöttük $b/4$ távolságban elhelyezkedő újabb csúszósík szervezi tércentrált elemi cellává, tércsoport Ia . Az **orto**-metil szubsztitúció a **kék** dimerekben rögzíti a háromfogatú szimmetriatengelyt, így azokat egy helyett három egymással 60° -os szöget bezáró csúszósík tartja össze. Az új kristályrendszer romboéderez, tércsoport $R3c$. A metil csoport **para** helyzetbe történő vándorlása az izostrukturalitást némileg csökkenti, de fenntartja. Magas fokú izostrukturalitás marad fenn a metil, etil és izopropil (3b ábra **piros** dimerjei) származékok között. Az utóbbi izostrukturalitása **para**-jód (4-IPOT) származékkal (**zöld** dimerek) szinte tökéletes

3-IPOT kristálya új tércsoportban ($R\bar{3}$) megőrzi a romboéderez szimmetriáját, az elemi cella alakja pedig alig változik. A **meta**-pozíciók betöltése következtében a fenil csoportok némileg kifordulnak a triazin gyűrű síkjából, következésképpen az egymástkövető dimerek vagy hat jód atomot fognak közre (6-endo dimerek), vagy üresek (6-exo dimerek). Tehát a C_3 tengely mentén ismétlődő egység három monomer. A további morfofotróp lépések tanulmányozása során kiderült, hogy a fenil szubsztitúciók és a szubsztituensek váltásának következményei 3-IPOT szerkezetéből vezethetők le. Míg a **para**-szubsztituált származékok a romboéderez $R3c$ tércsoport mellett képeznek izostrukturalis halmazt, a jódnál kisebb **meta**-szubsztituensek, (Br, Cl, Me, stb) egymással ugyancsak izostrukturalitást mutatnak, de ehhez 3-IPOT-nak a C_3 tengely körül formált szimmetriája egy újabb nem-krisztallográfiai forgással tovább változik. Az új tércsoport $P\bar{3}c1$. Kialakulásához az oszlopra merőlegesen minden második 6-endo dimer 180° -al megfordul. Mivel a **meta**-szubsztituált monomerek pszeudokirálisak a változatlan helyzetű és a megfordult dimerek azonos enantiomerek mentén érintkeznek, s ezzel három 60° -ot bezáró digír képeznek. A szimmetriájukban megváltozott 6-exo dimerek a C_3 tengellyel együtt, melléktermékként D_3 szimmetriát alkotnak a továbbra is fennmaradó C_{3i} szimmetriájú 6-endo dimerek között. A pszeudokiralitású monomerek azonos enantiomerjeinek szuperpozícióját a 4c ábra mutatja.

Ugyancsak 3-IPOT modelljéből vezethetjük le az **orto**-szubsztituált halogén homológok kristályszerkezetét. Ha a 6-endo dimerekben a szubsztituensek **meta**

helyzetből **orto**-ba vándorolnak ütközésük elkerülhetetlen. Ezért a 6-exo dimerek az eddigi C_3 tengelyre merőlegesen egymáson elcsúsznak. Ez a nem-krisztallográfiai transláció a szimmetriacentrum körül formált 6-exo dimereket triklin elemi cellákban helyezi el (2. ábra) A fluór származék (a) elemi cellánként csak egy dimert tartalmaz. míg a többiekben két szimmetria független dimer található. Ami a 2-IPOT izomert illeti, fennmaradó “6-exo” dimerei az elemi cellák minden második sávjában még ca 90°-al elfordulnak.



4. ábra. (a) két ellentétes forgású monomer szuperpozíciója (4-IPOT). Az összetartó három csúszósík valódi szupramolekuláris szimmetria, mivel molekula önmagában nem mutathat csúszósíkot. (b) C_{3i} szimmetriájú dimerben a két monomer az ütközéseket elkerülendő 60°-os elfordulás mellett egy irányba forog (3-IPOT). Ehhez a “6-exo” dimerhez tartozó hat szubsztituens kifelé mutat. (c) Két monomer azonos pszeudokiralitással egymásnak hátat fordít, így a papír síkjára merőleges C_3 tengely mentén közöttük három digír képez D_3 szimmetriát. Mivel e D_3 -dimer (Piedfort egység) mindkét oldalán szimmetria centrum van, az oszlop építkezést trigonális P-3c1 tércsoportban C_{3i} “6-endo” dimerekkel folytatódik (3-BrPOT).

Összefoglalva, a triazin (POT) alapmolekula és **orto**-helyzetű hidrogénje jóddal történő szubsztitúciójának (2-IPOT) Groth elképzelte morfológiai hatását azaz a monoklin \rightarrow triklin átalakulást, a szuperponálódott nem-krisztallográfiai forgások és translációk particionálásával követni tudtuk: (i) A POT és a 4-IPOT kristályai izostrukturálisak, de nem izomorfok (monoklin vs trigonális), (ii) 4-IPOT és 3-IPOT két nem-krisztallográfiai forgás után már csak két dimenzióban izostrukturális, (iii) további nem-krisztallográfiai transláció után 3-IPOT és 2-IPOT 6-exo dimerei már csak egy dimenzióban izostrukturálisak. Ilyen fajta szerkezeti hasonlóságokra az előző OTKA programunkban a szakirodalomban először (Fábián, Kálmán, *Acta Cryst.*, B60, 547, 2004) mutattunk rá. Ennek a dolgozatnak 5 év után az idegen idézettsége 29, (ami IF-ben 5,8 értéket jelent).

Ezt logikusan követő munkám (*Acta Cryst.* B61, 536, 2005) eddigi idegen idézettsége 10 (IF 2,5) az sugallja, hogy a polimorfiaival és a tőle elválaszthatatlan izostrukturalitással foglalkozó szakma befogadni látszik azt a következtetésemet, hogy a *kémiaailag rokon vegyületek kristályainak hasonló szerkezetű (izostrukturális) csoportjai között a nem-krisztallográfiai forgások/transzlációk képeznek kapcsolatot, amit morfofotrópiának neveztem*. Kérdés megalapozott-e a morfofotrópia jelentésének az általam *bona fide* alkalmazott szűkítése Groth általánosabb, de csak a morfológiára alapozott megfogalmazásával szemben?

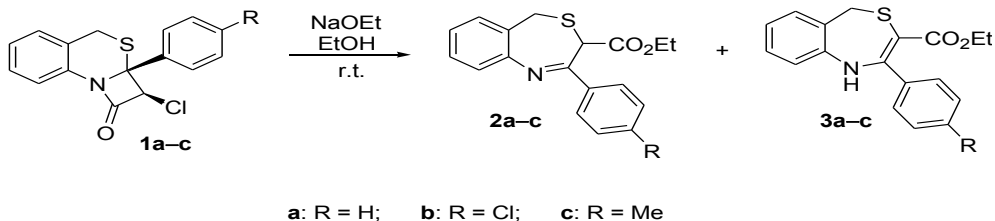
A válaszhoz elengedhetlenné vált a morfofotrópia értelmezésére vonatkozó munkáknak az elérhető irodalom felhasználásával történő kritikai vizsgálata. Először is Groth 1870-ben megjelent dolgozatát megszerezve megállapíthattuk, hogy szerves molekulák izomorfiját Mitscherlich szervesetlen kristályokra bevezetett kritériumaitól

eltérően értelmezte. Groth állásfoglalásának megismerése megnyugtatólag hatott abban a tekintetben, hogy több mint egy évszázaddal később a szerves molekulák sajátos izomorfiájának a szervesetlen vegyületek mutatta formáktól való elkülönítésére az *izostrukturalitás* megjelölést javasoltuk (Kálmán, Párkányi, Argay, *Acta Cryst.* B49, 1039, 1993). Ugyanakkor Groth több ezer szerves kristály optikai paramétereinek kiméréséből morfológiai következtetéseiben 1904, illetve 1906-ra eljutott a már említett tér egység felhasználásához. A tér egység térfogatának (V^*) segítségével az optikailag mért paramétereiből u.n. “topic paramétereket” (német eredetiben topischen Parameter) (χ, ψ, ω) vezetett le. Ezekre alapozta a hidrogen szubsztitúciók okozta *kitüntetett irányú* alakváltozások keresését. Sajnos e számítás hibája, hogy Groth csupán a mai fogalmaink szerinti aszimmetrikus egységet tekinthette a kristályrács periódikusan ismétlődő elemének. A röntgendiffrakcióval mérhető elemi cella térfogata ugyanis egy adott kristály tércsoport szimmetriái által meghatározott számú (Z) aszimmetrikus egység térfogatának összege, azaz $V = 1,66Z(M/\rho)$ (\AA^3). Ebből következik, hogy Groth *topic* paraméterei $(1,66Z)^{1/3}$ értékkel rövidebbek az elemi cella élénél (\AA). Ezért egy szubsztituált molekula elemi cellájának változása a kiindulási molekula elemi cellájával - Groth értelmezését követve - csak akkor hasonlítható össze, ha az elemi cellában lévő molekulák száma azonos. Ez feltétel pl. nem teljesül a fentebb bemutatott POT és a 2-I POT monoklin ($Z = 4$) és triklin ($Z = 2$) cellájának egybevetésénél.

9 évvel a röntgendiffrakció felfedezése után Groth 1921-ben publikált: *Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie* (München, Berlin) című összefoglaló művének *kémiai krisztallográfia* című fejezetét külföldről megszerezve kitünt, hogy morfológiái vizsgálódásait hosszú élete végefelé is a topischen Parameterekre alapozta. Ez érthető, hiszen szerves molekulák kristályszerkezete 1920 körül még nem volt ismeretes. Talán éppen ezért a morfológiát szinte kizárólag a szervesetlen vegyületek kristályain értelmezték. Így pl. a félvezetők, piezoelektromos anyagok, stb. várt tulajdonságait ma is a kristályaikban felismert morfológiák fázishatárokkal (kőbös/hexagonális) értelmezik (pl. Ahart *et al.*, *Nature*, 451, 545, 2008). Irodalmazásom során megtalált könyvrecenziókban esetenként, magyarázat nélkül fellelhető a morfológiára kifejezés. Kivétel W. Wahl közleménye (*Proc. Roy. Soc. London*, 88, 354, 1913) aki Groth-ot követve: “definite alteration of the crystal form in a certain crystallographic direction may take place” szavakkal fogalmazta meg a morfológiát. Talán Kitajgorodszkij az első, aki rendkívül visszafogott szövegezésében (1961) a szerves kristályok izomorfiájának letörését nevezte morfológiás lépésnek. Feltehetően ismerte Groth morfológiáját, de már triviálisnak érezte a Groth-ra való hivatkozást (?) Valamivel később M. Haisa (*Acta Cryst.*, A34, 753, 1978) *Crystallographic Pedigree of Organic Compounds* című dolgozatában a morfológiára megfogalmazásában lényegében Kitajgorodszkij követi. A szerves molekulák által legkedveltebb tércsoportok átmeneteit elemzi anélkül, hogy az említett morfológiás lépések mibenlétét mevilágítaná. Groth munkáját ő sem említi (?). Ugyanazon évben (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 1717, 1978) Haisa és társai izostrukturalitást mutató kristályszerkezetek közlésénél a morfológiára kifejezést ismét használja, de mibenlétét itt sem értelmezi. Egyértelműbb R.C. Ewans *An introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge Univ. Press, 1964 (1st ed. 1939) definíciója: “*Morphotropy may be defined as a progressive change in the crystal structure brought about by systematic chemical substitution.*” Ewans megfogalmazása viszont azt sugallja, hogy eredményeinket, azaz a rokon vegyületek izostrukturalitása

között fellépő nem-krisztallográfiai forgásokat, translációkat a morfofotrópia speciális esetének tekintjük, ahol viszont a molekulák viszonylagos merevsége miatt az egymásra szuperponálódó mozgások jól particionálhatók. Ezek a tapasztalatok a *polimorfia* fellépésének jobb megértését segíthetik elő.

Erre a következtetésre kísérleti úton is eljutottunk. Ha a már többször hivatkozott 4-I POT-tal izostrukturális 4-iPrPOT izopropil csoportját (3b ábra) a térigényesebb *ter*-butil csoporttal helyettesítjük, egyik fenil csoport az éter kötés (1. ábra) körül 180°-al átfordul. Ennek következtében egy romboéderes→monoklin átrendeződés jön létre. Ez a változás azonban már nem intermolekuláris. A morfofotrópia vizsgálatában elkerülhetetlen tehát a konformáció változásokat okozó intramolekuláris forgások figyelembevétele is. Ennek tanulmányozására a kutatási időszak egy évvel való meghosszabítása során a 2005-ben megkezdett, majd Fábián László Cambridge-be történt távozása miatt csak 2009-ben folytatott, a tervben szereplő β-laktámok reakcióiból keletkezett 4,1-tiazepinek (1-es szkéma) szerkezetvizsgálata vezetett. Doktoranduszunk Holczbauer Tamás bevonásával végül hét kristályszerkezetet határoztunk meg, amelyből három pár *dezmotrópiát* azaz szilárd fázisban is fennmaradó, folyadék fázisban spektroszkópiai módszerekkel (NMR, MS) észlelt *tautomériát* mutatott. Ez világ viszonylatban unikális esemény, mivel 130 év alatt csupán néhány dezmotróp párt sikerült egykristályok formájában előállítani.



Scheme 1

Az *enaminok* (**2a-c**) heterogyűrűjének konformációja nagyon hasonló, sőt a metil és klór származék (**2b-c**) izostrukturálitást mutat (tércsoport $P2_1/c$). Azonban az alapmolekula (tércsoport $P-1$) esetében a dezmotrópia feltételét jelentő N(1)→C(3) protonugrás kreálta királis szánatom COOEt szubsztituense axiális, míg az izostrukturális pár (**2b-c**) esetén ekvatoriális. Kérdés, értelmezhető-e ez a különbség dezmotróp változásnak? Bonyolultabb a helyzet az *imino* formákkal, ahol **3a** és **3b** között a heterogyűrű konformációja hasonló, de a metil szubsztitúció tércsoport változással jár. Ezt a dezmotróp lépést még nem sikerült értelmezni. A metil→klór csere, bár a tércsoport, mint vártuk azonos ($P2_12_12_1$), a heterogyűrű konformációja eltérő, feltehetően ennek következtében az izomorf elemi cellákon belül a molekulák elhelyezkedése alapvetően eltérő. A dezmotrópiát a konformációs polimorfiahhoz való alaki hasonlósága ellenére a legtöbb szakember nem tekinti polimorfianak, mivel a dezmotrópok elektronszerkezete azonos kémiai összetétel mellett különböző. Összefoglalva, tekinthető-e a dezmotrópok proton vándorlása morfofotróp lépésnek, továbbá a hidrogén vándorlás *nulla* csoporttal való szubsztitúciónak? E kérdések megválaszolásával azt követően kívánunk foglalkozni, ha az eredményeinkből írt, és felkérésre a *CrystEngComm*-hoz (impakt faktor 3,5) benyújtott dolgozatunkat, a már elvégzett, kisebb javítások

után, a bírálók elfogadták.

A Cambridge-be távozott Fábrián László helyére 2006-tól (bejelentve) Bombicz Petrát hívtam meg, aki akkor már német kooperációban sikeresen alkalmazta az izostrukturalitás és morfotrópia elválaszthatatlanságára vonatkozó eredményeimet. Kooeráló partnereivel különböző helyen és módon szubsztituált kalix[4]arén zárványvegyületeket vizsgált, a gazda-vendég rendszerekben a vendégmolekulák sorozatait szisztematikusan változtatva. Ezen rendszerek számos példát szolgáltatnak izostrukturalitásra és polimorfíára. A zárványkomplexek összehasonlítása során bukkantak rá az első szupramolekuláris morfotrópia esetre, azaz amely esetben a kisméretű vendégmolekula váltja ki a gazdamolekula morfotrópiáját (Gruber, T.; Weber, E.; Seichter, W.; Bombicz, P.; Csöreg, I. *Supramolecular Chemistry* **18**, 537, 2006). Azóta egy újabb morfotróp complexpárra is akadtak (T Gruber, C Fischer, W Seichter, E Weber and P Bombicz Crystalline Inclusion Compounds of Upper Rim Alkanoyl Substituted Calix[4]arenes and Biologically Interesting Terpenes *New Journal of Chemistry*, előkészületben). Mindkét esetben ($P2_1/n$ ill. $P2_1$ tércsoport) az adott tércsoportban nem létező kétfogású tengely, mint pszeudo szimmetria elem ismerhető fel, melyekkel egymásba transzformálhatók a zárványkomplex párok.