

Akadémiai doktori értekezés

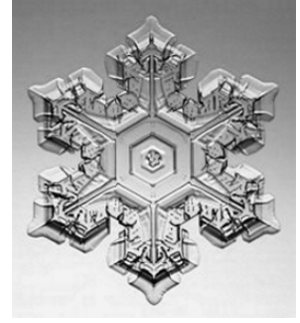
Szupramolekuláris jelenségek
kristályokban.

Szimmetrikus és aszimmetrikus molekuláris
asszociátumok kristályszerkezetének földerítése
röntgendiffrakcióval.

Czugler Mátyás

MTA Kémiai Kutatóközpont
Szerkezeti Kémiai Intézet
Röntgendiffrakciós Osztály

2005



*Édesanyámnak,
Édesapám emlékének*

Köszönet mindazoknak kimondottan és gondolatban, akik szellemi és fizikai támogatást, ösztönzést és bátorítást adtak, szeretetükkel és törődésükkel hidat építettek a való és a lehető, a kétségek és a biztonság között.

Köszönöm családomnak, *Apámnak* és *Anyámnak*, hogy megtettek értünk emberfelettit is, mindig példát mutatva.

Leányaimnak, *Annamáriának*, *Petrának* és *Dianának*, hogy elfogadták, hogy apjukból kevesebbet kapnak, mint amennyit szeretnének, *Emőkének* odaadó nélkülözhetetlenségéért, szeretetéért s gyengéd erejéért, *Péter* öcsémnek a neve szerinti állandóságért szeretetben és támogatásban.

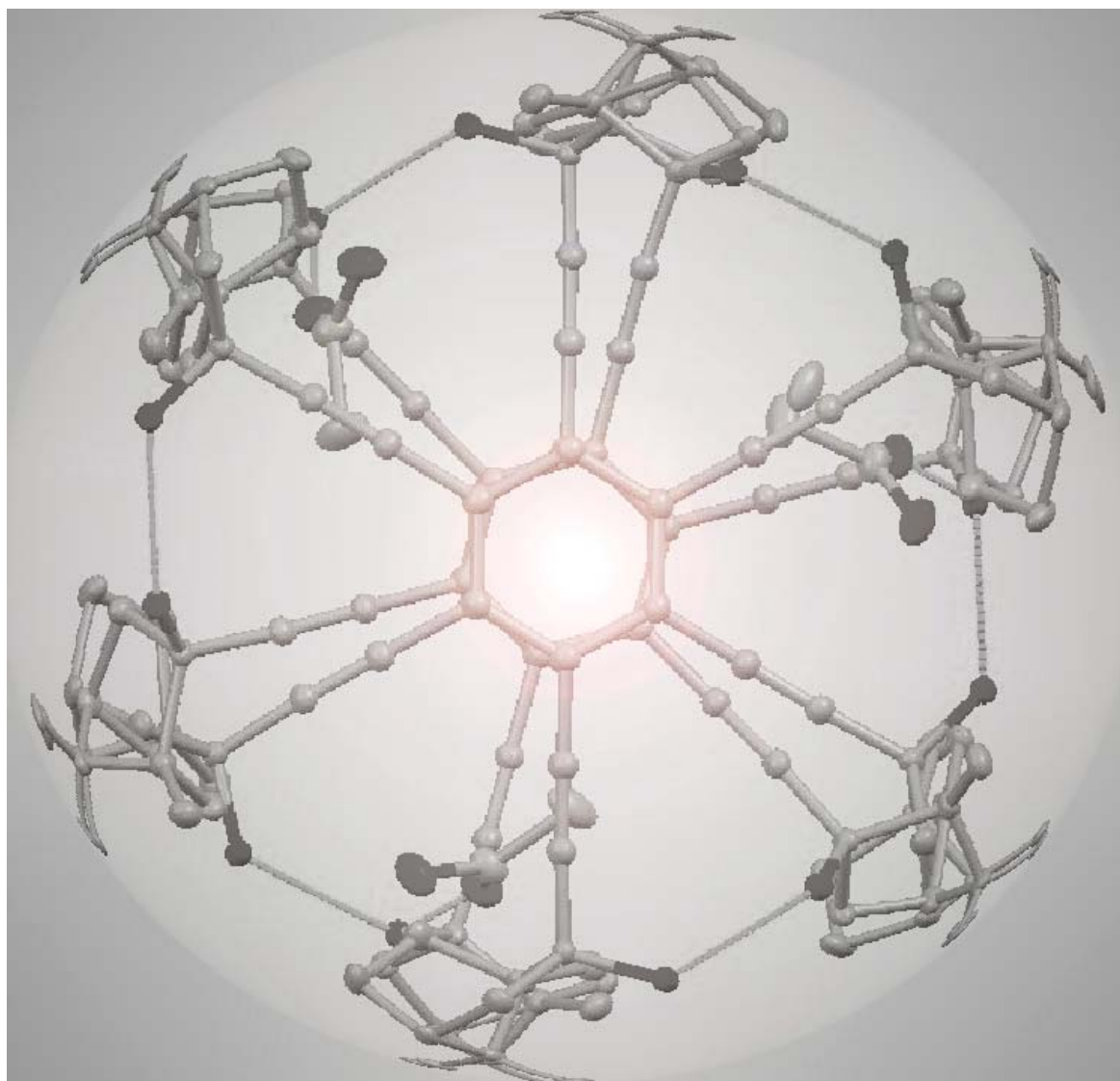
Tanítóimnak: Prof. *Kálmán Alajos* akadémikusnak, Prof. *John J. Stezowski*nak, kollégáimnak: Dr. *Párkányi Lászlónak*, *Kertész Csabának*, *Argay Gyulának*. Prof. *Ingeborg Csöregh*-et külön köszönet illeti kitüntető támogatásáért és barátságáért, néhai Prof. *Peder Kierkegaard*dal[†] együtt.

Köszönet illeti munkahelyem igazgatóit, Prof. *Holló János*, Prof. *Márta Ferenc* és Prof. *Pálinkás Gábor* akadémikusokat az intézeti munkafeltételek biztosításáért.

E kutatások nem valósulhattak volna meg mindazoknak a kiváló vegyészeknek a munkái nélkül, akik az együttműködés kiváltságával tiszteltek meg az elmúlt évek során. Köszönöm mindannyiuknak: Prof. *Edwin Weber*nek, Prof. *Fritz Vögtlen*nek, Prof. *Sohár Pálnak*, Prof. *Fogassy Elemér*nek, Dr. *Ács Mária*nak[†], Prof. *Huszthy Péter*nek, Prof. *Bitter István*nak, Dr. *Bihátsi Lászlónak*, Dr. *Bakó Péter*nek.

Hálás vagyok munkatársaim, Dr. *Bombicz Petra*, Dr. *Fábián László* és *Báthori Nikoletta* segítségéért, *Tóthné Csákvári György*nek a hétköznapiokban nyújtott támogatásért.

Természetesen, ezek a munkák nem születtek volna meg az *Országos Tudományos Kutatási Alap*, a *Deutsche Forschungs Gemeinschaft* és a *Svenska Institutet* anyagi támogatása nélkül, amiért mindig is hálával tartozom.



OKITUX-rózsa
(Az OKITUX „Big Mac” felülnézete, ld. 5.1.2 fejezet)

TARTALOMJEGYZÉK

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | BEVEZETÉS | 1 |
| 1.1 | Rendezettség és a molekulák kristálytérbeli elhelyezkedésének összefüggése | 3 |
| 1.2 | A molekulaszimmetria és a kristálytani szimmetriák elemzésének előzményei..... | 4 |
| 1.3 | A vizsgált szimmetriák csoportjai és fejezetekre bontásuk..... | 5 |
| 2. | CENTROSZIMMETRIKUS MOLEKULÁK..... | 10 |
| 2.1 | Ion a szimmetriacentrumban..... | 10 |
| 2.2 | Gyűrű szimmetriacentrum körül: a truxillsav két koordinato-klatrátja..... | 15 |
| 2.3 | Alternáló konformációjú kálix[8]arének szimmetriacentrum körül..... | 16 |
| 2.3.1 | <i>Benzimidazol-2-ont tartalmazó heterokálix[8]arén.....</i> | <i>16</i> |
| 2.3.2 | <i>A p-t-butilkálix[8]arén-piridin (1:8) asszociátum.....</i> | <i>20</i> |
| 2.4 | Következtetések a szimmetriacentrummal fémjelzett esetekből..... | 21 |
| 3. | TÜKÖRSÍK SZIMMETRIA MOLEKULÁKBAN | 22 |
| 3.1 | „Sikertelen” tükörsík szimmetria | 22 |
| 3.2 | A tükörszimmetria hiánya az akridon-koronaéterekben | 24 |
| 3.3 | A megvalósult C_m szimmetria ($Z'=1/2$) | 27 |
| 3.4 | Következtetések a molekuláris C_m szimmetria eseteiből | 29 |
| 4. | C_2-SZIMMETRIÁJÚ MOLEKULÁK..... | 30 |
| 4.1 | A kétfogású szimmetriatengely elmaradása..... | 30 |
| 4.2 | Spiro szén atomon átmenő C_2 tengely fennmaradása | 31 |
| 4.2.1 | <i>C_2 tengely a spirobifluoréndikarbonsav:DMF zárványban.....</i> | <i>31</i> |
| 4.2.2 | <i>C_2-szimmetria egy koronaéter spiro szén atomján.....</i> | <i>32</i> |
| 4.3 | Két atomon átmenő C_2 tengely kialakulása..... | 33 |
| 4.4 | C_2 -szimmetriájú csatornát körülvevő molekulák | 33 |
| 4.4.1 | <i>Egy királis koronaéter.....</i> | <i>33</i> |
| 4.4.2 | <i>C_2-szimmetria a heterokálix[8]arének makrociklusában</i> | <i>35</i> |
| 4.5 | Hexahelicének: kémiai kötés a C_2 tengelyen | 37 |
| 4.6 | Következtetések a C_2 -szimmetria eseteiből | 42 |
| 5. | C_3-SZIMMETRIÁJÚ MOLEKULÁK..... | 43 |
| 5.1 | Benzol vázú Piedfort-komplexek | 43 |
| 5.1.1 | <i>A trisz-(karboxifenil)-benzol : DMF 1:3 komplex.....</i> | <i>43</i> |
| 5.1.2 | <i>Az első királis Piedfort-kristályok.....</i> | <i>45</i> |
| 5.2 | C_3 -szimmetria makrociklusban | 55 |
| 5.3 | Következtetések a C_3 -szimmetria eseteiből | 58 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 6. | C_4- ÉS C_6-SZIMMETRIÁK KRISZTALLOGRÁFIAI MEGJELENÉSE | 59 |
| 6.1 | Négyfogású gazdamolekula 1:4 etanol zárványa | 59 |
| 6.2 | Hexaszubsztituált benzol és pentán-2-ol 1:2 zárványa | 60 |
| 6.3 | Következtetések hiányzó C_4 - és C_6 -szimmetriából | 60 |
| 7. | NEM-KRISZTALLOGRÁFIAI SZIMMETRIÁK | 62 |
| 7.1 | A 2,6-permetil- β -ciklodextrin : adamantanol dodekahidrátja | 62 |
| 7.2 | A borneol és fenchol csere hatása rezolválásban | 64 |
| 7.3 | Nem-krisztallográfiai szimmetriák megjelenéséből eredő következtetések.. | 66 |
| 8. | ÖSSZEFOGLALÁS..... | 67 |

| | |
|-----------------------------|----------|
| ÁBRÁK JEGYZÉKE | I |
|-----------------------------|----------|

| | |
|-----------------------------|-----------|
| SÉMÁK JEGYZÉKE | II |
|-----------------------------|-----------|

FÜGGELÉK

Ábrák jegyzéke

Centroszimmetrikus molekulák

| | | |
|----------|---|----|
| 1. ábra | QUBNIK szerkezeti modellje..... | 10 |
| 2. ábra | QUBNUW szerkezeti modellje | 10 |
| 3. ábra | QUBNOQ szerkezeti modellje | 11 |
| 4. ábra | Rövid C–H··· O távolságok a QUBNOQ szerkezetben | 11 |
| 5. ábra | QUBNOQ, QUBNIK s QUBNUW $\pi\cdots\pi$ gyűrű távolságai | 12 |
| 6. ábra | Zn···H–C távolságok eloszlása és szórásdiagramjai | 13 |
| 7. ábra | „NATO-csillag” dimetil-acetamid..... | 14 |
| 8. ábra | REQVUE szerkezete H-híd jelöléssel | 16 |
| 9. ábra | REQVUE kristályterének b^* nézete | 17 |
| 10. ábra | Rendezetlen acetone a heterokálix[6]-arénben | 17 |
| 11. ábra | LAYKUR szerkezete | 19 |

Tükörsík szimmetria molekulákban

| | | |
|-----------|---|----|
| 12. ábra | ECAPON rendezetlen szerkezeti modellje..... | 21 |
| 13. ábra | Illeszkedés az ECAPON kristályszerkezetben | 22 |
| 14. ábra | AMAQIO és az AMAQUA szerkezeti modellje..... | 24 |
| 15. ábra | AMAQOU rövid oldalkontaktusa | 25 |
| 16. ábra | AMARAH modellje | 26 |
| 17. ábra | Öt koronaéter illesztési képe | 26 |
| 18.a ábra | HURSUI molekulaserkezete..... | 26 |
| 18.b ábra | HURSUI és molekuláinak illeszkedése..... | 27 |
| 19. ábra | Nem kötő N···Cl távolság és szög poláris szórásdiagramja..... | 28 |

C_2 -szimmetriájú molekulák

| | | |
|----------|---|----|
| 20. ábra | BOBBAV kristályszerkezetének modellje | 29 |
| 21. ábra | BONBEL kristályszerkezet molekula-modellje | 30 |
| 22. ábra | SCROLI molekulamodellje | 31 |
| 23. ábra | BECYIR kristályszerkezete | 32 |
| 24. ábra | PYRCRW kristályszerkezete..... | 33 |
| 25. ábra | PYRCRW kristályszerkezete b irányból | 34 |
| 26. ábra | NIGRAW, a 9-tagú hetero-kálix | 35 |
| 27. ábra | UJOCOL és a hexahelicének atomszámozása..... | 37 |
| 28. ábra | Két kötés szórásdiagramja | 37 |
| 29. ábra | Π_3 szögek eloszlása 36 szerkezetben | 38 |
| 30. ábra | Π_3 szögek vs. $D1$ -, $D2$ - és $D3$ távolságok szórása..... | 39 |

C_3 -szimmetriájú molekulák

| | | |
|----------|--|----|
| 31. ábra | GEMBEF molekulamodellje | 41 |
| 32. ábra | GEMBEF Piedfort-párok közti vízmolekulája..... | 42 |
| 33. ábra | Csupasz Piedfort-pár szerkezete (OKITIL)..... | 45 |
| 34. ábra | OKITIL AEP molekulamodellje | 45 |
| 35. ábra | OKITUX illeszkedési modellje | 46 |
| 36. ábra | Illeszkedés az OKITIL-ben | 46 |

| | | |
|----------|--|----|
| 37. ábra | „Big Mac” az OKITIL-ben | 47 |
| 38. ábra | OKIVAX molekulamodelljének nézetei | 48 |
| 39. ábra | OKIVAX kristályrácsbéli illeszkedése | 49 |
| 40. ábra | OKIVEJ szupermolekula oldal- és felülnézete | 49 |
| 41. ábra | OKIVEJ gyűrűközpontjainak távolságai és szögei | 50 |
| 42. ábra | OKIVEJ H-hídjai és a [6]chochin topológiája | 51 |
| 43. ábra | XABDOU kristályszerkezet $P\bar{6}$ modellje..... | 52 |
| 44. ábra | XABDOU gazdamolekula idealizált modellje..... | 53 |
| 45. ábra | XABDOU kristálybéli illeszkedésének nézete | 53 |

C_4 - és C_6 -szimmetriák krisztallográfiai megjelenése

| | | |
|----------|--|----|
| 46. ábra | 1,2,4,5-tetra(etinil-borneol)-benzol : etanol zárványa | 55 |
| 47. ábra | Hexa(etinil-borneol)-benzol : pentán-2-ol zárványa..... | 56 |

Nem-krisztallográfiai szimmetriák

| | | |
|----------|---|----|
| 48. ábra | BEFJOL szerkezete | 57 |
| 49. ábra | Adamantanol rendezetlensége a BEFJOL-ban..... | 58 |
| 50. ábra | BEFJOL illeszkedési képe | 58 |
| 51. ábra | A gazdavegyületek koncepciója..... | 59 |
| 52. ábra | (1) (<i>S</i>) 1-metoxi-2-propanol illeszkedése..... | 60 |
| 53. ábra | (2) (<i>R,S</i>) 1-metoxi-2-propanol szerkezete | 60 |

Sémák jegyzéke

Centroszimmetrikus molekulák

| | | |
|---------|-------------------------------|---|
| 1. séma | Nonilkinaldin ligandumok..... | 9 |
|---------|-------------------------------|---|

Tükörsík szimmetria molekulákban

| | | |
|---------|----------------------------|----|
| 2. séma | Heterokálix[8]-arének..... | 15 |
| 3. séma | Akridon-koronaéterek | 23 |

C_3 -szimmetriájú molekulák

| | | |
|---------|---|----|
| 4. séma | Trietinilborneol-benzol és zárványai..... | 43 |
|---------|---|----|



1. BEVEZETÉS

Molekulák asszociációja szobahőmérséklet és atmoszférikus nyomás körül is gyakran vezet szabályos, ezt gyakran külső habitusukban is megmutató szilárd testek, kristályok létrejöttéhez. Jól ismert, a kristályosságnak nem feltétele a szabályos, szimmetrikus habitus. Mégis a kristályok a tökéletesség és a szimmetria szinonimáivá lettek nemcsak a közbeszédben, de a művészetben s a filozófiában is.

A *szimmetria* fogalma legalább egyidős az írásbeliséggel, s megjelenik az eszmetörténet korai nagyjainak írásaiban is^[1]. Használják egyik alapvető jellemzőként mind a klasszikus, mind pedig a modern természettudományok a természet egyes jelenségeinek leírására^[2]. A krisztallográfia kezdetei óta foglalkozik a szimmetria makroszkópikus, külső^[3], majd mikroszkópikus^[4] megjelenési formáival. *Andreas Speiser* utal a platoni dialektika és a krisztallográfia közti kapcsolatra, aminek alapja a szimmetria^[5]. Az utóbbi esztendőkből figyelemreméltók *Hargittai István* és *Magdolna* széles diszciplinákat átfogó munkái^[6], különös tekintettel azok kémiai és művészeti vonatkozásaira. A szimmetria kémiában és másutt megjelenő formáit írja le *Edgar Heilbronner* és *Jack Dunitz*^[7] is. A természetfilozófia sok művében játszanak szerepet a kristályok^[8], illetve a szimmetria^[9].

Az *aszimmetria* általában a természettudományok, a *kiralitás* pedig különösen a kémia területein fontos, sűrűn használt fogalmak. A XIX. sz. vége óta a fizika vagy matematika egyes területein éppúgy találkozunk velük, mint a szerves kémia vagy a kémiai krisztallográfia alapműveiben^[10]. Az aszimmetria legalább egy heurisztikus összehasonlítás erejéig való taglalásának másik indoka, hogy a *heteromolekuláris asszociáció*, a vendégmolekula szimmetriájától és az asszociátum sztöchiometriájától függően, aszimmetrikus molekula kapcsolatokat teremthet.

Ez a dolgozat olyan, általam meghatározott kristályszerkezeteket – elsősorban, de nem kizárólag heteromolekuláris asszociátumokét – ismertet,

^[1] *Platon, Összes Művek I-III*, Európa, Budapest, **1984**. A *συμμετρος* ógörög jelentése összemérhető, *arányos*.

^[2] H. Weyl, *Szimmetria*, Gondolat, Budapest, **1982**.

^[3] J. Kepler, *Strena seu de Nive Sexangula*, G. Tampach, Francofurti a.M., **1611**, ford.: C. Hardie, *The Six-cornered Snowflake*, Clarendon Press: Oxford, **1966**.

^[4] W. Friedrich, P. Knipping, M.v.Laue, *Sitzungsb. Mat.Phys.K. d. K.Bayer. Akad. d. Wiss.*, **1912**, 302-322.

^[5] A. Speiser, *Ein Parmendisekommentar. Studien zur platonischen Dialektik*, p. 33, K.F. Koehler, Leipzig, **1937**.

^[6] a) I. Hargittai, M. Hargittai, *Symmetry. A Unifying Concept*, Shelter Publ. Inc., Bolinas, California, **1994**; b) I. Hargittai, M. Hargittai, *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, Plenum, Press, New York, **1995**; c) I. Hargittai, M. Hargittai, *Szimmetriák a felfedezésben, Vince kiadó*, **2003**; d) M. Hargittai, I. Hargittai, *Képes szimmetria, Galenus, Budapest*, **2005**.

^[7] E. Heilbronner, J.D. Dunitz, *Reflections on Symmetry: in Chemistry ... and Elsewhere*, VHCA, Basel, **1993**.

^[8] J. Monod, *Chance and Necessity*, Collins, London, **1972**.

^[9] a) C. Liesenfeld, *Philosophische Weltbilder des 20. Jahrhunderts. Eine interdisziplinäre Studie zu M. Planck und W. Heisenberg*. Königshausen & Neumann, Würzburg, **1992**; b) W. Heisenberg, *Válogatott Tanulmányok*, Gondolat, Budapest, 1967; c) Marx Gy., *Kvantummechanika*, pp. 356-365, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1964**.

^[10] a) M. Petitjean, *Entropy*, **2003**, 5, 271; b) J. Rosen, *Symmetry in Science. An Introduction to the General Theory*, Springer, New York, **1995**.

amelyekben a szerkezetmeghatározások során föltárt szimmetriáknak, ill. azok hiányának valamilyen figyelemreméltó következménye volt. A zárványképződés, a szilárdfázisú heteromolekuláris asszociáció e sajátos formája, a modern kémia kezdetei óta ismert. Davy^[11] és Faraday^[12] fedezték föl a klórgáz vízben elnyelésekor képződő Cl₂·6H₂O kristályokban az első zárványvegyületet. Wöhler leírja a H₂S és a hidrokinon klatrátját^[13]. Úttörő karbamid szintézise nemcsak a szintetikus szerves kémia alapjait teremti meg, hanem egy ipari elválasztásokra használt zárványcsalád^[14] alapmolekuláját is. A klatrát^[15] illetve a zárványvegyület^[16] megnevezéseket a múlt század közepe óta rendszeresen használjuk.

A heteromolekuláris asszociátumok jelentőségével és gyakorlati alkalmazási lehetőségeikkel több monográfia^[17] és enciklopédia^[18] foglalkozik. Ezek részletezése nélkül utalok olyan gyógyszeripari vonatkozású példára, mint a szulfatiazol száznál több „szolvátja”^[19].

Legalább Pasteur kísérletei óta már ismert, hogy az aszimmetria egyes esetekben makroszkópikus – legalábbis a kristályok mikroszkóp alatt észlelhető – habitusán is látható. Sokszor azonban csak a kristályszerkezet végső modellje árulkodik egyes szimmetriákról, vagy éppen hiányukról. Klasszikus eset a szimmetriacentrum léte vagy hiánya, aminek elemzését a röntgendiffrakciós kép Friedel-törvény szerinti viselkedése nehezíti. A következő fejezetekben főként olyan asszociátumok vagy komplexek szerkezetét tekintem át, ahol az ún. „gazda” molekula – legalább formálisan – molekulaszimmetriát mutat. Mivel a kristályosodás a molekuláris asszociáció és a molekuláris fölismerés legősibb típusa, alkalmasint olyan kristályok szerkezetét is bemutatom, ahol homomolekuláris kristályok szerkezetében találtam érdekes vonásokat. Egy ~0,027 mm³ térfogatú kristályban az asszociáció során nagyjából 10¹⁵-10¹⁸ számú (azonos vagy különböző) molekula társul, a térben szigorúan rendezett módon. Azonos molekulák társulását is ugyanolyan, de gyakran kevésbé látványos hatások befolyásolják, mint a heteromolekuláris asszociátumokéit. Utóbbiak kristályaiban a vendégmolekula gazdamolekulához képest gyakran kisebb mérete és koncentrált funkciós csoportjai jobban azonosíthatóvá teszik a kristály fölépülésének, illetve az asszociáció létrejöttének módját.

A zárványok kristályszerkezetének vizsgálata a hetvenes évek vége óta különösen érdekelt. Részben azért, mert a vizsgálható anyagok gyakran csak kristályos állapotban léteznek, részben pedig az előbb elmondottak szerint jó, atomi

^[11] H. Davy, *Philos. Trans. Roy.Soc.*, **1811**, 101, 30.

^[12] M. Faraday, *Quart. J. Sci.*, **1823**, 15, 71.

^[13] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1849**, 69, 297.

^[14] W. Schlenk, jr., *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1145, *ibid*, 1179.

^[15] H.M. Powel, *J. Chem.Soc.*, **1948**, 61.

^[16] F. Cramer, *Angew. Chem.*, **1952**, 64, 437.

^[17] a) J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Eds., *Inclusion Compounds Vol.1-3*, London, Academic Press, **1984**; b) F. Vögtle *Supramolekulare Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1989**; c) E. Kőrös, *Molekulakomplexek*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1975**.

^[18] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F.Vögtle, Eds., *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol.1-11*, Pergamon, **1996**.

^[19] A.L. Bingham, S.A. Hughes, M.B. Hurtshouse, R.W. Lancaster, S. Tavener, T.L. Threlfall, *Chem.Comm.*, **2001**, 603.

fölbontású szerkezeti modelljei lehetnek nemcsak a molekuláris önszerveződés, de a molekuláris felismerés és kiválogatás jelenségeinek is. A szupramolekuláris kémia önálló diszciplínaként való megjelenése sok szállal kötődik a kristálykémiához. Az e területeken is dolgozó, sok kiváló vegyésszel való együttműködések során mindig is különösen érdekelték azok a célmolekulák, amelyek valamilyen – különösen forgási – szimmetriát mutattak.

1.1 Rendezettség és a molekulák kristálytérbeli elhelyezkedésének összefüggése

Egyszerű *reductio ad absurdum* gondolat kísérlettel belátható, hogy a rendezettség az ideális kristályok természetes tulajdonsága. A tökéletes gáz analógiájára a termikus egyensúlyban lévő tökéletes szilárd test elemeire igaz, hogy a rájuk ható erők eredője zérus ($\frac{1}{2}m \bar{u}^2=0$). Tegyük föl, hogy a testet alkotó atomok/molekulák nem szabályosan, hanem önkényesen helyezkedhetnek el. Mivel „i” atom környezete „j” atométól különböző, a rájuk ható erők sem lesznek egyformák. Annak föltétele, hogy minden atom nyugalomban legyen – az előbbieket szerint – az, hogy mindegyikükre a ható erők eredője zérus legyen ($\frac{1}{2}m \bar{u}^2=0$). Képzeljük el, hogy e véletlen elrendezésben valahol egy atomon ható erők eredője mégiscsak nulla, de eltérő környezetük miatt ekkor más atomokon lenne az eredő erő nullától különböző. Azaz, a véletlen elrendezés és az egyensúly egymást kölcsönösen kizárják. Egyensúly – amikor bármelyik alkotóelemre ható erő eredője nulla – csak akkor lesz, ha az elrendezés minden alkotó atom körül azonos. Tehát az egyensúlyban lévő szilárd, kristályos anyag szerkezetének szigorúan ismétlődőnek, periodikusnak kell lennie[▲]. Pontosan ez az egyik tulajdonság, ami a röntgensugarak szóródását magyarázza. Ez teszi lehetővé a szórt sugárzás, a rácspontok transzformjának diszkrét helyeken való mérését, s abból a sugárzást szóró anyag szerkezetének meghatározását.

Tudjuk persze, hogy a valóságban a reális kristályok – különböző hibák miatt, például szennyezés, felületi hatások, s így tovább – az ideálistól különböző mértékben eltérnek. Ezért is érdekesek azok az esetek, amikor egy szimmetrikus molekula asszociátum képződése miatt válik aszimmetrikussá, de kristályszerkezete mégis szimmetrikusnak megjelenő, átlag elektronsűrűség „rendezetlen” képét mutatja.

Kedvezőtlennek tűnhet, mégis előfordul, hogy több királis centrumot tartalmazó molekula molekuláris forgási szimmetriáját hasznosítva kristályosodik. A molekula pontcsoport szimmetriája és a krisztallográfiai szimmetria egybeesése a molekuláris fölismerés és a vendégmolekulák rácsszimmetria követése szempontjaiból is érdekes.

Régóta foglalkoztat az is, hogy mekkora különbségeket kell várnunk egyes geometriai jellemzők értékei közt, amelyek pl. az aszimmetria krisztallográfiai megjelenését kísérik. Mekkora távolság-különbségek keletkeznek egy spontán rezolválódott kristályszerkezetben, annak centroszimmetrikus analógiájával összehasonlítva? Ilyen kérdésekre adott válaszok vethetnek fényt olyan

[▲] Az üveg létezése nem mond ellent a gondolatmenetnek: az ókori üvegedények homályosodása lassú átkristályosodásuk miatt ismert jelenség, amíg pl. a kvarc kristályai évmilliók óta őrzik tisztaságukat.

problémákra, mint pl. az *eltűnő polimorfia* jelenségei közül egy klasszikus példánk esete^[20].

A kristályosodás folyamatának eredményeként létrejött makroszkópikus méretű szilárd test szerkezetének földerítése magyarázatot adhat a folyamatot irányító hatások természetére és azok irányítására is („crystal engineering”)^[21]. A kristályosítási folyamat, a molekuláris asszociáció a természet logikáját követi^[8], hasonlóan a biológiai rendszerek egyes alkotóelemeihez. Ezt fölismerve, a 80-as évek közepén arra következtettem^[22], hogy a kis molekulák asszociátumaiból fölépülő kristályok jó – a szokásosnál nagyobb fölbontású – szerkezeti modelljei lehetnek a sokkal nagyobb molekulatömegű fehérjék bizonyos motívumainak^[23]. Ez nem annyira meglepő, ha átgondoljuk, hogy a fehérjék elsődlegesnél magasabb rendű szerkezetének kialakulásáért is ugyanazok a hatások „felelősek”, mint amelyek a molekuláris kristályok kialakulását irányítják: hidrogén-hidak, π - π kölcsönhatások és azok a gyenge erők, amelyeket összefoglalóan *van der Waals* erőkként szokás említeni.

1.2 A molekulaszimmetria és a kristálytani szimmetriák elemzésének előzményei

A molekula alak, és a lehetséges ill. a legkedvezőbb kristálytani szimmetriák közti első, a mai napig hasznos elemzését *Kitajgorodszkij* adta. Ezek közt a legsikeresebb az ún. *szoros illeszkedés* elve^[24], amely a geometriai formák illeszkedésén („bump-to-hollow”) túl a tulajdonságbeli komplementaritással is operál^[25]. Egyszerű atom-atom potenciálok bevezetésével *Kitajgorodszkij* másokkal együtt megteremtette a kristályok morfológiai és energetikai elemzésének alapjait^[26]. A kristálytervezés elnevezés és első példái is – a természet „technológiáját” nem említve – már több évtizedes múltra tekinthetnek vissza^[27].

Egy közelmúltbéli cikk^[28] a $Z'=4$ esetek vizsgálatából arra a következtetésre jut, hogy az ilyen típusú szerkezetekben domináns az aszimmetrikus egység méretének minimalizálása. A nagy Z'^* megjelenését kedvezőtlennek tartja, mivel a kristály állapota az üveghez válik hasonlónak. A cikk további – vitatható – következtetése, hogy a “ko-kristály” képződés ritka, hacsak azokban nem enantiomerek, vagy erős donor-acceptor ($D\cdots A$) kölcsönhatások léteznek.

^[20] M.Czugler, A.Kálmán, J.Kovács, I.Pintér, *Acta Cryst.*, **1981**, B37, 172.

^[21] A habitus-módosítás szép példái: L. Adaddi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, J. van Mil, L. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 466.

^[8] J. Monod, *Chance and Necessity*, Collins, London, **1972**.

^[22] M. Czugler, In: *Molecular Structure: Chemical Reactivity and Biological Activity*, J.J. Stezowski, J.-L. Huang, M.-C. Shao, Eds., IUCr, Oxford Univ.Press, **1988**, pp. 396.

^[23] M. Czugler, *J. Mol. Recog.*, **1993**, 6, 187.

^[24] a) A.I. Kitaigorodski, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, **1961**; b) A.I. Kitaigorodski, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, **1973**.

^[25] Figyelemkeltő hasonlóság a nevezetes “zár-kulcs” analógiához: E. Fischer, *Ber.Dtsch.Ges.Chem.*, 1894, **27**, 2985.

^[26] A.I. Kitaigorodski, N.A. Ahmed, *Acta Cryst.*, **1972**, A28, 207.

^[27] G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2014.

^[28] H.-J. Lehmler, L.W. Robertson, S. Parkin, C.P. Brock, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 140.

* A kristallográfia Z' paramétere az elemi cella aszimmetrikus egységében található kémiai egységek számát adja meg. Az egység vagy egy molekula, vagy többféle molekula asszociátuma, komplexe.

Egy másik összefoglaló munka^[29] arra hívja föl a figyelmet, hogy többféle Z' – és akár Z'' – definíció létezhet. A Z'' jelölést olyan esetekben használná, ahol többféle molekula alkotja az aszimmetrikus egységet (pl. molekuláris asszociátumok). Foglalkozik a $Z' > 1$ esetekkel, és megállapítja, hogy az erős kölcsönhatások a molekulák “bőréről” származnak. Kiemeli a “kellemetlen”, nehezen illeszthető alak fontosságát is. A kokrisztallizációt – lévén elsősorban méret-illesztési probléma, – a szoros illeszkedés, és az erősen kölcsönható funkciók csoportok “frusztrációja” befolyásolja. E következtetések lényegében a szoros illeszkedést írják körül, és megegyeznek az általunk korábban leírtakkal^[30].

A számítási kapacitás és a szerves kristályszerkezeteket gyűjtő Cambridge Krisztallográfiai Adatbank (továbbiakban: CSD) fejlődése lehetővé tették egy, az elmúlt évekig hiányzó lépés megtételét. *Sam Motherwell* és munkatársai megvizsgálták a CSD adatbázisát $Z'=1$ értékű, homomolekuláris kristályszerkezetekre^[31]. Következtéseiket abban foglalták össze, hogy *Kitajgorodszkij* szoros illeszkedési modellje még mindig kiválóan írja le a molekulák kristálytérbeli illeszkedését. Azok a „jó” szimmetria operátorok, amelyek a „D–M” (Dudor–Mélyedés) illeszkedést elősegítik, a következők: a szimmetriacentrum ($\bar{1}$), csavartengelyek (2_1 , 3_1 , stb.) és csúszósíkok. „Rossz” szimmetria-műveletek pedig azok, amelyek a „hasonló a hasonlóhoz” („D–D”-hez, „M–M”-hez) illeszkedést hoznak létre: a tükörsík (m) és a forgástengelyek. A „CSDSymmetry” relációs adatbázis elemzésével arra következtettek, hogy

- (i) inverziós centrummal bíró molekulák gyakran tartózkodnak – miként azt *Kitajgorodszkij* leírta a szoros illeszkedéshez jó föltételeket adó – a négy leggyakoribb tércsoport ($P\bar{1}$, $P2_1/c$, $Pbca$ és $C2/c$) valamelyikének inverziós centrumában;
- (ii) kétfogású szimmetriatengelyű molekulák (pl. C_2 és D_2) leggyakrabban a $C2/c$ tércsoport kétfogású tengelyén ülnek. Következtetésük, hogy a helyfoglalás a kétfogású tengelyen jól megfelel a szoros illeszkedés követelményeinek;
- (iii) a tükörsíkjukat megtartó molekulák legvalószínűbb tércsoportja a $Pnma$, és kisebb mértékben a $P2_1/m$. Mégis, a legtöbb elvileg tükörsíkú molekula a $P2_1/c$ tércsoport általános pozíciójában van. Úgy tűnik, hogy a $Pnma$ tércsoportban a tükörsík elfoglalásával létrejövő egymásra halmozott rétegek kevésbé szorosan illeszkednek, mint ami a $P2_1/c$ tércsoportban elérhető.

1.3 A vizsgált szimmetriák csoportjai és fejezetekre bontásuk

A molekulák és kristálytani szimmetriák egybeesésének föltételeit a lehetséges szimmetria műveletek néhány kiválasztott típusára, térbeli kiterjedésük szerint sorba véve mutatom be. Térbeli kiterjedésen azt a tipikus *van der Waals* sugáron belüli tiltott („D–D” vagy „M–M”) teret értjük, amit az illető szimmetria-

^[29] J. Steed, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5, 169.

^[30] E. Weber, M. Czugler, Functional group assisted clathrate formation: scissor-like and roof shaped host molecules. In: *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates II, Top. Curr. Chem.*, 149, Springer, Berlin, **1988**.

^[31] E. Pidcock, W.D.S. Motherwell, *Acta Cryst.*, **2003**, B59, 634.

operátor hoz létre, tércsoportbeli helyzetének megfelelően. Példának véve a szimmetriacentrumot, a szerves vegyületek felületén lévő hidrogén, oxigén vagy szén atomok *van der Waals* sugaraiból a szimmetriacentrum relatív koordinátájához képest nagyjából 1,1–1,5–1,7 Å sugarú gömb vagy gömbcikk az a térrész, amelyen belül kémiai kötésben *nem* lévő molekularész előfordulása tiltott, vagy az azonos atomok közti taszítóerők miatt igen kedvezőtlen. Ilyen teret „büntetlenül” csak szimmetriacentrummal rendelkező ion vagy molekula hasznosíthat. Ugyanígy írhatjuk le tükörsík vagy forgástengely elfoglalásának föltételeit is. Mivel a „valódi” (azaz egybeeső molekuláris és kristallográfiai) tükörsík és a forgástengely az egész makroszkópikus kristályon átmenő, viszonylag nagy (2,5–3,5 Å vastag) tiltott teret jelentene (hasáb ill. henger alakjában), várható, hogy ezeknek a szimmetriáknak a tiszta megjelenése ritka. Ennek megfelelően a $P2$, $P3$, $P4$, $P6$ vagy Pm tércsoportok ritkán jelennek meg[♥], főként akkor, ha a kristályt alkotó molekulák a megfelelő szimmetriát szerkezetükbe építve tartalmazzák^[31]. Szigorúan rendezett periódikus háromdimenziós kristályt csak akkor kapunk, ha egy adott molekula pontszimmetriája megfelel az adott tércsoport speciális helye (az illető *Wyckoff*-pozíció) által megkövetelt szimmetriának.

E dolgozatban korlátoztam az általam meghatározott molekula- és kristálytani szimmetriák bemutatását. Praktikus okokon túl egyrészt azért, mert a levonható tanulságokat egy szűkített minta is mutatja, másrészt egyes szimmetriák lehetőségével (mint pl. a négyfogású tengely) találkoztam ugyan munkám során, mégis ezek ritkán fordultak elő. Ugyanígy nem foglalkozom az összes általam meghatározott, itt tárgyalt, valamely csoportba tartozó szimmetrikus molekulaszervezettel sem.

A következő molekula- és kristálytani szimmetriák egybeesését, illetve a várt egybeesés elmaradásának vizsgálatát mutatom be részletesebben:

- * szimmetriacentrum (C_i ill. $\bar{1}$),
- * tükörsík (C_m ill. m),
- * kétfogású forgástengely (C_2 ill. 2),
- * háromfogású forgástengely (C_3 ill. 3).

A kristályszerkezetek meghatározása természetesen *a posteriori* információt ad, így csak bizonyos fenntartásokkal alkalmas a kristályosodást megelőző állapotok megértésére, modellezésére. Ugyanakkor a kristályszerkezetek jelzik az entalpia-entrópia viszonyokat a makroszkópikus kristályban. Ezekben a termodinamikai tulajdonságokon mindig a klasszikus termodinamika szerinti jellemzőket értjük. A stabilis kristály ΔG_{min} állapotban van. Mivel a röntgenszórás időben és térben nagyszámú molekula átlagát „látja”, a kristálymodellben megjelenő rendezettség- ill. rendezetlenségi viszonyok az entrópia szerepéről árulkodnak. Továbbiakban asszociátumon *kristályos heteromolekuláris asszociátumot* értek, *szerkezet*en pedig a *kristályszerkezet modelljét*. Utóbbi nem föltétlen azonos az aszimmetrikus egység tartalmával, gyakran pedig a szokásos kémiai értelemben vett molekula definícióval sem. Így egy asszociátum sztöchiometriája különbözhet, pl. a „szokásos” 1:1 arány mögött –

[♥] E tércsoportoknak a CSD-beli előfordulása sorrendben: **0,02**, **0,03**, **0,005**, **0,004** és **0,003** % (2005. május V5.26, 347763 szerkezetre vonatkoztatva), v.ö. a $P2_1/c$ tércsoport **34,88%**-os előfordulásával!

szupramolekuláris értelemben – különböző alkotóelemek 2:2 aránya is állhat. Ugyancsak érvényesnek tekintjük a kristálynövekedés/képződés klasszikus termodinamikai feltételeit is: kristályok túltelített oldatból, kristálygócból kiindulva, fokozatosan növekszenek, olyan helyzetű molekulák beépülésével, hogy a rendszer szabadenergiája minimum maradjon. A folyamat kezdeti állapota tökéletes gázhoz hasonló, s a növekedés során a molekulák a végső rácshoz hasonló, de azzal nem feltétlen azonos metrikájú elemi cellát alkotnak. Így a végül létrejövő kristályrác elemi cellája a gócnak csak szűkített modellje. Az illeszkedés szemléletes példáit mutatom be speciális, szimmetrikus molekulák esetére. Többnyire olyan publikált kristályszerkezetek következnek, ahol azok valamilyen érdekessége mellett tanulmányozható, hogy a molekulák szimmetriája milyen körülmények közt érvényesül kristályokban, különösen asszociátumaikban. A bemutatott szerkezetek jelentős részben kisebb-nagyobb gyűrűszerű gazdamolekulákat tartalmaznak – tehát kovalens kötéseik topológiája szerint zárt alakzatok. A molekuláris asszociátumok példái

- * bemutatják a kölcsönhatások és a térbeli megfeleltetés egyezését,
- * lehetővé teszik új vagy szokatlan asszociációs formák és hatások leírását,
- * megvilágítják a geometriai körülmények leírásával méretezési problémák megoldását,
- * feltárják a sztöchiometria, a rendezettség és a rendezetlenség közti összefüggéseket,
- * a szerves vegyületek adatbankjának (CSD) fölhasználásával elősegítik a molekuláris paraméterek, ill. az asszociáció jelenségével összefüggő problémák tanulmányozását,
- * leírják a $Z' < 1$ eseteket is.

Ezen célok elérése érdekében a dolgozat a fentebb kiválasztott szimmetria elemek szerint négy fejezetben tárgyalja a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok eredményeit. Két további rövid fejezet a *hiányzó* forgási szimmetriájú molekulák (C_4 és C_6), illetve a *nem*-krisztallográfiai szimmetriák megjelenésének egy-egy érdekes példáját ismerteti.

A modern „kismolekulás” krisztallográfia fontos eszköze az *Olga Kennard* (né *Weiss Olga*) által alapított cambridge-i adatbank (CSD). A CSD szerkezetek elemzésére való fölhasználásában végzett újabb munkáimat is bemutatom. Hét közleményben* első- vagy társszerzőként igyekeztem a CSD fölhasználásával választ találni a molekuláris sajátosságoktól az intramolekuláris kölcsönhatások elemzéséig terjedő kérdésekre.

A publikált és a CSD-ben megtalálható vegyületek azonosítására az adatbankban használt, a CSD terminológia szerinti „nevet” (REFCODE) alkalmazom. Az általam megoldott és közölt* összes kristályszerkezet leírását (a jelen dolgozatban fel nem használtakat is) a dolgozat CD-melléklete tartalmazza, kereshető „mini-adatbank”, grafikus bibliográfiai és „CIF” formákban. A következő

* Ez a 7 cikk a CSD saját publikációs adatbázisának (“CSDPUBL”) hozzávetőleg 0,5 %-a.

* A szerzők minősége és sorrendje kérdéseiben segítség a világ krisztallográfusainak jegyzéke:
<http://www.iucr.org/iucr-top/wdc/index.html>

néhány oldal e munkákból válogat[^]. A kristályszerkezetek részletes leírását (kísérleti körülmények, krisztallográfiai adatok, részletes geometriai elemzések, stb.) általában a hivatkozott dolgozatok tartalmazzák. Mondandóm megvilágítására ezekből csak helyenként idézek. A szövegbeli előfordulásuk sorrendjében a *Függelék* tartalmazza az itt kivonatossan, és különösen csak a szimmetria szempontjából tárgyalt eredeti közleményeket is.



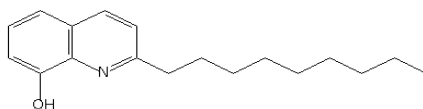
[^] A dolgozat CD mellélete megfelelő beállításokkal a CSD programjaival is kezelhető.

2. CENTROSZIMMETRIKUS MOLEKULÁK

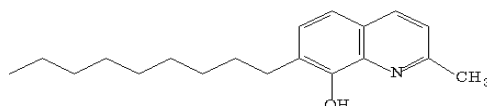
A pontszerű, atomon lévő szimmetriacentrum eseteitől haladunk a nagyobb térigényű szerkezetek jellegzetes példái felé.

2.1 Ion a szimmetriacentrumban

A *Renata Neumann* által szintetizált kinolin/kinaldin-alapú komplexek környezetszennyező ipari hulladékok nehézfém ionjai, köztük a Cd^{2+} -ionjainak szelektív extrakciójára készültek.



LH1



LH2

1. séma. A nonilkinaldin ligandumok.

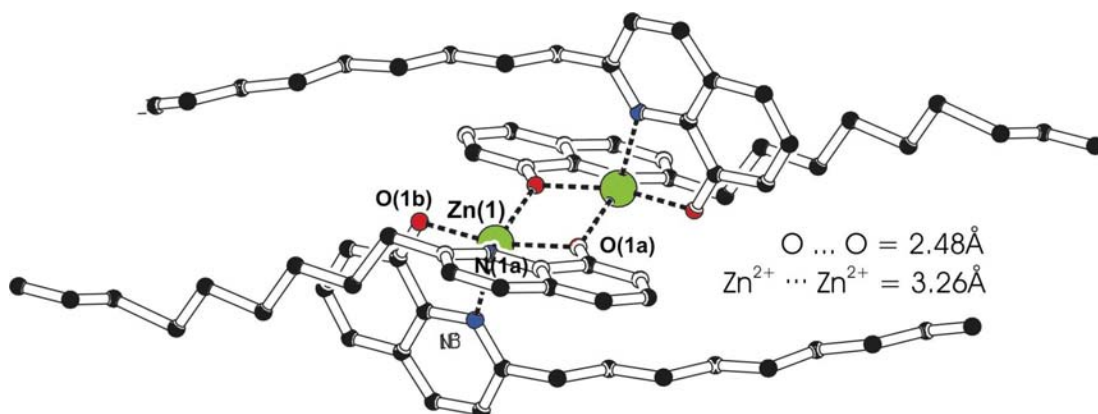
A két hasonló ligandum (1. séma) Zn^{2+} - és Cd^{2+} -ionokkal való viselkedését, komplexálási tulajdonságaikat magyarázandó, a viszonylag rosszul kristályosuló komplexek közül három kristályuk szerkezetét határoztam meg (2.1. táblázat)^[32].

2.1. táblázat. A három komplex egyes kristálytani jellemzőinek összefoglalása.

| REFCODE | QUBNIK | QUBNOQ | QUBNUW |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Képlet | $\text{C}_{72}\text{N}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}_2$ | $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$ | $\text{C}_{76}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cd}_2$ |
| Kristályrendszer | monoklin | triklin | triklin |
| Tércsoport | $P2_1/c$ (No. 14) | $P\bar{1}$ (No. 2) | $P\bar{1}$ (No. 2) |
| Z | 2 | 1 | 1 |
| Z' | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| a (Å) | 19,346(1) | 8,146(3) | 10,037(2) |
| b (Å) | 19,048(2) | 12,516(4) | 10,044(1) |
| c (Å) | 9,446(1) | 18,394(5) | 18,078(3) |
| α (°) | 90 | 109,82(2) | 97,37(2) |
| β (°) | 101,44(1) | 96,36(2) | 90,97(2) |
| γ (°) | 90 | 92,88(2) | 97,21(2) |
| V (Å ³) | 3411,7(5) | 1746(1) | 1792,1(5) |
| D_c (Mg/m ³) | 1,180 | 1,207 | 1,262 |
| Független reflexió | 6479 | 7143 | 7204 |
| Adat/kényszer/paraméter | 6479 / 0 / 372 | 6472 / 8 / 388 | 7184 / 0 / 389 |
| Végső R_1/wR_2 , $I > 2\sigma(I)$ | 0,0822 / 0,2149 | 0,0704 / 0,1995 | 0,0397 / 0,1124 |

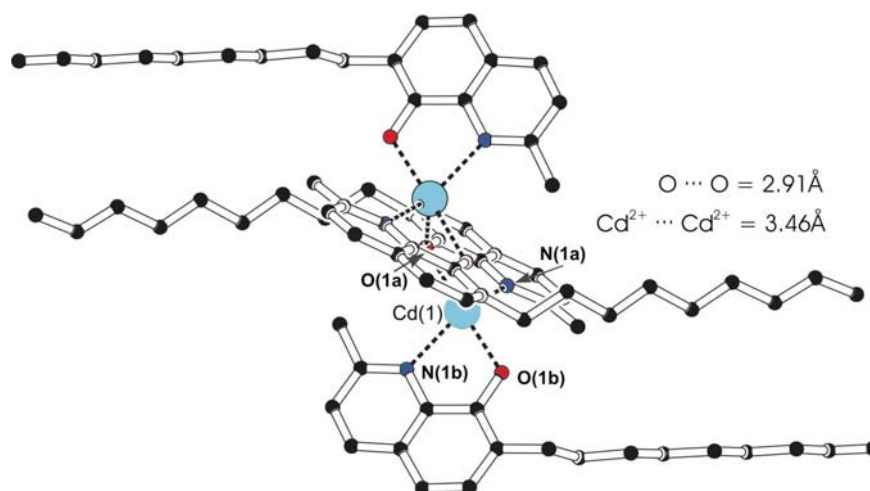
^[32] M. Czugler, R. Neumann, E. Weber, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 313, 100.

A két ligandum a nonil szubsztituens helyében különbözik, továbbá az LH2 ligandum 2-es helyen metil csoportot is hordoz. A *2-nonilkinaldin* (LH1) ligandum Zn^{2+} -komplexét M_2L_4 típusú centroszimmetrikus szerkezetként kaptuk meg (QUBNIK), míg Cd^{2+} -ionnal a *2-metil-7-nonilkinaldin* (LH2) ligandum (QUBNUW) bizonyult M_2L_4 összetételűnek (1. és 2. ábra). Utóbbi ligandum Zn^{2+} -ionnal azonban ugyancsak $Z'=1/2$ mellett ML_2 összetételű komplexet képezett (QUBNOQ) (3. ábra). Bár a komplexek alifás láncában megjelent jellegzetes rendezetlenség^[33] a modellek minőségét rontja, mégis e szerkezetek néhány érdekes különbséget mutattak.



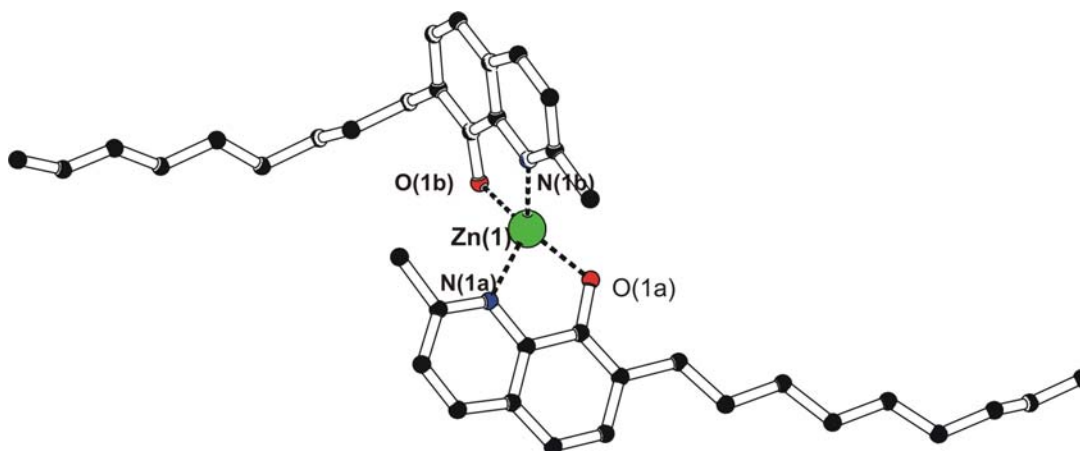
1. ábra. A QUBNIK szerkezeti modellje (H-atomok mellőzve).

Az M_2L_4 típusú cink komplex a monoklin $P2_1/c$ tércsoportban, míg a kadmium só a triklin $P\bar{1}$ tércsoportban kristályosodott. E két tércsoport a leggyakoribb a klasszikus szoros illeszkedésű tércsoportok között. A sztöchiometria szerinti M_2L_4 összetétel mindkét esetben az ML_2 egységet koordináló központi fémion, az egyik ligandum oxigén atom és a négyes koordinációs gyűrűk közepét elfoglaló szimmetriacentrum segítségével jön létre. Ezek a négyes M_2O_2 gyűrűk nemcsak összekötik a két fémion koordinációs szféráját, hanem mutatják a szimmetria-középpontos gyűrűben szembenálló atomok, ionok közti távolságokat is.



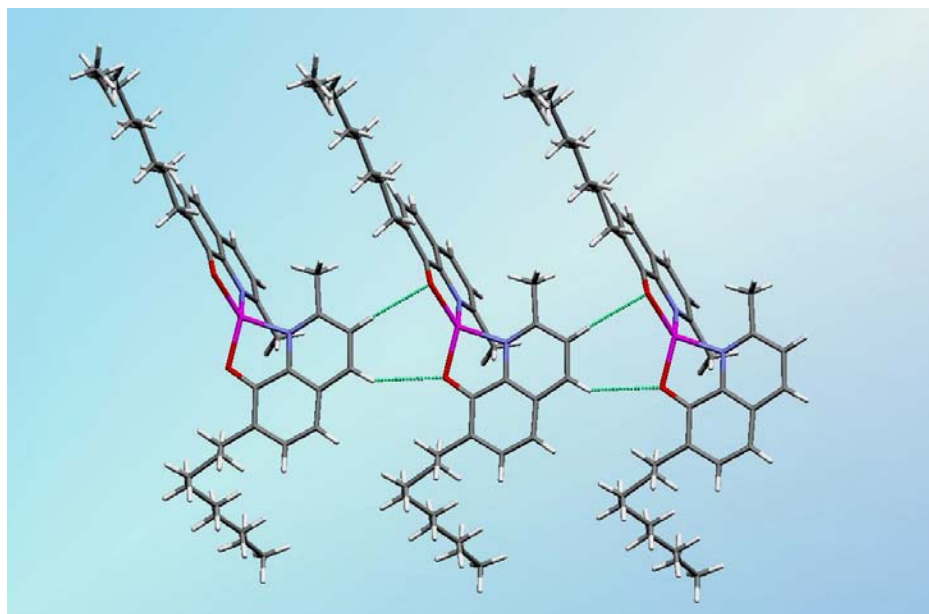
^[33] v.ö. a BOBBAV szerkezetének leírásával: M. Czugler, E. Weber, A. Kálmán, B. Stensland, L. Párkányi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 641.; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1373.

2. ábra. A QUBNUW szerkezeti modellje (H-atomok mellőzve).



3. ábra. A QUBNOQ szerkezeti modellje (H-atomok mellőzve).

A QUBNOQ sztöchiometriai eltérésének egyik lehetséges oka a kristály a tengelyének irányában föllépő C–H \cdots O kölcsönhatás (2,55 Å és 2,67 Å) szervező ereje(4. ábra), amit a kinaldin gyűrűk aromás $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatása tovább erősít.

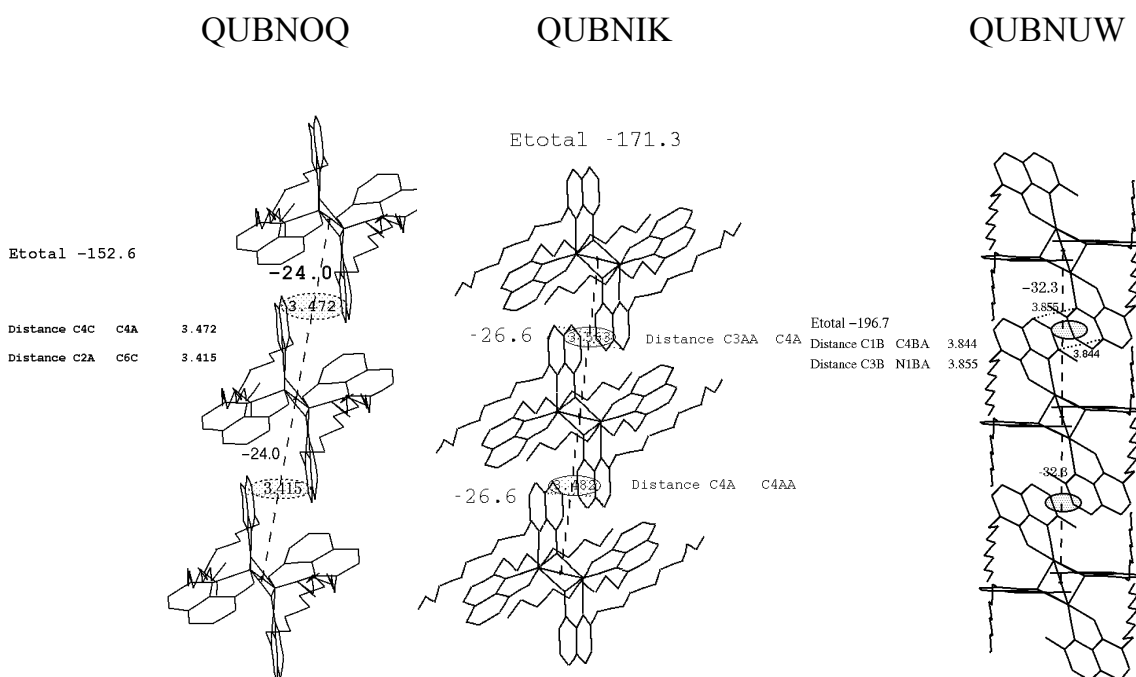


4. ábra. Rövid (2,55 Å és 2,67 Å) intermolekuláris C–H \cdots O távolságok a QUBNOQ kristályszerkezetben.

A szerkezetekben az aromás gyűrűk közti távolság értékeit és a molekulák közti illeszkedési energiákat^[34] az 5. ábra mutatja. Jól ismert, hogy az aromás síkok közti távolság nagysága jellemző: megfelelő helyzetben a közöttük föllépő vonzó $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatással arányos. Látjuk, hogy a QUBNOQ esetében igen rövid 3,4 Å

^[34] a) W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **1999**, *B55*, 1044.; b) A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4831.

körül atom···atom távolságok 3,5 Å (QUBNIK), majd 3,8 Å (QUBNUW) értékre nőnek, jelezve az ML_2 -ről M_2L_4 -re változó sztöchiometriát, illetve a megváltozott fémiont. Úgy tűnik, a ligandumok extrakciós viselkedése összhangban van a fém-ligandum arányukkal, továbbá az aromás $\pi \cdots \pi$ kölcsönhatások erősségével. A kísérletek szerint a QUBNOQ és QUBNUW liganduma azonos (LH2), de két nagyságrenddel erősebben köt meg Zn^{2+} -, mint Cd^{2+} -ionokat. A QUBNIK-ban a „bázispárok” távolsága a másik két eset aromás gyűrűinek távolsága között van: az LH1 ligandum egyforma erősen köt mind Zn^{2+} -, mind pedig Cd^{2+} -ionokat, de ezeknél egy nagyságrenddel gyengébben köti meg a konkurens Ni^{2+} és Hg^{2+} nehézfémek ionjait.



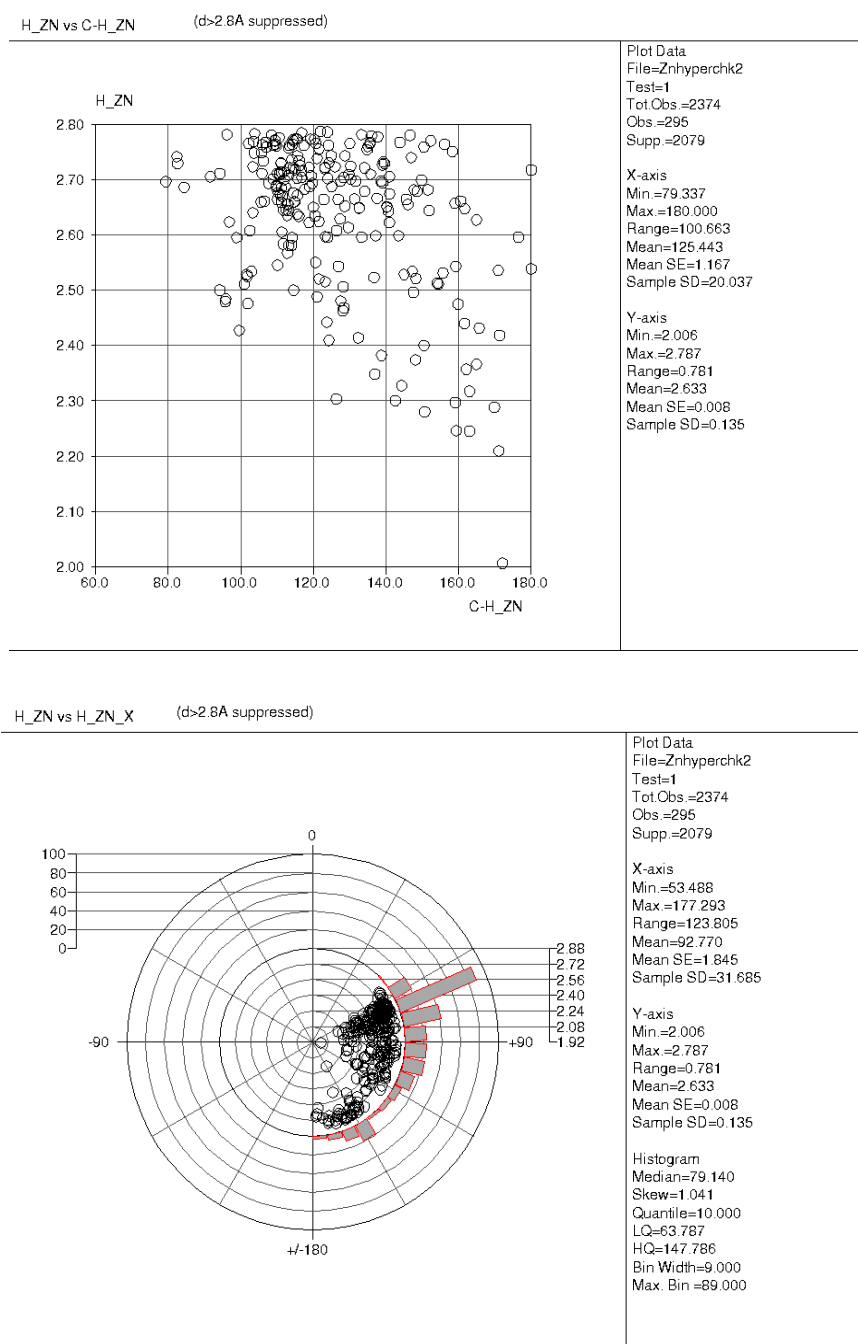
5. ábra. A QUBNOQ, QUBNIK s QUBNUW $\pi \cdots \pi$ gyűrű távolságai és becsült illeszkedési összes- (E_{total}) és molekulapárok kölcsönhatási energiái (kJ/mol)^[34] a három komplex szerkezetében, utóbbiakat a molekulák centrumait összekötő szaggatott vonalak, jellegzetes helyeken mért távolságokat árnyékolt területek jelzik.

Végül, érdekesek e szerkezetekben a fématomoknak hidrogén atomoktól való távolságai. Az elemzés néhány feltűnően rövid $M \cdots H$ távolságra hívta föl a figyelmet. Rövid, nem kötő fém···hidrogén távolságok megjelenését üres d -pályákkal rendelkező fémionok komplexeiben korábban leírták, és *agosztikus* kölcsönhatásnak nevezték^[35].

Ez azonban Zn^{2+} és Cd^{2+} esetében nem lehetséges, így ezek a szokatlan rövid távolságok arra indítottak, hogy adatbanki kutatással ellenőrizzem ezt a váratlan fejleményt. A rövid $Zn^{2+} \cdots H$ és $Cd^{2+} \cdots H$ távolságok geometriája duális eloszlás képét mutatja mind az agosztikus kölcsönhatásra (három centrum, két elektron), mind pedig a H-híd (három centrum, négy elektron) geometriákra jellemző értékekkel (6. ábra, a Zn^{2+} -ionokra kapott eloszlást mutatja). Az előbbiekre a *van*

^[35] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, 1.

der Waals sugarak összegénél kicsit hosszabb és kevésbé lineáris, míg az utóbbira a megfelelő sugarak összegénél rövidebb és lineáris felé közelítő geometria a jellemző. A statisztika arra mutat, hogy a Zn^{2+} -ionok kissé rövidebb C–H...fém távolságokat létesítenek, mint a Cd^{2+} . Úgy tűnik, hogy a rövid távolságok annak ellenére előfordulnak a fém ionokat, különösen Zn^{2+} -iont tartalmazó szerkezetekben, hogy azok kialakulása nem várható.

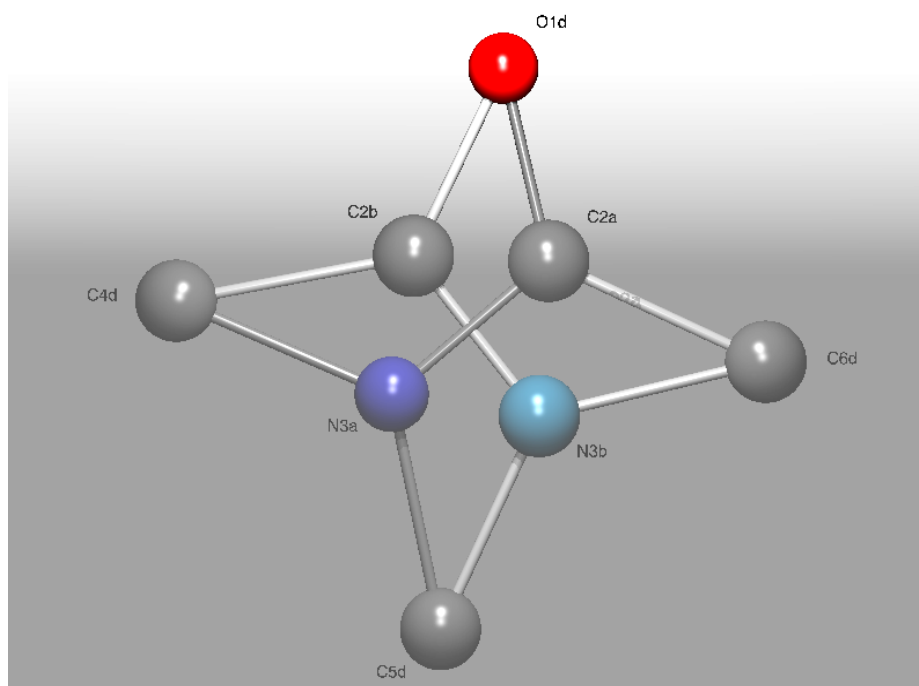


6. ábra. A Zn...H–C távolságok eloszlása: a C–H...Zn távolságok és a C–H...Zn szögek szórásdiagramja; a H...Zn–X szög és a H...Zn távolság poláris szórásdiagramja (X jellemzően O vagy N atomokat jelent, de a periódusos rendszer 5A, 6A vagy 7A oszlopának bármely elem lehet). A szórásdiagram a CSD-ből előre kiválogatott mini-adatbázisból származik. Ebben Zn–X töredéket tartalmazó, hibamentes, rendezett, $R < 10\%$ és koordinátákkal rendelkező adatok vannak. Kereséshez olyan C–H részt használtam, ami $1,8 \text{ \AA} < d < 3,3 \text{ \AA}$ H...Zn távolságra van a Zn–X töredékhez („symmetry

check off” feltétellel), az ábra ezekből számított képet mutatja, egy második távolság-küszöb (2,8 Å) alkalmazása után.

2.2 Gyűrű szimmetriacentrum körül: a truxillsav két koordinato-klatrátja

A JOBXON és JOBXUT^[36] ($P2_1/c$ tércsoport, $Z'=1/2$) kristályszerkezetei a szimmetriacentrum körüli elrendeződés *minimális* gyűrűméretét mutatja. A négytagú gyűrű szembenálló atomjai közti C...C távolság $\sim 2,2$ Å. Az aszimmetrikus egység mindkét esetben a négytagú gyűrűjével egy szimmetriacentrum körül ülő „fél” truxillsav gazdamolekulát és egy vendégmolekulát tartalmaz. Az 1:2 metanol zárvány rendezett vendégmolekuláival szemben az ugyanilyen sztöchiometriájú dimetil-acetamid zárványban a vendégmolekulák rendezetlensége arra mutat, hogy a rács szimmetriája nem tökéletes. A truxillsav fenil- és karboxil csoportjai mindkét zárványban rendezettek, jelezve, hogy a gazdamolekula szimmetriáját a rendezetlen vendégmolekulák nem zavarják. A vendégmolekulák elektronsűrűsége, hibahatáron belüli feles betöltöttsége „NATO-csillag” szerű alakban jelenik meg (7. ábra). Ez a röntgendiffrakció által „látott” kristálybeli elektronsűrűség megfelelő modellje.



7. ábra. „NATO-csillag”: a JOBXUT aszimmetrikus egységében a dimetil-acetamid elektronsűrűségének kétfogású rendezetlenséget sugalló atomi modellje (H-atomok nélkül).

Úgy tűnik, mintha az elemi cella szimmetriacentrumai közül egyesek hiányoznának. Inkább arról lehet szó, hogy a nagyobb dimetil-acetamid vendéget csak egyetlen ponton rögzítő H-híd akceptor kölcsönhatás vektora körül e molekula két, ugyanabban a síkban fekvő, egymáshoz képest 180° -kal elfordított helyzetben van a kristálytérben (kétfogású pseudo-szimmetria, 7. ábra). A rendezetlenség arra utal, hogy a kristály olyan doménekből állt, amelyeken belül az *egyik* vendéghelyzet

^[36] I.Csőregh, M. Czugler, A. Kálmán, E. Weber, M. Hecker, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2539.

tökéletesen szimmetrikus. Más doménekből azonban a *másik* pozícióra igaz ugyanígy a tökéletes centroszimmetria. Ha a domének elég nagyok, és a translációs szimmetriák elég jól megtartottak, akkor a domének között csak oly kevés helyen hiányzik szimmetriacentrum, hogy azt a diffrakciós kísérletben nem észlelhettük. Különösen azért, mert a Friedel-törvénytől való eltérésre sincs lehetőség. A két zárványkristályban az eltérő gazda-vendég H-híd kapcsolatok két teljesen különböző illeszkedésű rácsot hoznak létre. A dimetil-acetamid zárvány „kétfogású” elektronsűrűsége nem valódi szimmetria, hanem centrumon átlagolt molekulák eloszlásának az eredménye.

2.3 Alternáló konformációjú kálix[8]arének szimmetriacentrum körül

A különféle, eltérő komponensekből és funkciós csoportokkal bíró természetes^[36] és szintetikus^[18] makrociklusos gazdavegyületekből a C.D. Gutsche által előállított zárványkomplexek között a kehely formájú[▲] gazdavegyületek szupra-molekuláris kémiája az utóbbi évtizedekben egyike volt a legszorgosabban tanulmányozott területeknek. Számos közlemény és monográfia^[37] ismertette a kálix molekulák különböző tulajdonságait és azok hasznosítási lehetőségeit. A különféle tagszámú kálix gyűrűkkel foglalkozó közlemények száma több ezer. A saját munkák közt főként kétféle szimmetriájú – kétfogású és szimmetriaközéppontos – molekulákkal foglalkoztam. Ez utóbbiak közül két, fölépítésében eltérő, de a makrociklus konformációjában hasonló, nagyméretű szék formájú kálix[8]arén molekulát ismertettek.

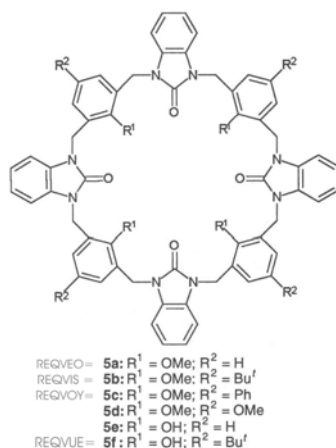
2.3.1 Benzimidazol-2-ont tartalmazó heterokálix[8]arén

Jörg Trepte a 90-es évek elején különböző 4-, 6-, 8- és 9-tagszámú, benzimidazol-2-on részt tartalmazó heterokálix gazdavegyületeket szintetizált (2. séma).

^[36] J. Szejtli, *Cyclodextrins and their inclusion complexes*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.

[▲] Az ógörög *kálix kratér* borkeverő edény után Gutsche *kálix-arén*nek nevezte ezeket a molekulákat.

^[37] a) C.D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Oxford Univ.Press, 1998.; b) J. Vicens, V. Böhmer, Eds., *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer, 1991.



2. séma. Heterokálax[8]-arének.

Ezek a kristályszerkezetek mind üregformáikban, mind pedig kristályosodásukban érdekes vonásokat mutatnak. Kristályaik minden esetben oldószert tartanak fogva. Gyakori náluk a terner-quaterner inklúziós típusú zárvány- vagy klatrát asszociátum képződés. Négyféle nyolcas tagszámú, kehely alakú gazdamolekula származék kristályszerkezetét közöltük^[38] (2.3.1. táblázat).

2.3.1. táblázat. Heterokálax[n]-arének jellemző kristálytani adatai.

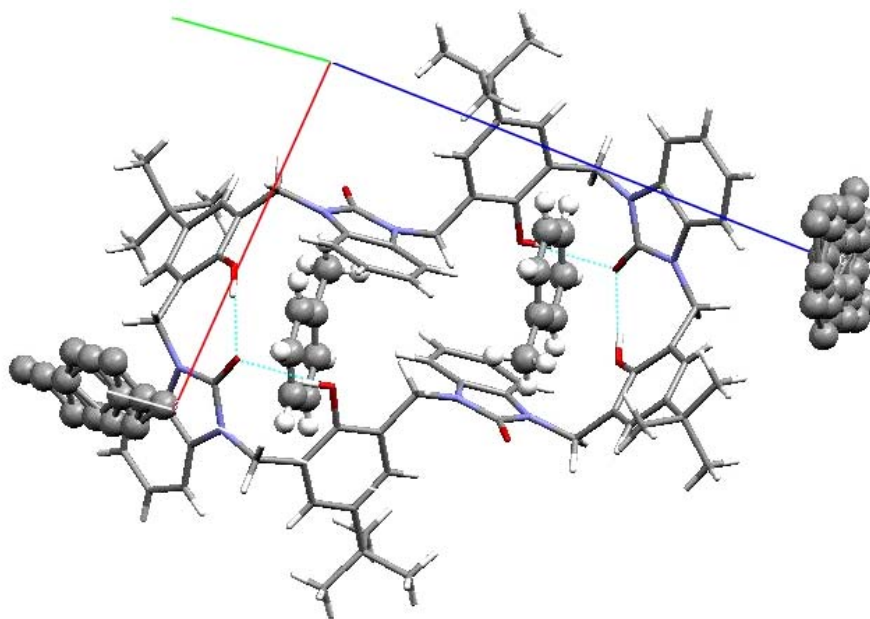
$n=8$: **5a**-diklórmétán (1:2), **5b** toluol-víz (1:2:1), **5c** aceton-diklórmétán (1:1:1), **5f**-toluol (1:3); JRG6, $n=6$: aceton-diklórmétán (1:1:1)

| REFCODE/Szám | REQVEO/5a | REQVIS/5b | REQVOY/5c | REQVUE/5f | JRG6 |
|---|---|--|---|--|--|
| Vegyület | 5a·2(CH ₂ Cl ₂) | 5b·2(C ₇ H ₈)·H ₂ O | 5c·CH ₂ Cl ₂ ·C ₃ H ₆ O | 5f·3(C ₇ H ₈) | 6·CH ₂ Cl ₂ ·C ₃ H ₆ O |
| Képlet | C ₆₆ H ₆₀ N ₈ O ₈ Cl ₄ | C ₉₄ H ₁₀₆ N ₈ O ₉ | C ₉₂ H ₈₀ N ₈ O ₉ Cl ₂ | C ₉₇ H ₁₀₄ N ₈ O ₈ | C ₅₆ H ₅₈ O ₆ N ₈ Cl |
| Kristályrendszer | rombos | tetragonális | monoklin | triklin | monoklin |
| Tér csoport | <i>Pbcn</i> (No. 60) | <i>I4₁/acd</i> (No.142) | <i>C2/c</i> (No. 15) | <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2) | <i>C2/c</i> (No. 15) |
| Z | 4 | 16 | 4 | 1 | 4 |
| Z' | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| <i>a</i> (Å) | 15,847(2) | 32,333(10) | 24,241(2) | 11,816(3) | 20,675(7) |
| <i>b</i> (Å) | 14,375 (1) | 32,333(10) | 16,170(1) | 13,260(3) | 11,481(2) |
| <i>c</i> (Å) | 27,867(4) | 33,190(14) | 20,384(1) | 15,720(4) | 26,080(7) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 102,11(2) | 90 |
| β (°) | 90 | 90 | 93,42(1) | 96,04(2) | 117,39(3) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 109,13(2) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6348(1) | 34698(21) | 7976(2) | 2235(1) | 5450(1) |
| <i>D_c</i> (g/cm ³) | 1,292 | 1,142 | 1,259 | 1,122 | 1,19 |
| Független | 6687 | 7733 | 8174 | 9216 | 5137 |

^[38] E. Weber, J. Trepte, K.Gloe, M.Piel, M.Czugler, C.V.Kravtsov, A.Y.Simonov, J.Lipkowski, E.V.J.Ganin, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2359.

| | | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| reflexió | | | | | |
| Adat/kényszer/ paraméter | 6636/9/397 | 7717/267/428 | 7329/0/528 | 7688/1/526 | 5137/240/365 |
| Vég. R_1 / wR^2 $I > 2\sigma(I)$ | 0,0838/0,2142 | 0,1270/0,3134 | 0,0724/0,2003 | 0,0854/0,2307 | 0,0796/0,2155 |

A kristályok különböző oldószer-molekulákat (diklórmetánt, toluolt és vizet, diklórmetánt és acetont, ill. toluolt) zártak be. A zárványkristályokban a sztöchiometria különböző, és a vendégmolekulák gyakran rendezetlenek. A 8-as tagszámú hetero-kálix arén alapú gazdamolekulák három esetben (REQVEO, REQVIS, REQVOY) C_2 -szimmetriát mutatnak, így ezeket a szerkezeteket később veszem sorra. A gazdamolekula centruma REQVUE esetében egybeesik a $P \bar{1}$ tércsoport egyik szimmetria-központjával (8. ábra).

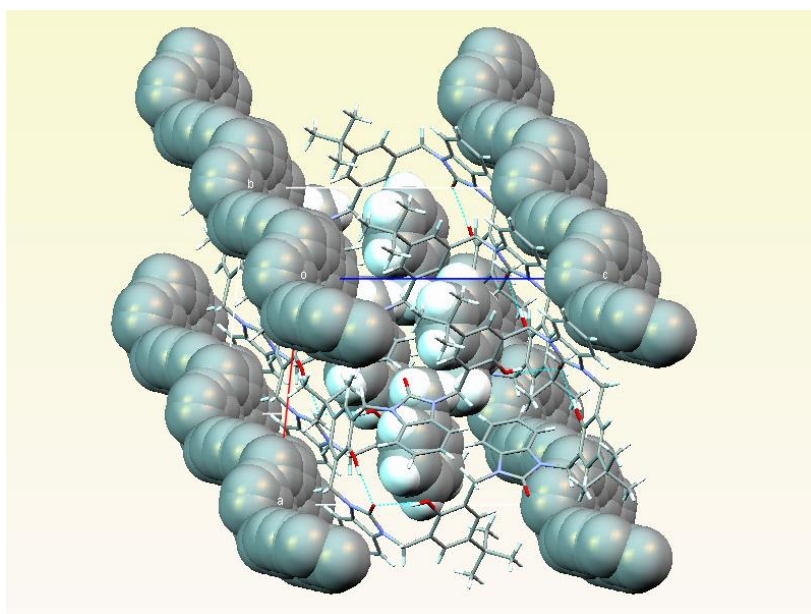


8. ábra. A REQVUE szerkezete H-híd jelöléssel. A két független szimmetriacentrum körül ülő rendezetlen toluol-molekulák elektronsűrűségét részlegesen betöltött C-atom helyek gubancjai jelzik.

Háromból két toluol vendégmolekulát a 8-tagú kehelymolekula úgy zár körül, mintha két kálix[4]arén lenne („molekuláris mimikri”). A 8-tagú ciklus pereme mentén körbefutó H-híd gyűrű két benzimidazon egységnél szakad meg. A kvázi székforma úgy alakul ki, hogy a középső benzimidazon pár a „szék” üléseként két, szembe fordított 4-es kehely részben egymást fedő közös palástján osztozik. A két, zsebben ülő toluol molekula követi a szimmetria-központos elrendezést. Az asszociátumban tehát ez a két toluol molekula rendezett. Nem így a harmadik toluol. Ennek az elektronsűrűség-modelljét két független szimmetriacentrum körül elhelyezkedő, részleges betöltöttségű szénatomokként tudtuk csak modellezni. Nyilvánvaló, hogy a toluol molekuláknak a viszonylag

merev hetero-kális[8]arén gazdamolekulához, illetve a gazdák kialakuló sorfalához való különféle tökéletességű illeszkedését látjuk. A megszakított molekula-peremi H-híd gyűrű, illetve a kális[4]arénre szabott illeszkedés két rendezett toluol molekulát ad. A rendezett vendégekhez képest a $\{0,0,0\}$ ill. a $\{0,1/2,0\}$ centrumok körül ülő toluol molekulák szabálytalan csatornában ülnek (9. ábra).

Több esetben leírtuk^{[39][40][41]}, hogy a molekuláris fölismérés, azaz a kristálybéli rendezettség kialakulásához – a jó térbeli összeillés mellett – háromdimenziós produktív kölcsönhatások szükségesek. A csatorna felé nagyrészt apoláros külsőt mutató kifordított heterokális[8]arén molekulák közti tér nem specifikus, de az itt helyet foglaló toluol molekulák térkitöltésükkel és másodlagos, kevésbé irányítható kölcsönhatásaikkal elősegítik a kristályosodást. A statisztikus elosztásban megjelenő harmadik toluol molekula a klasszikus termodinamika szabályait követi.



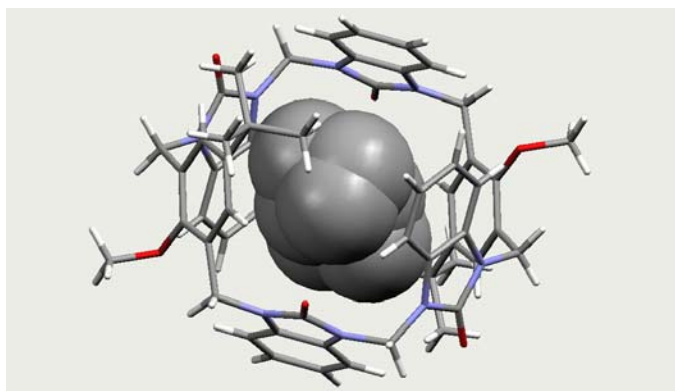
9. ábra. A REQVUE kristályterének b^* irányú nézete ($\{0 \rightarrow 1; -0,5 \rightarrow 1,5; 0 \rightarrow 1\}$ $\{x,y,z\}$ tartományban). A toluol vendégmolekulákat térkitöltésű (atomtípusnak megfelelő színezés) sugarakkal ábrázoltuk.

Érdekes, hogy a REQVOY szerkezettel azonos sztöchiometriájú heterokális[6]arén·aceton·dikórmetán 1:1:1 asszociátum szerkezete (2.3.1. táblázat „JRG6”, 10. ábra) olyan centroszimmetrikus kehelyformát mutat, ahol a kehelyben ülő aceton vendégmolekula a szimmetriacentrumhoz való közelséggel rendezetlen elektronsűrűségi képet mutat. A szinte tökéletes térkitöltésű rendezetlenség lokálisan centroszimmetria-hiányos molekulák statisztikus elrendezéseinek átlagaként válik érthetővé. A hidrofób üreg mindkét orientációt egyformán megengedi, de a gyűrű közepén levő szimmetriacentrumnak az aceton vendégmolekula közelében hiányoznia kell.

^[39] M.Czugler, I.Csöregyh, A.Kálmán, F.Faigl, M.Ács *J. Mol. Struct.*, **1989**, 196, 157.

^[40] F.Faigl, E.Fogassy, M.Ács, Gy.Pokol, K.Simon, E. Kozsda, M.Czugler, *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **1988**, 156, 205.

^[41] E.Fogassy, F.Faigl, M.Ács, K.Simon K., É.Kozsda, B.Podányi, M.Czugler, G.Reck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1988**, 1385.

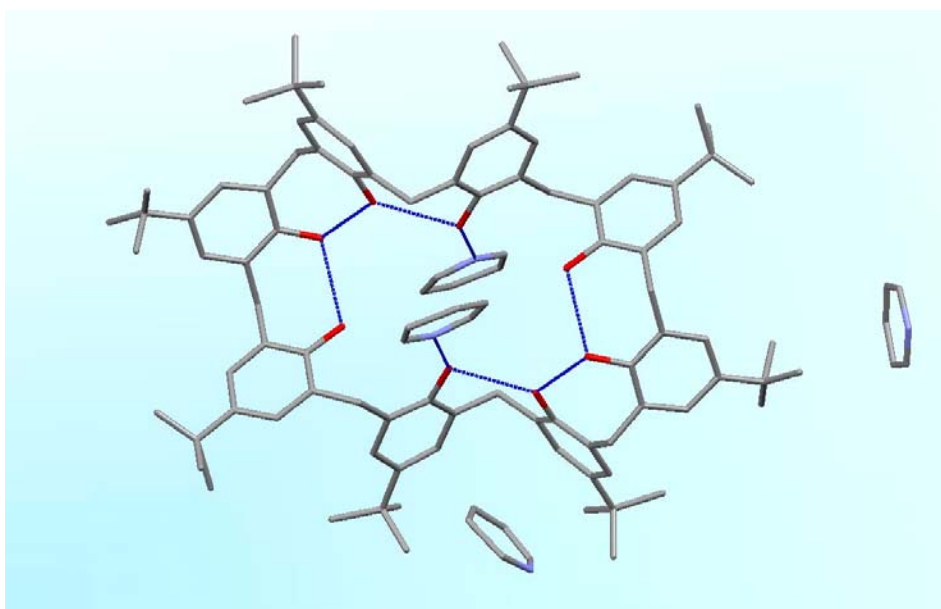


10. ábra. A centroszimmetrikus JRG6 heterokalix[6]-arén gazdamolekulában a rendezetlen aceton térkitöltő modellje (gyűrűn kívüli diklórometán elhagyva).

Utóbbi szerkezeti modell viszonylag magas jósági tényező értékei jelzik, hogy mind a modell, mind a kristályminőség kívánnivalót hagy maga után.

2.3.2 A *p*-t-butilkalix[8]arén·piridin (1:8) asszociátum

A *p*-t-butilkalix[8]arén·piridin zárványkristályát *Speier Gábor* és munkatársa egy sikertelen Cu-komplex képzési kísérletből kapták. A véletlen ismét^[42] egy váratlan, több érdekességgel szolgáló kristályszerkezetet adott kezünkbe. A szerkezetvizsgálat az első *p*-t-butilkalix[8]arén zárványkristályszerkezetét írta le (LAYKUR, tércsoport $P \bar{1}$, $Z'=1/2$)^[43]. A 8 tagú klasszikus kehelymolekulák csoportjában megtaláltuk a tökéletes, centroszimmetrikus 1,2,3-alternáló makrociklus alakot (11. ábra).



11. ábra. A *p*-t-butilkalix[8]arén:piridin (1:8) klatrát (LAYKUR) szerkezetének CSD koordinátákkal számolt részlete, a H-hidak szaggatott vonallal való jelölésével.

^[42] A $Z'=2$ -vel jellemzett szulfaguanidin anhidrát véletlenül állt elő. A.Kálmán, M.Czugler, Gy.Argay, *Acta Cryst.*, **1981**, B37, 868.

^[43] M.Czugler, S.Tisza, G.Speier, *J. Incl. Phenom. and Mol. Recogn. Chem.*, **1991**, 11, 323.

E szerkezet meghatározásával hozzájárultunk a korabeli irodalomban a gazdamolekula alakját illető ellentmondások^[44] tisztázásához^[45]. A szimmetrikus kálix-8 szerkezetben a gazdamolekula a triklin $P\bar{1}$ tércsoport szimmetriájú rács egyik centruma körül ül, azt mintegy körülölelve. A nyolc sztöchiometrikus piridin vendégmolekula fele alkotja az aszimmetrikus egységet, azaz a vendég oldószermolekulák elhelyezkedése is követi a centroszimmetriát. A piridin vendégmolekuláknak a gazda közepén H-hidakkal kötődő része egyrészt megszakítja a gazda O-H...O akceptor láncát, ezáltal hozzájárulhat a 8-as kehely fém-komplexben is megfigyelt, nyitott konformációjának kialakulásához, utánozva a fémionok koordinatív hatását. A molekula peremén futó, megszakított H-híd gyűrű a négytagú kálixokhoz ugyancsak hasonló méretű zsebeket formál. Ezek azonban csak részben foglaltak a H-hidat megtörő piridin molekulák által.

A laza illeszkedést a kristály igen alacsony ($D_c=1,04 \text{ Mg/m}^3$) sűrűsége is jelzi, nyilvánvalóan kedvezve a *t*-butil csoportok rotációs rendezetlenségének. Világos, hogy az erős 3D-kooperatív kölcsönhatásokat nélkülöző egyes piridin vendégek nagyfokú rendezetlenséget mutatnak, ami nyilvánvalóan növeli a kristály entrópiáját. *Huang* és társai rézion-mentes közegben kikristályosították ugyanezen gazdavegyület $P2_1/c$ tércsoportú, 1:4 sztöchiometriájú piridin zárványát^[46]. A makrociklus konformációja mindkét esetben hasonló. A gazdamolekulák közepén a perem hidrogénhidját feltörő H-híd akceptor piridin szerepe és térbeli helyzete is azonos. A két, más sztöchiometriával és tércsoportban kristályosodó szupermolekulaként eltérő, de mégis sok azonosságot mutató kristályszerkezet abban is rokon, hogy gazdamolekuláik a szoros illeszkedés követelményeinek legjobban megfelelő két leggyakoribb tércsoport szimmetriacentrumai körül ülnek.

2.4 Következtetések a szimmetriacentrummal fémjelzett esetekből

- * A szimmetriacentrumban ülő atom pontszerű kiterjedésű, az ionos (vagy kovalens) kötés közvetlen környezete valószínűen rendezett marad.
- * Ugyanez érvényes a legkisebb, négytagú centroszimmetrikus gyűrűkre is.
- * A gyűrűméret növelésével a nagyobb makrociklusok esetében a rendezetlenség megjelenhet a makrociklus kapcsolódó részein.
- * A gazdamolekula alakjának megtartása mellett a lazábban rögzített vendégmolekulák rendezetlensége valószínű.
- * A molekuláris tér növekedése a centrum körül kedvező a rendezetlenség, az entrópia hatások megjelenése szempontjából.



^[44] C.D. Gutsche, A.E. Gutsche, A.I. Karaulov, *J.Incl.Phenom.*, **1985**, 3, 447.

^[45] C.D.Gutsche, *Calixarenes Revisited*, pp. 62/63, Oxford Univ.Press, **1998**

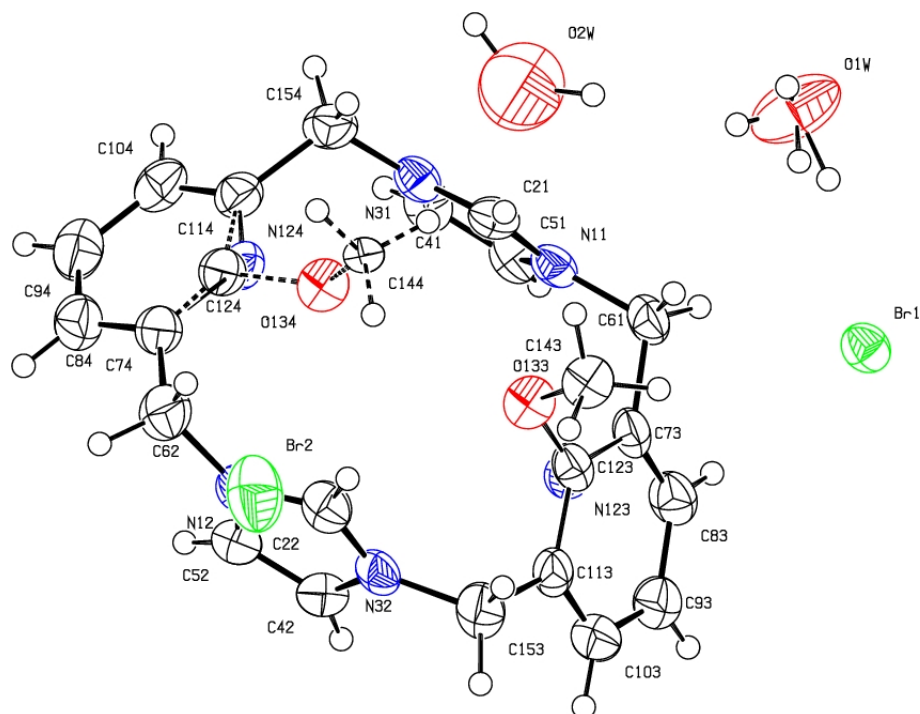
^[46] XUNLEX: R-B. Huang, N-F. Zheng, S-Y. Xie, L-S. Zheng, *J.Incl.Phenom.Macrocyclic Chem.*, **2001**, 40, 121.

3. TÜKÖRSÍK SZIMMETRIA MOLEKULÁKBAN

Mindennapi tapasztalatainkban leggyakrabban a tükörszimmetriával, vagy annak hiányával találkozunk. Ez a szimmetria közismert optikai és biológiai vonatkozásokhoz is kapcsolódik.

3.1 „Sikertelen” tükörsík szimmetria

Bitter István és munkatársai egy sor, különféle tagszámú, heteroaromás gyűrűt tartalmazó makrociklust szintetizáltak^[47]. Ezeket vízben rendkívül jól oldódó sóik formájában adták át diffrakciós vizsgálatokra. Az ECAPON esetében sikerült acetone gőz diffúziójával szerkezetvizsgálatra alkalmas kristályt kapnom és arról – e kristályok rendkívüli bomlékonysága miatt kapillárisba zárva – diffrakciós adatokat gyűjteni. Amint a szerkezetmeghatározásból kiderült, a $C_{22}H_{23}N_5^{2+} 2Br^-$ só dihidrátként kristályosodott (monoklin $P2_1/c$ tércsoport, $Z'=1$). A szerkezetmeghatározás kezdetén kapott modell rutinszerű finomítása viszonylag alacsony jósági tényező értékkel konvergált ($R_1=0,053$, $2492 F_o > 4\sigma(F_o)$). Ebben a modellben egy harmadik, részlegesen betöltött vízmolekula is szerepelt. Azonban e szerkezet metoxi csoportjának, a hídfő szén-, valamint a piridin rész N-atomjának szokatlan atomi elmozdulás paraméterei (AEP) kérdésessé tették a modellt. A makrociklusos gyűrűben talált „harmadik víz” helyének a piridin gyűrű nitrogéntől való 1,5 Å távolsága is értelmezhetetlenül rövid. Ugyanakkor kétségtelen volt, hogy ezen a helyen valamilyen elektronsűrűség maradék található.

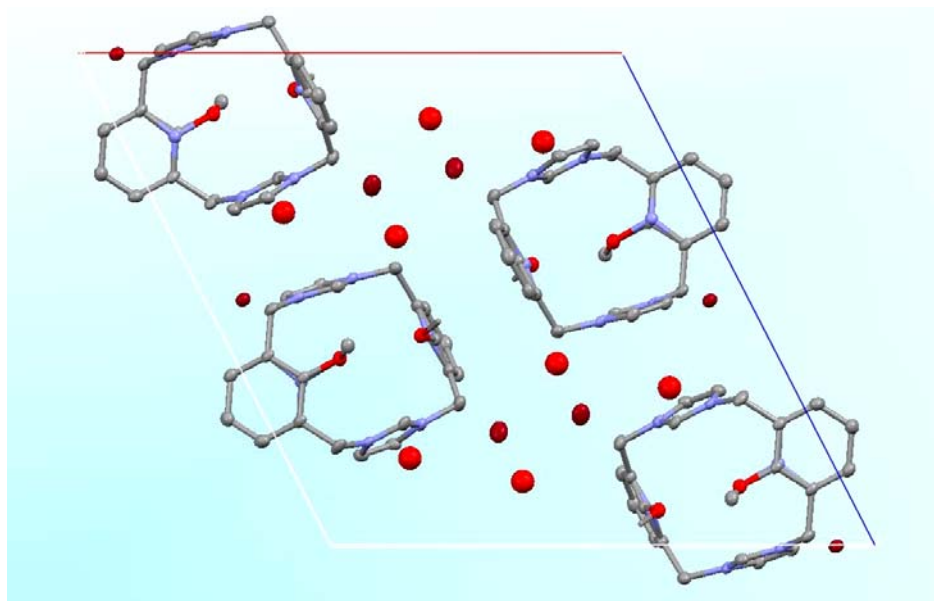


12. ábra. Az ECAPON rendezetlen szerkezeti modellje AEP paraméterekkel ábrázolva (ORTEP ábra).

^[47] I.Bitter, Zs.Török, V.Csóka, A.Grün, B.Balázs, G.Tóth, Gy.Keserű, Z.Kovári, M.Czugler, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 1.

Az ellentmondások föloldásában segített a fölismerés, hogy a metoxi szubsztituensétől megfosztott molekula jó közelítéssel a makrogyűrű síkjára merőleges C_2 -szimmetriájú alakot mutat. Az anomáliák magyarázata, hogy a kísérletbeli kristályon szóródó röntgensugárzás két, a molekulák közelítő C_2 szimmetriatengelye körül egymáshoz képest 180° -kal elfordított, ugyanarra a helyre eső molekula elek-transzúságának átlagát "látja". Tehát az általános pozíció $Z'=1$ betöltöttsége két részbetöltöttség összege. Ezek végső értéke 0,75 és 0,25 volt (utolsó $R_1=0,0545$, $2480 F_o > 4\sigma(F_o)$ -ra, ld. 12. ábra).

Tehát ez a kristályszerkezet-modell azt írja le, hogy a kristályban statisztikus átlagban három, a nagyobb betöltöttségű hely orientációjának megfelelő molekula van, míg a kisebb betöltöttségű helyen egy, a hozzávetőleges C_2 tengely körül ettől 180° -kal elforgatott helyzetű molekula esik a kristálytér ugyanazon részére. Az elemzés illusztrálja az összefüggést a röntgendiffrakciós kísérleti adatok fölbontása és a kapott szerkezeti modell közt. Az is látható, hogy a molekula elvileg létező, s a még a rendezetlen modellben is jó közelítéssel megtalálható tükörsíkja ellenére sem valósul meg krisztallográfiai tükörsíkkal kristályosodás, tán épp a rendezetlenség miatt. A PLATON program^[48] szimmetria-mérőszám értékei^[49] igazolják a molekula szimmetrikus alakját (a végső modell adatai a C_m szimmetria műveletre: CSM=0,274, max. eltérés=0,097, RMS=0,052). Persze ez a modell is csak egyfajta statisztikus átlagként fogható föl. Jól látszik ez, ha egy pillantást vetünk az idealizált kristályszerkezetre (13. ábra).



13. ábra. Illeszkedés az ECAPON kristályszerkezet modelljében. A két középső molekulát a lapon lévő szimmetriacentrum köti össze. A piridin gyűrűsík távolsága 3,58 Å.

Látható, hogy a molekulák helytelen cserélgetése a modellben a rács szimmetriájának sérüléséhez vezet. Mivel a szerkezeti modell viszonylag jó általános jellemzőkkel írja le a diffrakciós kísérlet eredményét, azt kell föltételezzük, hogy a rendezetlenség valójában nem a kristály elemi celláiban

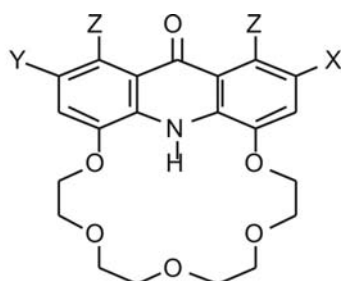
[48] Program PLATON, A.L.Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C-34.

[49] H.Zabrodsky, S.Peleg, D.Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8278.

jelenik meg. Valószínűbb, hogy nagyobb, különböző orientációjú molekulát tartalmazó domének, – amelyeken belül az elemi cellák szimmetriája tökéletes – között hiányzik az ideális rács által előírt szimmetria-művelet. Ha ezek a domének elég nagyok, akkor az ideális rács által előírt, de mégis hiányzó szimmetriacentrumok száma sokkal kisebb lesz, mint a doménekben belül valóban létezőké. A jelenséget a kristály mozaicitásának, a diffrakciós csúcsok szélességének növekedése jelezheti.

3.2 A tükörszimmetria hiánya az akridon-koronaéterekben

Huszthy Péter munkatársaival akridon-vázra kapcsolt szimmetrikus és aszimmetrikusan halo(Cl, Br)- ill. nitro-helyettesített molekulákat (3. séma) állítottak elő.



| | |
|--------|--|
| AMAQIO | 1: X = Y = Z = H |
| AMAQOU | 2: X = NO ₂ , Y = Z = H |
| AMAQUA | 3: X = Y = NO ₂ , Z = H |
| | 4: X = Br, Y = NO ₂ , Z = H |
| | 5: X = Y = Br, Z = H |
| AMARAH | 6: X = Y = Br, Z = NO ₂ |
| | 7: X = Y = Cl, Z = H |
| | 8: X = Y = Z = Cl |
| AMAREL | 9: X = Y = Cl, Z = NO ₂ |

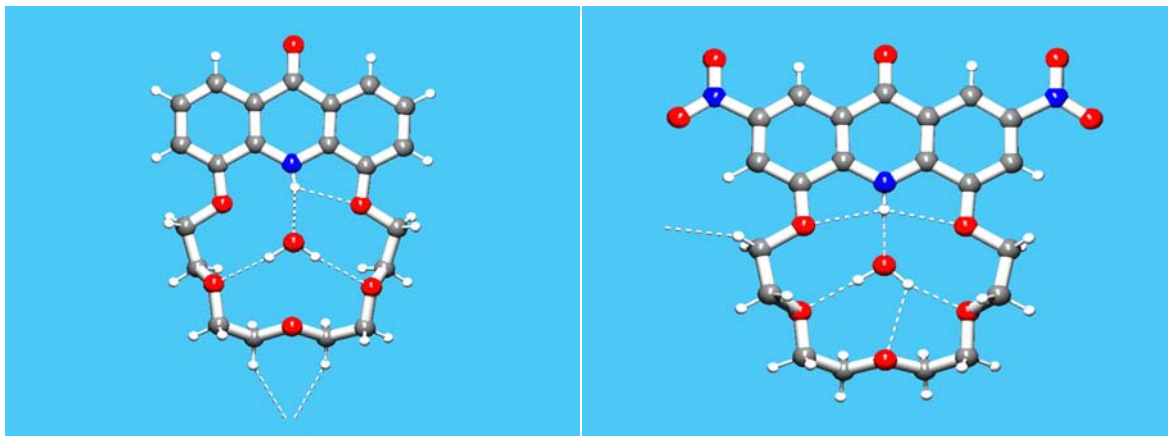
3. séma. Az akridon-koronaéterek sematikus ábrázolása.

A protonnal ionizálható koronaéterek potenciális jelentősége elsősorban az, hogy pK_a értéküknél magasabb pH tartományban anionokká válnak. Így az e típushoz tartozó akridon-koronaétereknek mind fémion szelektivitása, mind pedig komplexeiknek stabilitása megnő. Ezek a tulajdonságok fázisok közti kation-transzport jellegű kísérletekben előnyösek. További szempont, hogy a pH változtatásával ezeknek a vegyületeknek a tulajdonságai „kapcsolgathatók”.

E szerkezetekben az aszimmetrikus egység mindig a sztöchiometria szerinti összetételt tartalmazza (azaz $Z'=1$). A szimmetrikusan szubsztituált AMAQIO és AMAQUA szerkezetét vizsgálva^[50] megállapíthatjuk, hogy a molekula síkjára

[50] P.Huszthy, B.Vermes, N.Báthori, M.Czugler, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 9371

merőlegesen képzelhető tükörsík ellenére ezek a molekulák sem képesek* ezt a lehetőséget kristálytani tükörsík alakjában fölhasználni (14. ábra, 3.2. táblázat).



14. ábra. Az AMAQIO és az AMAQUA szerkezeti modellje, H-hidakat és a közeli távolságokat szaggatott vonal mutatja.

Mindegyik akridon-koronaéter a gyűrűi közepén H-hidakkal rögzített vízmolekulát köt meg. A szerkezetekből a vízmolekula helyzete azonosnak tűnik, rögzítettségük és H-hidokban játszott szerepük is nagyon hasonló.

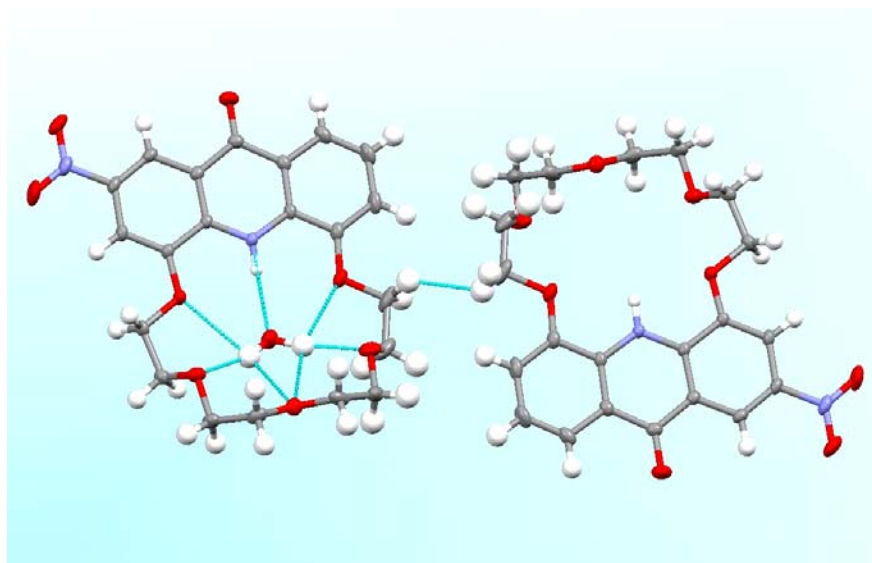
3.2. táblázat. Az akridon-koronaéterek krisztallográfiai jellemzői^[50]

| REFCODE/Szám | AMAQIO/1 | AMAQOU/2 | AMAQUA/3 | AMARAH/6 | AMAREL/9 |
|--|---|--|--|--|--|
| Képlet | C ₂₁ H ₂₅ NO ₇ | C ₂₁ H _{23,5} N ₂ O _{8,75} | C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₁₁ | C ₂₄ H ₂₈ Br ₂ N ₄ O ₁₂ | C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₂ |
| Kristályrendszer | monoklin | triklin | monoklin | triklin | triklin |
| Térce csoport | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14) | <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2) | <i>C</i> 2/ <i>c</i> (No. 15) | <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2) | <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 8 | 2 | 2 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| <i>a</i> (Å) | 13,183(1) | 8,376(1) | 12,786(1) | 10,684(4) | 10,686(1) |
| <i>b</i> (Å) | 11,325(1) | 10,331(1) | 25,289(1) | 12,161(6) | 12,035(2) |
| <i>c</i> (Å) | 14,284(1) | 12,717(1) | 14,397(1) | 12,971(5) | 12,989(2) |
| α (°) | 90 | 98,09(1) | 90 | 98,31(3) | 67,13(1)□ |
| β (°) | 110,58(1) | 107,42(1) | 108,66(1) | 113,40(3) | 66,43(1) |
| γ (°) | 90 | 99,55(1) | 90 | 106,69(4) | 73,68(1) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1996,5(3) | 1013,99(18) | 4410,5(5) | 1416,0(10) | 1395,1(3) |
| <i>D_c</i> (Mg/m ³) | 1,342 | 1,454 | 1,486 | 1,699 | 1,513 |
| Független reflexió | 4139 | 5830 | 7524 | 8238 | 5671 |
| Refl. <i>I</i> >2σ(<i>I</i>) | 2074 | 3105 | 3772 | 4691 | 4887 |
| <i>R</i> ₁ ,w <i>R</i> ² (>2σ) | 0,0464, 0,1214 | 0,0551, 0,1542 | 0,0454, 0,1290 | 0,0426, 0,1137 | 0,0627, 0,1795 |

Ugyanakkor azt is látjuk, hogy vagy az akridon rész, vagy a korona külső/belső kontaktusai *aszimmetrikusak*. Természetesen nem dönthető el, hogy ok vagy okozati összefüggésben állnak a gyűrűk kisebb-nagyobb deformációival. Azt azonban jelzik, hogy milyen természetű az aszimmetria, és annak mértékét is mutatják. Az aszimmetrikus molekulájú AMAQOU kristályrácsának egyik

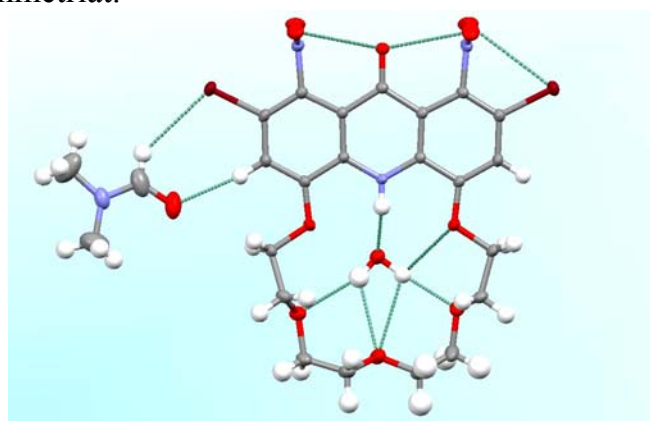
* Az aszimmetrikus származék esetében ez természetesen egyébként is lehetetlen.

szimmetriacentruma körüli rövid H···H kontaktus (2,33 Å) világosan mutatja, hogy milyen határig kerülhetnek közel egymáshoz a szimmetriacentrum generálta, intermolekuláris C–H···H–C érintkezések (15. ábra)



15. ábra AMAQOU rövid C–H···H–C oldalkontaktusa (2,33 Å) és H-hid rendje a gyűrűben, AEP ellipszoidokkal ábrázolva.

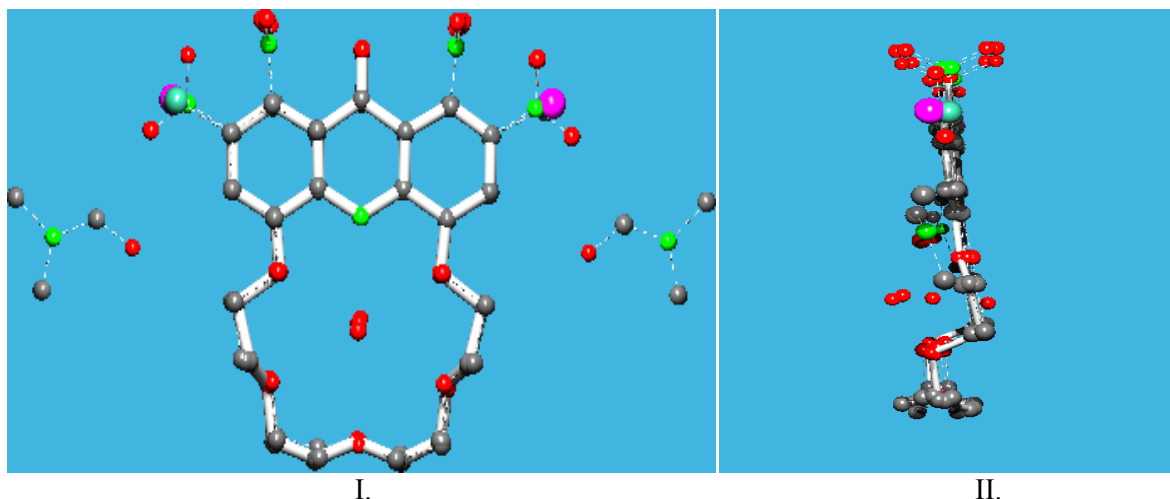
AMARAH, és a vele izostrukturális AMAREL ($P\bar{1}$ tércsoport) esetében a szimmetrikus gazdamolekula „esélyeit” nyilvánvalóan rontja, hogy a vízmolekulán túl, a makrociklus gyűrűjén kívül egy dimetil-formamid (DMF) molekulát is rácsába zár. A második vendégmolekula elhelyezkedése aszimmetrikus. A kép olyan, mintha egy „valódi” szubsztitúciós reakció eredményét látnánk, a DMF az akridon gyűrű egyik oldalához kötődik gyenge H-hidakkal (16. ábra). A szupramolekuláris reakció termékeként előállított kristály molekulája így nem is követhet tükörszimmetriát.



16. ábra. Az AMARAH kristályszerkezet aszimmetrikus egységének modellje, a DMF vendég rövid kontaktusaival, AEP ellipszoidokkal ábrázolva.

Az AMAQIO ($P2_1/c$) és az AMAQUA ($C2/c$) esetében nem látunk ennyire nyilvánvalóan aszimmetrikus kölcsönhatást. Azonban még az elvileg tükörszimmetrikus molekulák sem képesek ezt a tulajdonságot krisztallográfiai

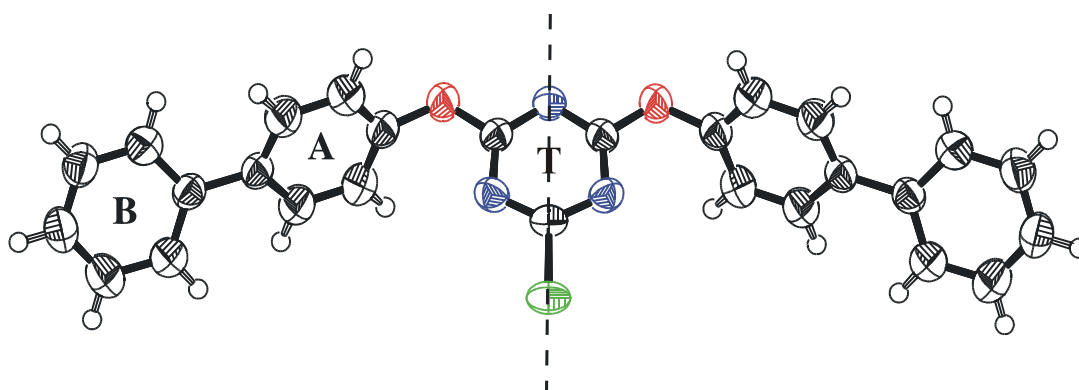
szimmetria formájában megjeleníteni. Azt, hogy ebben szerkezetsorban a kis távolság-változások a látszólag helyhez kötött vízmolekulát is érintik, mutatja öt molekula merev akridon részeinek illesztés utáni képe, fölül-, ill. oldalnézetből (17. ábra).



17. ábra. Az öt molekula merev akridon részeinek legkisebb négyzetes illesztés utáni képe fölül- (I.), ill. oldalnézetből (II.).

3.3 A megvalósult C_m szimmetria ($Z'=1/2$)

Báthori Nikoletta cianurkloridból kiinduló szintézissel kísérte meg a C_3 -szimmetriájú tri-(bifeniloxi)-triazin előállítását. Az első kísérlet egy lépéses szintézise azonban csak egy diszubsztituált terméket adott főtermékként. A kristályszerkezet meghatározása^[51] azt mutatta, hogy a lepke alakú HURSUI molekula szokatlan alakú és szimmetriájú rombos rácsban a triazin gyűrű síkjára merőleges tükörsíkon ül (18.a ábra).

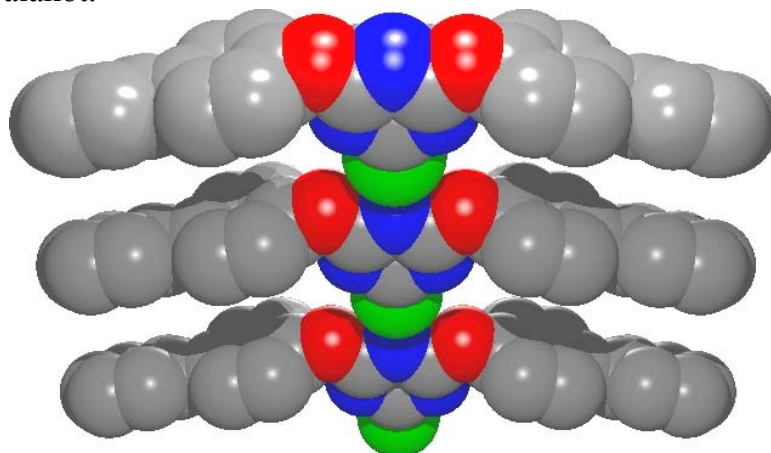


18.a ábra. A HURSUI molekulaszervezete a tükörsík jelölésével, ORTEP stílusban.

A HURSUI kristályszerkezetet meghatározza a rövid $N\cdots Cl$ kölcsönhatás (3,048(2) Å) és a molekula hidrofób szárnyainak egymáshoz illeszkedése. Az $N\cdots Cl$

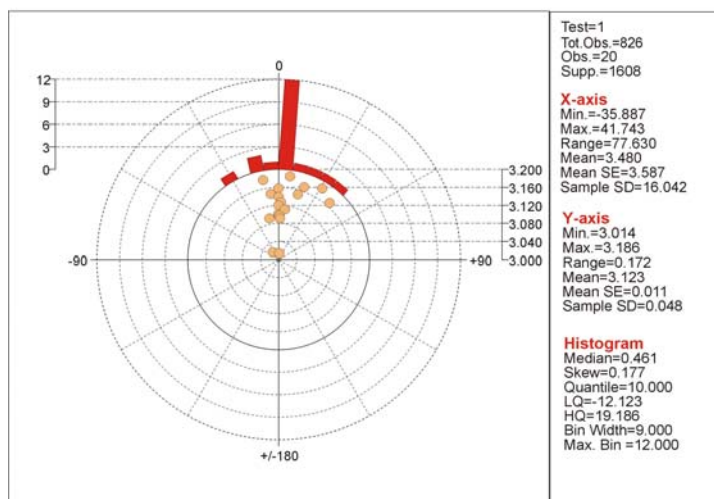
^[51] N.Báthori, L.Bihátsi, P.Bombicz, M.Czugler, *Cryst.Eng.Comm.*, **2003**, 5, 42.

kölcsönhatás megszabja a kristálytani *c* tengely hosszát. A molekulák illeszkedésén (18.b ábra) jól látszik, hogy az N...Cl kölcsönhatás vektorára nagyjából merőlegesen álló oldalszárnyak vonzó kölcsönhatásai miként stabilizálják a szimmetrikus alakot.



18.b ábra. A bifenil H-atomoktól megfosztott HURSUI molekuláinak illeszkedése az *a* tengely felől, kissé elfordított nézetben. A térkitöltő (*van der Waals* sugárral *arányos*) illusztráció mutatja az illeszkedés hatékonyságát az aromás oldalszárnyakon is.

A *van der Waals* sugarak összegénél^[52] (~3,40 Å) sokkal rövidebb a HURSUI-ban talált távolság értéke (3,048(2) Å). *Peter Murray-Rust*^[53] az ilyen jellegű rövid kontaktusokat a klór és a nitrogén HOMO-LUMO orbitáljainak átfedésével indokolta. *Frank Allen* és munkatársai korai részletes elemzése^[54] után is érdemesnek tűnt a CSD ismételt kutatása. Rövid intermolekuláris távolságokat kerestem aromás C_{sp2}-N_{sp2}-C_{sp2} részek és Cl-C fragmens között. Az eredményeket a 19. szórásdiagram foglalja össze.



19. ábra. Nem kötő N...Cl távolság és a klór C-N-C szög felezőjéhez hajlásának poláris szórásdiagramja.

[52] R.S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 7384.

[53] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4308.

[54] J.P.M. Lommerse, A.J. Stone, R. Taylor, F.H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3108.

A diagram a kontaktus hosszát mutatja a halogén közeledésének hajlásszöge függvényében (a $C_{sp^2}-N_{sp^2}-C_{sp^2}$ külső szögfelezője felől, a QUEST program^[55] ún. „lp2” paramétere). Világos és szűk eloszlás mutatja, hogy minél rövidebb a távolság, a klór annál inkább a szögfelezőre esik. Összesen két másik kristály ismert hasonlóan rövid $N\cdots Cl$ távolsággal: a pentaklórpiridin (PCLPYR)^[56] és egy bipiridil származék (QIQHON)^[57]. Mind a két molekula tökéletes tükörszimmetriát mutat kristályaiban. Úgy tűnik tehát, hogy az ilyen rövid $N\cdots Cl$ kontaktusok kedveznek a molekuláris szimmetria és kristályrács szimmetria egybeesésének.

3.4 Következtetések a molekuláris C_m szimmetria eseteiből

- * A molekuláris tükörsík krisztallográfiai szimmetriaként való megjelenése könnyen elrontható, a szimmetriától való eltérés kis változások sorozatán keresztül könnyen létrejön.
- * Tükörsíkot a szimmetria lehetőségén túl is csak speciális molekula alak és jól irányított 3D-kölcsönhatások esetei képesek „hasznosítani”.
- * Több atom tükörsíkra illeszkedése kedvezőtlen megkötéseket teremt (szabadsági fokok csökkenése), azaz a szimmetria-csökkenése a rendezetlenséghez hasonlóan növeli a rendszer szabadsági fokait.



^[55] F.H.Allen, O.Kennard. *Chem. Des. Automat. News*, **1993**, 8, 31.

^[56] H.J. Rossell and H.G. Scott, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1973**, 3, 259.

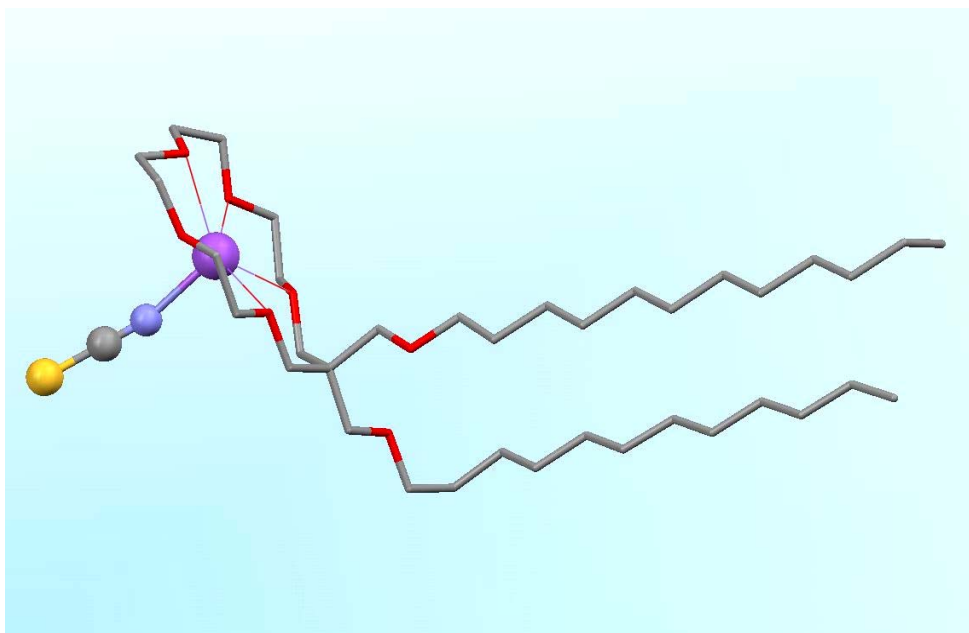
^[57] N.A. Bell, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, M.E. Light, A. Wilson, *Polyhedron*, **2000**, 19, 2539.

4. C_2 -SZIMMETRIÁJÚ MOLEKULÁK

Az egyik legsikeresebb zárványképző család a binaftil vázra épített diolok^[58] és dikarbonsavak^[30], amelyek szintén C_2 -szimmetriájú gazdavegyületek. Korábban tanulmányozott szerkezeteim közül a binaftil-dikarbonsav zárványaival^[30] nem foglalkozom, és a tisztán aromás gazdavegyületek, így a 9,9-spirobifluorén benzol, p-xilol vagy dioxán zárványai^[30] mellett a DUJTIL^[59] (a 9,9'-biantril benzol 1:1 klatrát) példáival sem. Az újabban tanulmányozott borneol-vázás királis gazdavegyület molekula-családban is általános ez a szimmetria. A ZIHHAZ^[60] elvileg kétfogású szimmetriával bíró gazdavegyülete nagy szelektivitással komplexálja az (S)-(+)-feniloxiránt 1:1 összetétel-arányú triklin ($P1$) szimmetriájú kristályában.

4.1 A kétfogású szimmetriatengely elmaradása

Az elvileg C_2 -szimmetriájú, de azt mégsem hasznosító molekulák korai példája a BOBBAV^[61] triklin kristálya. Szerkezete (20. ábra) az aszimmetrikus lehetséges rögzítést/kötődést, és ennek következményeként a szimmetria elmaradását példázza. A koronaéter formális kétfogású szimmetriája ellenére a rosszul kristályosítható és nehezen meghatározható szerkezetű komplex kristály tércsoport szimmetriája és a szerkezet molekuláris betöltöttsége ($P\bar{1}$, $Z'=1$) egyértelműen mutatták a nem-szimmetrikus kristályszerkezet létrejöttét.



20. ábra. A BOBBAV kristályszerkezetének modellje.

^[58] F. Toda, In.: *Top. Curr. Chem.*, 140, Springer, 1987.

^[59] E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csöreg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 746.

^[60] P. P. Korkas, E. Weber, M. Czugler, G. Náráy-Szabó, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2229.

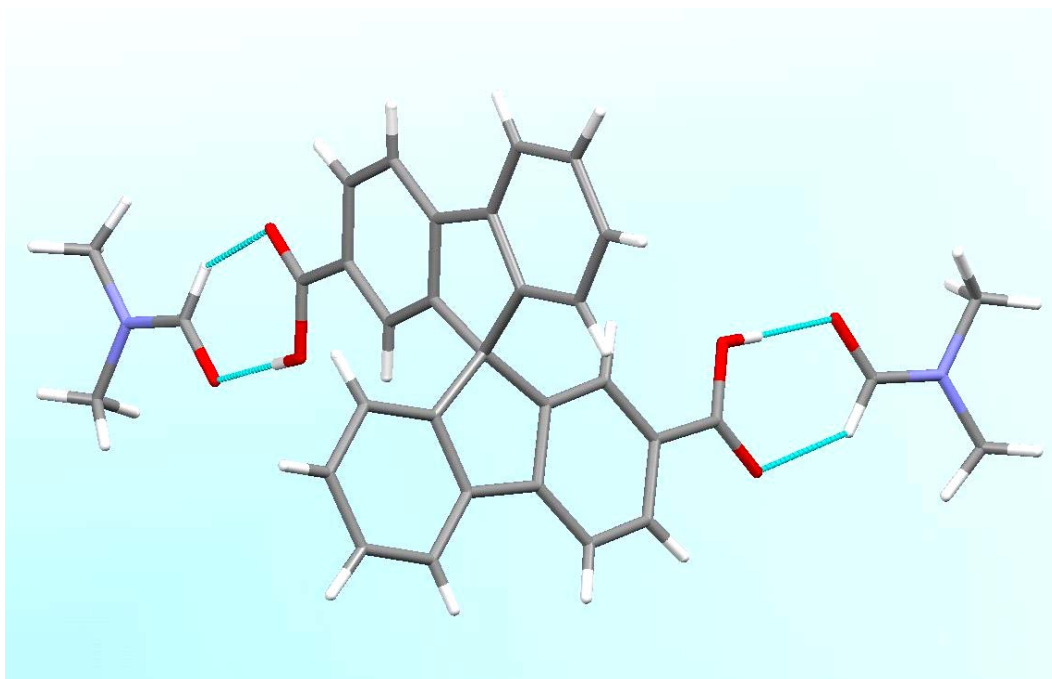
^[61] BOBBAV: (15,15'-bisz(Dodeciloimetil)-16-korona-5) nátrium izotiocianát, M. Czugler, E. Weber, A. Kálmán, B. Stensland, L. Párkányi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 627.

A BOBBAV-ban a koronaéter elvileg létező kétfogású szimmetriáját „elrontja” a koordinált kation és az anion közti erős kölcsönhatás, valamint az alifás észterláncok közti aszimmetria. Utóbbiról nehéz dönteni, hogy az az említett ionos kölcsönhatás miatt létrejött okozat, vagy az észter oldalláncokban, más esetekben – pl. a biológiailag jelentős lauril-foszfóril-, vagy tojásfehérje foszfatidil-kolinok szerkezetében (LPPC, EPC)^[62] – is megtalálható aszimmetrikus láncgörbés (helikális könyök) konformáció^[63] következménye. Érdekes, hogy egy abiotikus vegyület több olyan tulajdonsággal rendelkezik, mint sok, az élő szervezetben fontos funkcióval bíró lipidek alkotóelemei (kettősréteg képzés, ionofór csoport felszíni területe, stb.).

A következőkben áttekintünk néhány példát, hogy milyen feltételek mellett maradt fenn a kétfogású szimmetriatengely kristályos állapotban. A sorrend most is az egy atomon átmenő szimmetria elemtől halad a nagyobb, több szabadsági fokú gyűrűk felé.

4.2 Spiro szén atomon átmenő C_2 tengely fennmaradása

4.2.1 C_2 tengely a spirobifluoréndikarbonsav:DMF zárványban



21. ábra. A BONBEL kristályszerkezet molekula-modellje a kétfogású tengely felőli nézetben, a H-hidak jelölésével.

A BONBEL^[64] ($C2/c$, $Z=4$, $\rightarrow Z'=1/2$) kristályában a tökéletes kétfogású szimmetria kialakulását elősegíti a spirobifluorén váz merevsége, a szimmetrikus

^[62] C. Huang, J.T. Mason, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1978**, 75, 308

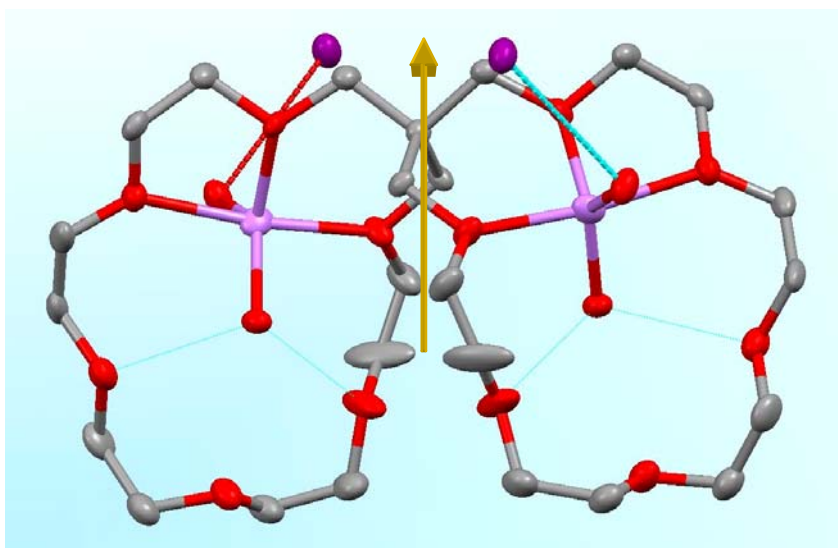
^[63] H. Hauser, I. Pascher, R.H. Pearson, S. Sundell, *Biochim. Biophys. Acta*, **1981**, 650, 21.

^[64] M. Czugler, J.J. Stezowski, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 154.

dikarbonsav funkciók, és azoknak a vendég DMF molekulákat rögzítő hatása (21. ábra). A triviális O–H···O vektor jelenléte mellé a 170K hőmérsékleten elvégzett mérés és szerkezetmeghatározás feltárt még egy, ellenkező irányítottágú C–H···O H-hidat is. E két, nem egészen koplanáris H-híd vektor stabilizálja a vendégmolekula megkötését, és fölismerését is segíti. Érdeemes megjegyezni, hogy ez a szerkezet a C–H···O hidrogénhíd egyik korai bizonyítéka volt^[64]. A spiro C-atomon átmenő C_2 szimmetriatengely tökéletes, nemcsak a gazda alakja de a vendégmolekulák elhelyezkedése is ezt a szimmetriát követi.

4.2.2 C_2 -szimmetria egy koronaéter spiro szén atomján

Az ugyancsak monoklin $C2/c$ tércsoportú ($Z=4$, $\rightarrow Z'=1/2$) SCROLI^[65] kristályszerkezete egy szokatlan koronaéter tökéletesen C_2 -szimmetriájú szerkezetét írta le. A kristályszerkezet meghatározása derítette föl, hogy a „LiI komplex” ciklusonként két, egészen eltérő szerepet játszó vízmolekulát is tartalmaz (22. ábra). A vízmolekulák H-atom helyeit is sikerült meghatározni, ami a I^- -ion jelenléte mellett az akkori kísérleti lehetőségek szerint nem volt triviális. Mindkét víz – ahogy utólag érthető – koordinatív szerepet játszik a kicsiny Li^+ -kation megkötésében, de egyikük ezt a gyűrűn kívül, az aniont a kationtól H-hidakkal távol tartva teszi. A másik víz szerepe sokkal szokatlanabb: a fémionhoz képest túl nagy koronaéter gyűrűjébe épülve H-hidakkal rögzít kettőt a kis fémion által koordinálatlanul hagyott három oxigén atom közül, ezzel is hozzájárulva az egyébként hajlékony gyűrű konformációjának rögzítéséhez.

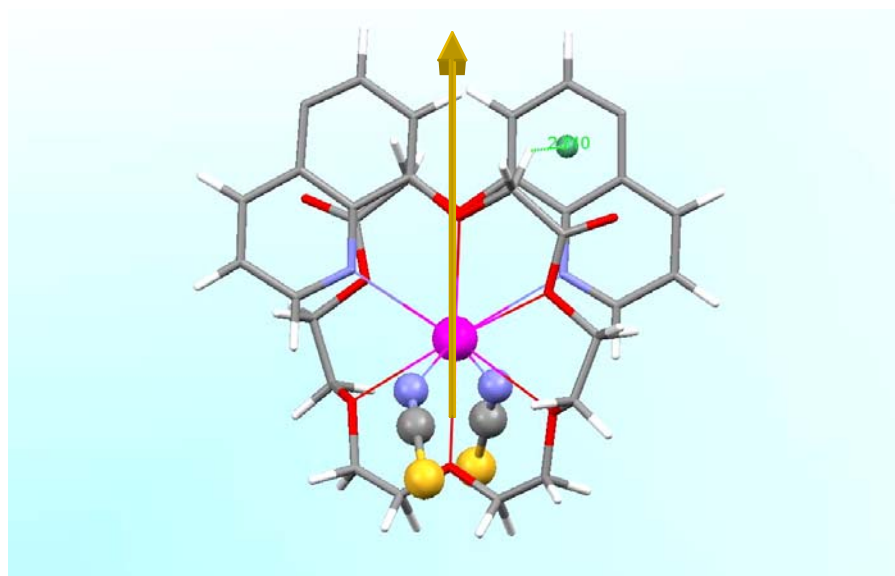


22. ábra. A SCROLI kristályszerkezet molekulamodellje H-atomok nélkül, AEP ábrázolással. A kétfogású forgástengely helyét nyíl mutatja.

^[65] SCROLI: 18,18'-spiro-bisz(19-korona-6) bisz(lítium)bisz(jód) tetrahidrát, M.Czugler, E.Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 472.

4.3 Két atomon átmenő C_2 tengely kialakulása

A Vögtle és munkatársai által szintetizált bárium komplex^[66] (tércsoport $C2/c$, $Z=4$, $\rightarrow Z'=1/2$) tökéletes szimmetriáját a Ba^{2+} -ionon és a koronaéter centrális O-atomján átmenő kétfogású tengely teremti meg (23. ábra). A központban ülő fémion helikális „szervezőképességét” segíti, hogy az egymáshoz közeli kinolin heteroaromás gyűrűi első, fölérjük kerülő metilén csoportjainak egy-egy H-atomja $C-H\cdots\pi$ kölcsönhatásra utaló geometriát mutat ($H\cdots C_c$ gyűrűcentrum távolság 2,71 Å, a $C-H\cdots C_c$ szög értéke 134°). A fémion koordinatív szervezésével több ilyen fajta helikális lariat-éter kristályszerkezete is hasonlóan szimmetrikus^[66].



23. ábra. A BECYIR kristályszerkezetének a $C-H\cdots\pi$ kölcsönhatást is jelölő molekulamodellje. A dígir helyét nyíl jelzi.

4.4 C_2 -szimmetriájú csatornát körülvevő molekulák

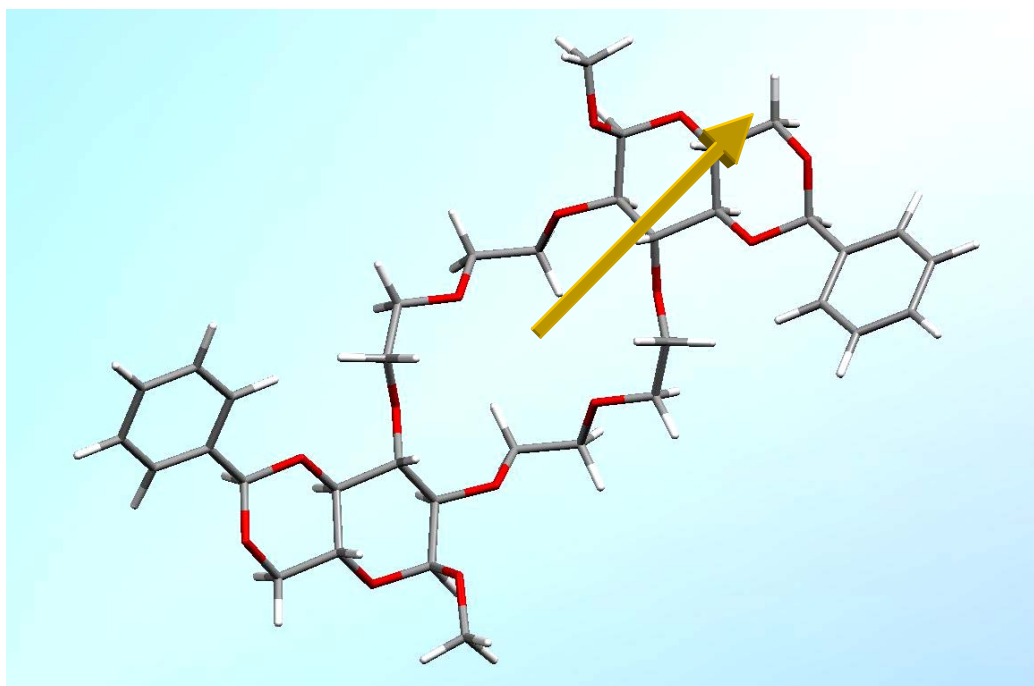
A következőkben a „szabad téren” átmenő kétfogású tengely két érdekes esetét mutatom be. A molekulák belső tere egyben az önkiegészítő belső molekula felületek megszerveződésének is példái.

4.4.1 Egy királis koronaéter

Bakó Péter az 1980-as évek elején több 18-korona-6 cukorszarmazékot szintetizált annak reményében, hogy ezek királis fázistranszfer-katalitikus

^[66] BECYIR, (1,19-bisz(8-kinolil)-3,17-dioxo-1,4,7,10,13,16,19-heptaoxonadekán)-bisz(izotiocianát)-bárium: M.Czugler, A.Kálmán, *J. Mol. Struct.*, **1981**, 75, 29.

reakciókban hasznosíthatóak^[67]. Ezek közül a bisz-glükóz-korona benzilidén védett származéka volt kristályosítható. A *natív* glükóz vegyület – összhangban a szénhidrátok közismerten rossz kristályosíthatóságával – csak rendkívül higroszkópos gélként vált ki. Érdekes, hogy éppen e vegyület higroszkópossága okozta, hogy vele a komplex-képződés reményében végzett *szulfaguanidin kokrisztallizáció* a gyógyszer addig ismeretlen, anhidrát kristályait adta kezembe. Szerkezetmeghatározása és a szokatlan molekula-konformáció fölismerése vezetett az első magyar CSD adatbank-elemzéshez^[42].



24. ábra. A PYRCRW kristályszerkezetének molekulamodellje, a kétfogású forgástengely jelölésével.

Azonban már a PYRCRW^[68] diffrakciós adatgyűjtése kezdetén probléma merült föl, részben a három elemi cellaél eltérő nagysága miatt. Világos volt a mérés kezdetekor, hogy a kristály *Laue*-szimmetriája *Pmmm*, és a két hosszabb (22,4 Å és 16,4 Å) elemi cellaél irányában 2_1 csavartengelynek megfelelő kioltási szabály érvényesül. A harmadik, igen rövid (4,8 Å) cellaélről viszont nem tudtuk eldönteni, hogy vannak-e kioltásai. Mivel a $P2_12_12_1$ (*No. 19*) tércsoport az egyik leggyakoribb előfordulású szoros illeszkedésű tércsoport, a dilemma nem volt triviális. Az elemi cella térfogata ($V=1750 \text{ \AA}^3$) azonban jelezte, hogy a nem-hidrogén atomonként $\sim 18 \text{ \AA}^3$ térfogat igényel az összegképletből csak két molekula jelenlétével számolhatunk^[69]. Egy molekula ugyanis 50 nem-H atomból áll. Ebből arra következtettem, hogy a kristály tércsoportja $P2_12_12$ (*No. 18*), amelyben a rövid *c* ($\sim 4,8 \text{ \AA}$) kétfogású tengely iránya egybeesik a molekula szimmetriatengelyével ($Z=2$, $\rightarrow Z'=1/2$). Ezt a hipotézist a szerkezetmeghatározás,

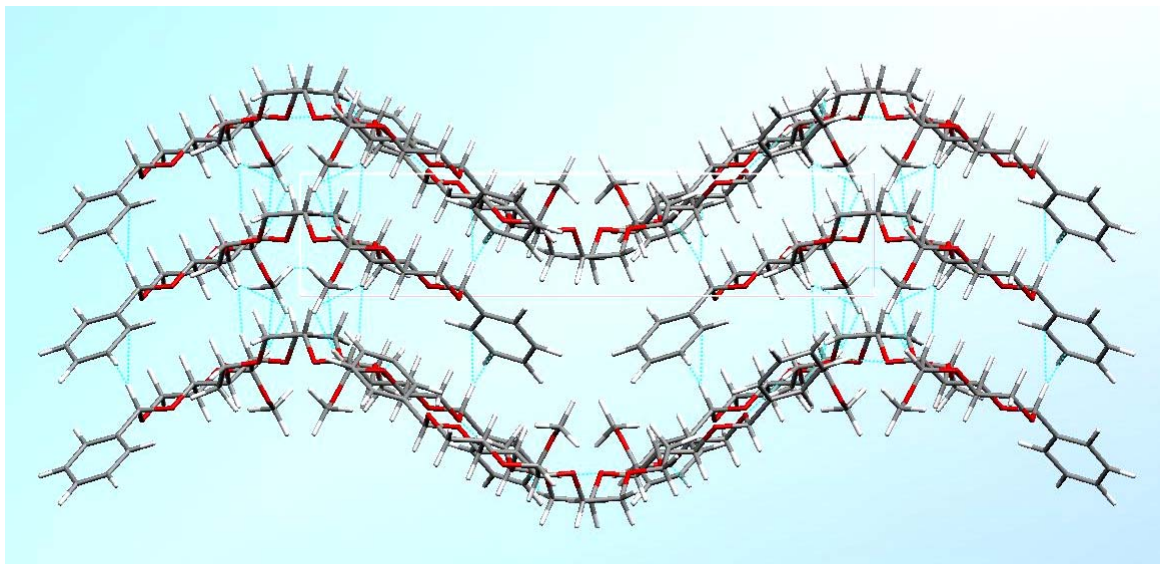
^[67] P. Bakó, L. Fenichel, L. Tőke, M. Czugler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 1163.

^[68] PYRCRW: bisz(metil-4,6-O-benzilidén- α -D-glükopiranoz)-18-korona-6, M. Czugler, P. Bakó, L. Fenichel, L. Tőke, *Cryst. Struct. Comm.*, **1981**, 10, 511.

^[69] a) C.J.E. Kempster, H. Lipson, *Acta Cryst.*, **1972**, B34, 3674, b) D.V.M. Hofmann, *Acta Cryst.*, **2002**, B57, 489.

majd a modell-finomítás sikere igazolta^[68]. A kétfogású tengelyre felfűzött C_2 -szimmetriájú molekulák egymásra rétegezve a molekulák közepén végtelen csatornát képeznek a c tengely irányában (24. ábra). Kérdés, hogy erős kölcsönhatásra képes csoportok híján mi is az, ami ezt a molekula alakot megengedi, avagy kikényszeríti?

A 25. ábra a kristálytani c irányra merőleges nézete árulkodik a rácsot építő, a molekulák illeszkedését szabályozó hatásokról.



25. ábra. A PYRCRW kristályszerkezet molekulamodelljeinek illeszkedése b irányból, jelezve az igen rövid (2,17 Å) H...H kontaktust, valamint a molekula felszín H-atomokkal borítottságát.

A kristálybeli illeszkedés oldalnézete és a konkáv-konvex oldalával szorosan egymásra illeszkedő és egymással kiegészíthető „U”-alakú molekulák magyarázták a kristály kétfogású tengely irányú fölépítését. A krisztallográfiai c tengely irányában a szomszédos molekulák közt a H...H kontaktusok 2,17 és 2,55 Å értékei a rács c tengely irányú méretét szabják meg. A legrövidebb 2,17 Å távolság a cukor-korona anellációs pontjaiban (C2–C3 atomok) transz (*antiperiplanáris*) helyzetű szomszédos H-atomjai és az alsó-felső molekulák ugyanezen H-atomjai közt van.

4.4.2 C_2 -szimmetria a heterokálix[8]arének makrociklusában

A C_2 -szimmetriájú kelyhek^[38] (REQVEO, REQVIS és REQVOY, 2.3.1. táblázat) eseteire $Z'=1/2$ érték a gazdamolekulákra érvényes. Ezekben az asszociátumokban vendégmolekulák még abban az esetben sem használják jól a C_2 -szimmetriát, amikor az a molekulaszimmetriájuk miatt lehetséges volna (pl. diklórmetán a REQVEO-ben digiren ülve is rendezetlen). Mindhárom esetben általános a vendég molekulák rendezetlensége. Úgy tűnik, hogy a vendégmolekulák

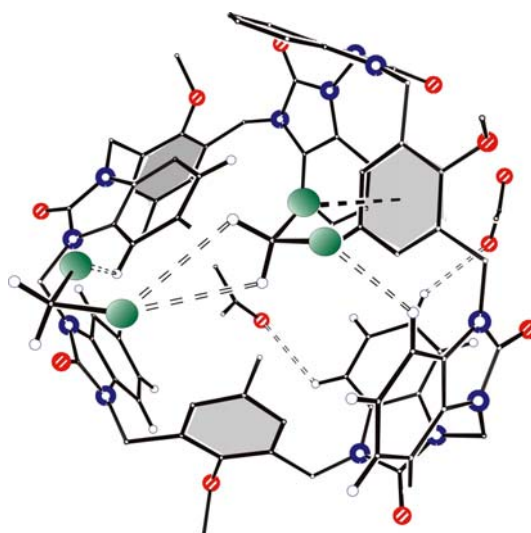
„fizetik meg” a kristályosodás entrópinövekedésének árát. E kristályszerkezetek több érdekes vonása közül a 8-as makro-gyűrű kör alaktól való eltérésének egyszerű mérőszámait (v.ö. 4.4.2. táblázat) ismertetem.

4.4.2. táblázat. Jellemző távolságok a gyűrűk szembenálló atomjainál, maximális eltérésük (aszféricitás, Δsp), és az áthidaló metilén csoportok legkisebb négyzetes fősíktól való eltérése becsült hibáival (Å) a három C_2 -szimmetriájú heterokálix[8]arén-ben.

| Vegyület | d_{\min} (Å) | d_{\max} (Å) | Δsp (Å) ^a | Δ (Å) |
|----------|----------------|----------------|------------------------------|--------------|
| REQVEO | 11,900(9) | 13,979(9) | 2,079 | 0,249(5) |
| REQVIS | 12,87(2) | 13,39(2) | 0,52 | 0,163(6) |
| REQVOY | 11,775(4) | 13,898(4) | 2,123 | 0,423(2) |

^a Δsp aszféricitás paraméter: $\Delta sp = d_{\max} - d_{\min}$

Ellentétben a *szimmetrikus* heterokálix-arén szerkezetekkel, a máig legnagyobb tagszámú, *aszimmetrikus* heterokálix[9]arén gazda által felépített kristályban (NIGRAW)^[70] mind a két diklórmétán, mind pedig a két aceton vendégmolekula rendezett. Mindegyiket többé-kevésbé erős kötőerő tartja kaszkádszerűen egymáshoz vagy a gazdamolekulához kapcsolva (26. ábra).



26. ábra. NIGRAW^[70]: a 9-tagú hetero-kálix kristályában az általános pozícióban levő oldószer-molekulák rendezettek, vonzó hatások láncá fűzi őket egymáshoz és a gazdamolekulához.

Ez a szerkezet is utal arra, hogy nemcsak az aszimmetria és a szimmetria fogalmai egészítik ki egymást, hanem ezek megjelenése a rend és rendezetlenség egymásnak látszólag ellentmondó, de egymást mégiscsak kiegészítő formáiban is megnyilvánul.

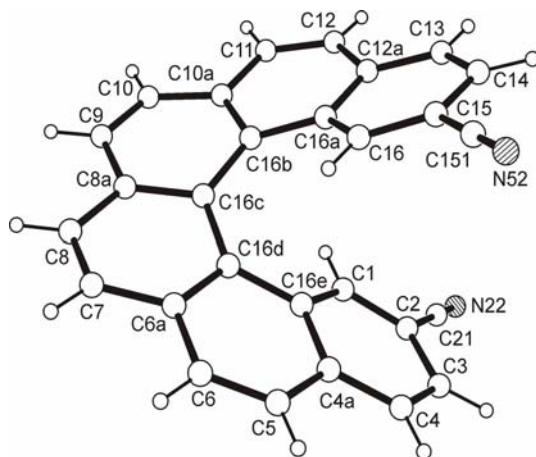
4.5 Hexahelicének: kémiai kötés a C_2 tengelyen

Claudia Wachsmann egy sor hexahelicén származékot szintetizált a 90-es évek közepén. A hexahelicén és származékai – amellet, hogy a konformációs kiralitás jeles képviselői – sok szempontból rendkívül érdekes vegyületcsaládot alkotnak^[71]. A tanulmányozott vegyületek kiroptikai tulajdonságait közölték^[72], a

^[70] J.Trepte, M.Czugler, K.Gloe, E.Weber, *Chem. Comm.*, **1997**, 1461.

^[71] C.Wachsmann, E.Weber, M.Czugler, W.Seichter, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 2863.

kristályszerkezetét részletesen leírtuk^[71], így csak a hexahelicének szimmetria tulajdonságaival foglalkozom. A szimmetrikusan szubsztituált hexahelicének alakjának a várakozás szerint a C_2 -szimmetriát kellene mutatnia. Az általában C_2 - C_4 ill. C_{13} - C_{15} atomjain diszubsztituált molekulák azonban nem így viselkedtek. Az öt meghatározott szerkezetből krisztallográfiai formában csak egy esetben (UJOCOL, hexagonális $P6_122$, $Z'=1/2$) jelenik meg a tökéletes kétfogású szimmetria (27. ábra).



27. ábra. Az UJOCOL molekulaszervezete a hexahelicének atomszámozásával. A molekula *öböl* régióját a C_{16a} és C_{16e} közötti atomok láncolata határolja.

Egy esetben találtunk zárványt (XITZIJ), rendezetlen aceton vendégmolekulával. Utóbbi 1:1 sztöchiometriával triklin $P\bar{1}$ tércsoportban kristályosodott, tehát krisztallográfiai szimmetriát nem mutat. A másik három szerkezetből egy rombos $Pna2_1$ ($Z'=2$), a többi monoklin $P2_1/c$ tércsoportban ($Z'=1$) kristályosodott (4.5 táblázat).

4.5 táblázat. A hexahelicének krisztallográfiai jellemzőinek rövid összefoglalása

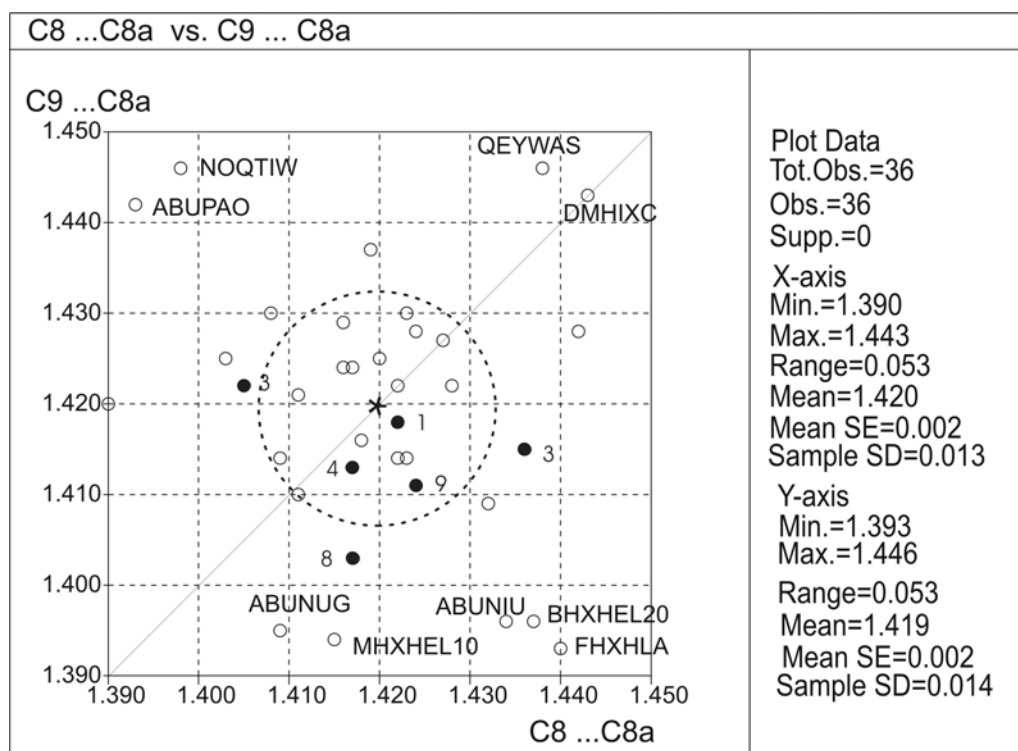
| REFCODE/Szám | UJOCOL/1 | UJOCUR/3 | XITZIJ/4 | UJODAY/8 | UJODEC/9 |
|----------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Képlet | $C_{28}H_{14}N_2$ | $C_{30}H_{20}O_4$ | $C_{36}H_{32}O_4 \cdot C_3H_6O$ | $C_{28}H_{20}O_2$ | $C_{52}H_{36}O_2$ |
| Kristályrendszer | hexagonális | rombos | triklin | monoklin | monoklin |
| Tércsoport | $P6_122$ (No. 178) | $Pna2_1$ (No. 33) | $P\bar{1}$ (No. 2) | $P2_1/n$ (No. 14) | $P2_1/a$ (No. 14) |
| Z | 12 | 8 | 2 | 4 | 4 |
| Z' | 0,5 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| a (Å) | 9,736(1) | 20,040(1) | 11,119(4) | 13,437(3) | 12,540(3) |
| b (Å) | 9,736(1) | 16,835(1) | 11,426(3) | 11,197(3) | 22,71(3) |
| c (Å) | 70,731(3) | 13,140(1) | 13,779(4) | 14,643(3) | 12,901(3) |
| α (°) | 90 | 90 | 94,44(2) | 90 | 90 |
| β (°) | 90 | 90 | 100,90(2) | 115,51(2) | 94,51(3) |
| γ (°) | 120 | 90 | 104,73(2) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 5806,3(9) | 4433,1(5) | 1647,9(9) | 1988,3(9) | 3591,8(13) |
| D_c (Mg/m ³) | 1,299 | 1,332 | 1,182 | 1,298 | 1,281 |
| Független adat | 3989 | 5990 | 4612 | 4086 | 6888 |
| Refl. $I > 2.0\sigma$ (I) | 3053 | 5143 | 2338 | 3417 | 4436 |

^[72] F.Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1717.

| | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $R_1, wR^2(>2\sigma)$ | 0,0411, 0,1186 | 0,0384, 0,1053 | 0,0842, 0,2686 | 0,0436, 0,1333 | 0,0528, 0,1416 |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|

A jellegzetes alakú molekula-család finomszerkezetét és alakját meghatározó okok jobb megismerésére érdemesnek találtam a hexahelicének adatbanki analízisét. Az így nyert információ segítheti a kiroptikai tulajdonságaik ok-okozati összefüggéseinek jobb megvilágítását is.

Saját szerkezeteinken túl 24 független kristályszerkezet-meghatározás eredményét találtam a CSD-ben (V5.23, 2002. április). Ezeket együtt a PREQUEST^[73] program segítségével mini-adatbankká alakítva a VISTA^[74] statisztikai programmal dolgoztam föl^[71].



B)

28. ábra. Az öböllel szembeni két kötés (C8-C8a és C9-C8a) hosszának szórásdiagramja a 36 helicen adatbázisban. A fekete pontok a saját szerkezetek. Az átló az ideálisan szimmetrikus, a pontozott kör pedig az egyszeres becslőt hibahatárt jelzi a csillaggal jelölt átlagértéktől számítva.

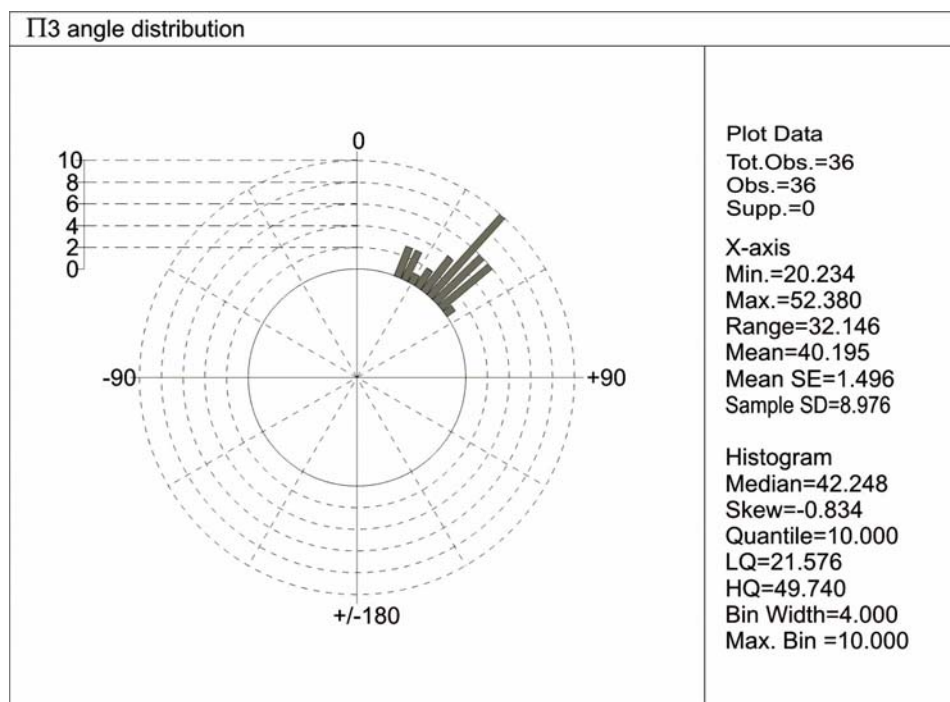
Az elemzések lényegét ábrásorozat mutatja be. Elsőként a molekula “öböl-régiójának” kötésgeometriáját vizsgáltam, az öböllel szembeni kémiai kötések hosszának eloszlásában (28. ábra). Az eloszlás e régió aromaticitásáról is árulkodik. Ha a két kötés egyforma, akkor a pontoknak az átlón kellene elhelyezkedniük. Ez a 36 közül csak négy pontra igaz. Ugyanakkor az egyszeres becslőt hiba körön belül van a szerkezetek többsége, ezek e kötéshosszak alapján gyakorlatilag szimmetrikusnak tekinthetők lennének. A körön kívülállók nagyrészt aszimmetrikusan szubsztituált, királis tércsoportban kristályosodó vegyületek. Az

^[73] PREQUEST Manual, http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/csd_doc/prequest/zprquest.htm

^[74] VISTA 2.0 Manual, http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/csd_doc/vista/zvista2a.html

eloszlás átlaga (1,420 Å) a benzol aromás kötésénél hosszabb értéket mutat, kissé csökkent aromacitást jelezve.

A hexahelicén nyílásszög (az ún. Π_3 szög, a molekula két π_2 és π_3 fősíkjának hajlásszöge^[75]) eloszlását mutatja 29. ábra.

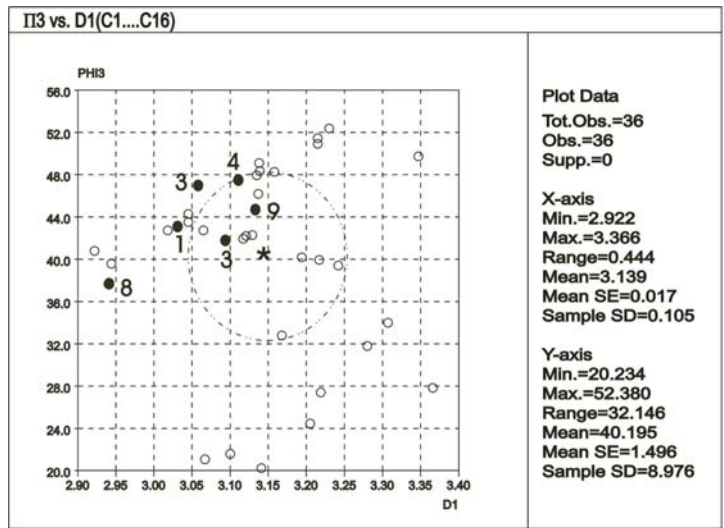


29. ábra. A Π_3 szögek eloszlása a 36 szerkezeti modellben.

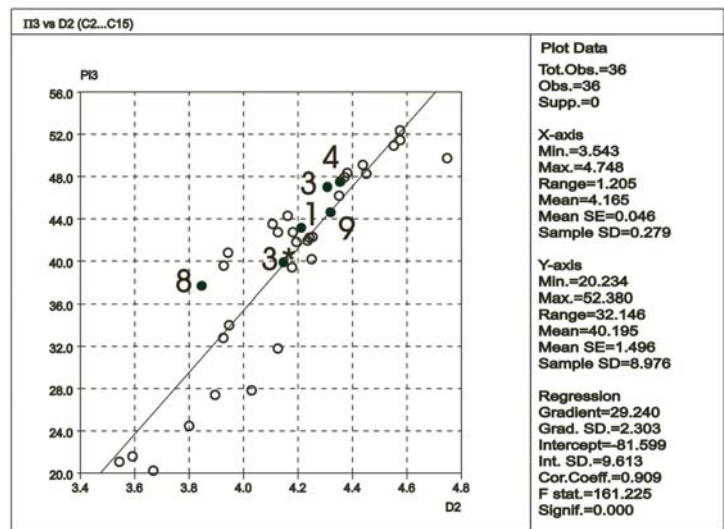
A Π_3 szög a molekula alak talán legföltűnőbb alak-jellemzője, átlaga 40,2°. A poláris hisztogramon látható erősen torzult *Gauss*-eloszlás 32°-os kiterjedése arról tanúskodik, hogy a várakozással ellentétben a hexahelicén váz nem annyira merev. A két „naftil” molekulaszárnynak a középső naftil részhez való hajlását jellemző, π_1 és π_2 , illetve π_2 és π_3 síkok hajlását jellemző Π_1 és Π_2 szögek^[75] eloszlása kicsit szűkebb, és azt sugallja, hogy a molekula alak torzulásáért a molekula központi része felelős.

Erről további információt kapunk, ha a Π_3 nyílásszöget és az öbölregió szimmetrikusan elhelyezkedő atomjai távolságának korrelációját vizsgáljuk (30. ábra).

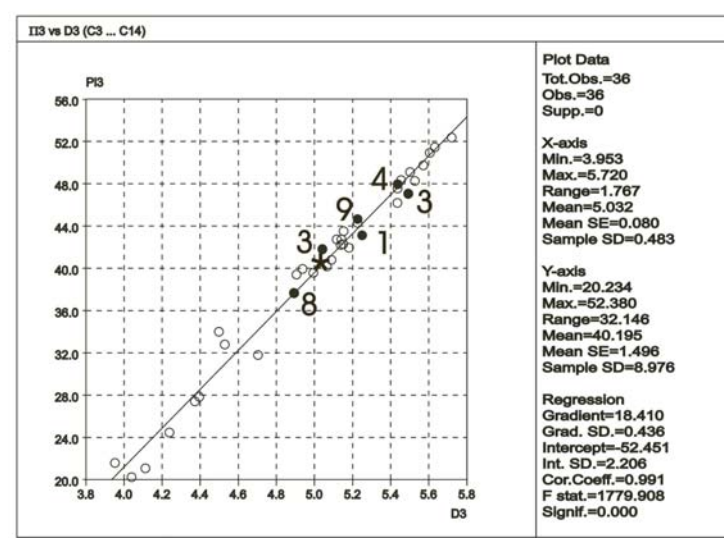
^[75] R.H.Martin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1974, 13, 649



D)



E)



F)

30. ábra. D) A Π3 szögek vs. D1 távolságok (Å) szórásdiagramja. Csillag jelöli az átlagérték helyét (40,2°, 3,139 Å), pontvonalas kör az egyszeres becscült hibahatárt az átlagtól nézve.

E) A Π3 szögek vs. D2 távolságok (Å) szórásdiagramja. Csillag jelöli az átlagérték helyét (40,2°, 4,165 Å), a regressziós egyenes 36 adatból számított.

F) A Π3 szögek vs. D3 távolságok (Å) szórásdiagramja. Csillag jelöli az átlagérték helyét (40,2°, 5,032 Å), a regressziós egyenes 36 adatból számított.

A legbelül elhelyezkedő $D1$ ($C1\cdots C16$) távolság ($\Pi3$ vs $D1$, 4.5.d ábra) semmiféle korrelációt nem mutat a $\Pi3$ szöggel. Azonban kifelé haladva a $C2\cdots C15$ ($D2$) és különösen a $C3\cdots C14$ ($D3$) távolságok korrelációja (4.5.e.-f. ábrák) a $D2$ távolság esetén megfelelő ($\Pi3 / D2$: 91%), majd a $D3$ esetében kiváló ($\Pi3 / D3$: 99%) lesz. Ebből a viselkedésből arra következtethetünk, hogy az öbölben belül elhelyezkedő molekularész szterikus zsúfoltsága kifelé haladva jelentősen enyhül.

A $D1$ - $D3$ távolságok átlagértékei közül a $D1$ különösen sokat mondó. Értéke mintegy 0,3 Å-mel rövidebb a C-atom *van der Waals* sugara kétszeresénél. Tehát a molekula torzulásáért a föltételezett szimmetriatengely közvetlen környezetének zsúfoltsága a felelős. A statisztikai kép mutatja azt a tartományt is, amiben ezek a molekula-geometriák előfordulnak.

4.6 Következtetések a C_2 -szimmetria eseteiből

- * A C_2 tengelyt *egy pontban* metsző molekulák könnyebben őrzik meg ezt a szimmetriát.
- * A vizsgált molekulák önmagát kiegészítő belső felülete a C_2 tengelyt hatékonyan kihasználhatja.
- * Hasonlóan a tükörsíkhoz, a szimmetriától való eltérés kis deformációkon keresztül könnyen létrejön.
- * A C_2 szimmetrikus asszociátumokban e szimmetria kényszerei és a vendégek rendezettsége összeegyeztethető.



5. C₃-SZIMMETRIÁJÚ MOLEKULÁK

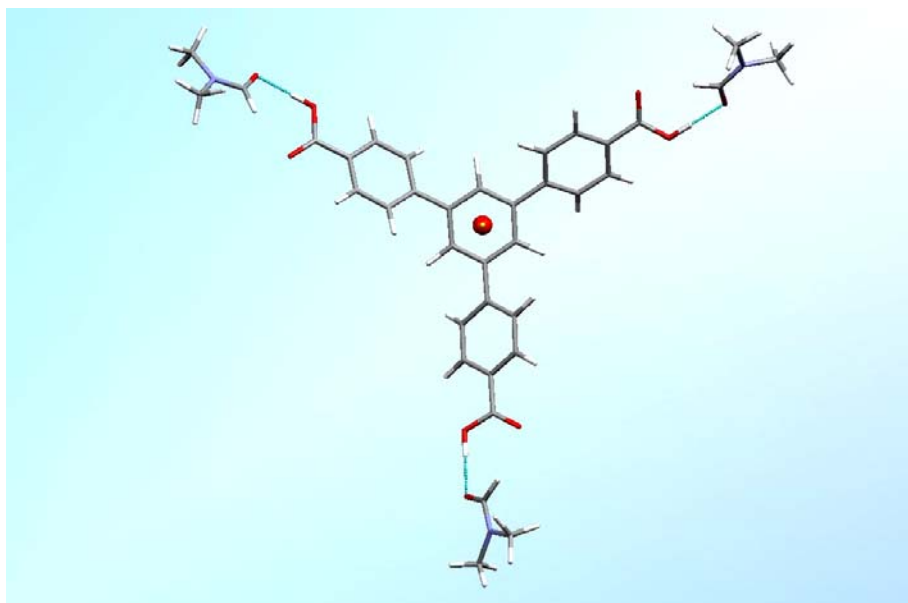
Egy atomon átmenő, C₃ forgástengelyt kristályrácsában is megvalósító szerkezettel *saját* vizsgálataim során eddig nem találkoztam. Atomon vagy kémiai kötésben átmenő molekuláris C₃ *tengely* krisztallográfiai szimmetriájával akkor sem találkoztam, amikor a molekula saját szimmetriája miatt arra lehetőség lett volna^[76]. Így a C₃-szimmetria tárgyalását a legkisebb lehetséges centrumként a benzolgyűrűn átmenő kristályszerkezetekkel kezdem.

5.1 Benzol vázú Piedfort-komplexek

A David MacNicol által „Piedfort”-típusúnak elnevezett asszociáció^[77] egy olyan különleges dimer alkat megjelölésére szolgál, ahol egymáshoz képest kb. 60°-kal elforgatott, szimmetrikusan triszubsztituált aromás gyűrűk rétegződnek egymásra úgy, hogy felülnézetben egy pszeudo-hatfokúsú, dupla aromás gyűrű vastagságú egység alakul ki (*n. b.* innen a numizmatikából kölcsönzött elnevezés). A hetero-aromás (triazin vázra épülő) Piedfortokon végzett kutatásainkat itt nem tárgyalom.

5.1.1 A trisz-(karboxifenil)-benzol : DMF 1:3 komplex

Az első, homoaromás (benzol) vázra épült Piedfort struktúrájú kristály szerkezetét MacNicol névadó munkája^[77] előtt két évvel publikáltuk^[78]. A GEMBEF kristályszerkezetét még 1986-ban, egy tanulmányúton határoztam meg (a kristály tércsoportja trigonális $R\bar{3}$, $Z'=1/3$) (31. ábra).



^[76] GERLIY: C.E.O.Roesky, M.Czugler, E.Weber, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **1997**, 212, 327.

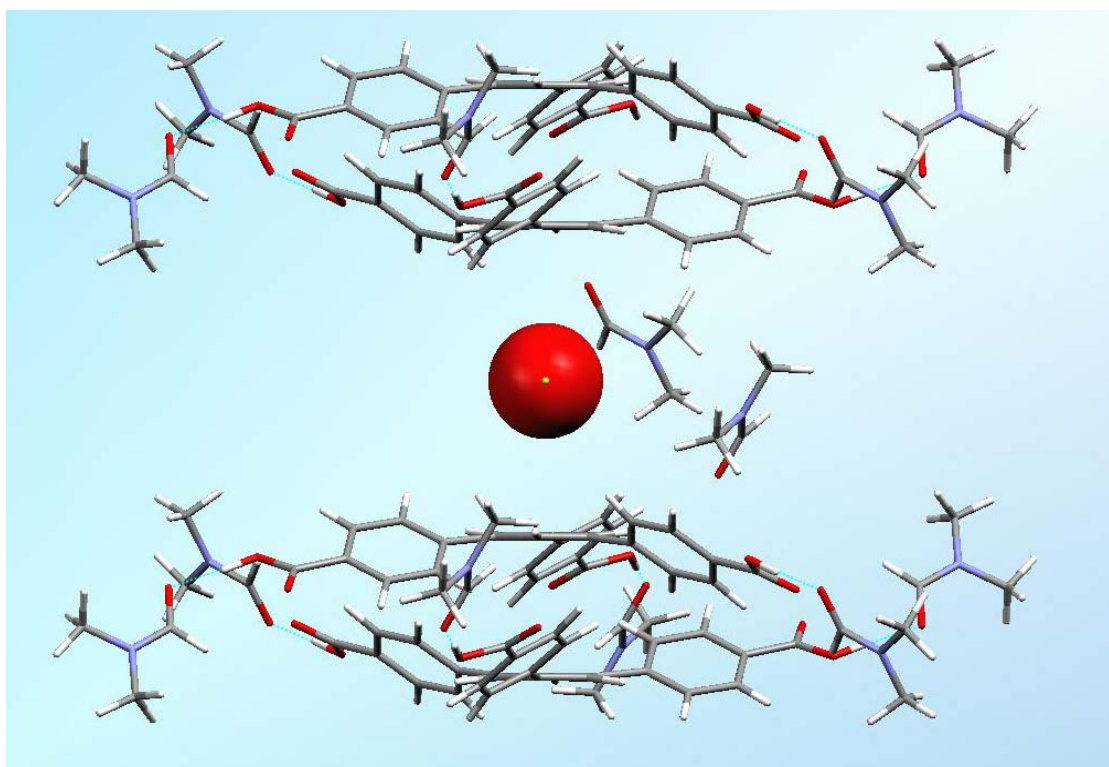
^[77] A.S. Jessiman, D.D. MacNicol, P.R. Mallinson, I. Vallance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1619.

^[78] E.Weber, M.Hecker, E.Koepp, W.Orlia, M.Czugler, I.Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1988**, 1251.

31. ábra. A GEMBEF kristályszerkezetének molekulamodellje, a vízmolekulát piros gömb, a H-hidakat szaggatott vonal jelzi.

Az illeszkedés jellemzőjeként leírtam a kristálybéli elrendezés fő mérőszámait: a Piedfort-párt egymástól 3,66 Å távolságra, ideális 60°-kal elfordított trikarbonsav gazdamolekulák alkotják.

A szerkezet elemzésekor az aromás gyűrűk páirjai közt talált elektronsűrűségmaradékot vízként azonosítottam. Mivel ez a víz háromfogású tengelyen ül, nyilvánvalóan rendezetlen. A vízmolekulát körbevevő 8,14 Å távolság a két szomszédos Piedfort-pár fenilgyűrű centrumai közt (32. ábra) a nagyobbak közé tartozik, összehasonlítva a sok évvel később leírt „BigMac” típusal.



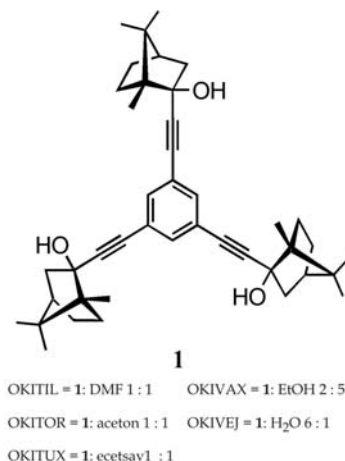
32. ábra. A GEMBEF kristályszerkezetében a két Piedfort-pár közti vízmolekulát *van der Waals* sugarú piros gömb jelzi. A szomszédos gazdamolekulák által kötött DMF vendégek oldalról határolják a vizet, jelezve az itt *nem* ábrázolt, de a 3-fogású tengely által generált további négy (2x2) DMF helyét.

A vízmolekula környezetéből nyilvánvaló, hogy itt hidrofób környezetben lévő, a ciklodextrinek üregében találhatóhoz hasonlóan „nagy energiájú” (pontosabban nagy entrópiájú) vízmolekulákhoz^[79] hasonló vízzel van dolgunk. Ugyancsak világos, hogy a szórási képességét (és tömegarányát is) tekintve a víz hozzájárulása a diffrakciós képhez kicsi. Észre kell vegyünk, hogy a DMF vendégmolekula egy H-híddal való rögzítése teszi lehetővé, hogy a DMF a karboxil csoport síkjából kifordulva helyezkedjen el. Így képes a 32. ábrán részben bemutatott DMF köpeny a vízmolekula helyét teljesen körülölelni.

^[79] B. Hingerty, W. Saenger, *Nature*, **1975**, 255, 396.

5.1.2 Az első királis Piedfort-kristályok

A C_3 -szimmetriájú molekulák több kutatási területen, pl. koordinatív molekula-panelként^[80], méretre szabott óriás pórusokban^[81], önszerveződő fém-ciklusokban^[82] való alkalmazhatóságuk miatt népszerűek. A Piedfort-félék^[77] a háromfogású molekulák asszociációjának egy különösen nehezen létrehozható alcsoportja. A természetes borneolból egyszerű kémiai szintézissel *Petros Korkas* egy sor *inil-borneol* végződésű szimmetrikus *di-*, *tri-*, *tetra-* és *hexa-*szubsztituált benzol származékot állított elő. A sok figyelemreméltó vegyület közül a háromfogású forgási szimmetriájú (v.ö. 4. séma) asszociátum kristályai azért is különösek, mert ezek kivétel nélkül Piedfort-párokat képeznek. Ezek alkotják az első királis Piedfort-rendszert^[83].



4. séma. A tritininilborneol-benzol (1) és zárványai.

A gazda kristályos asszociátumait különböző oldószerekből való kristályosításával („szupramolekuláris szintézis“) kaptuk meg. Az így képződött öt oldószer-zárvány (OKITIL, OKITOR, OKITUX, OKIVAX, OKIVEJ) kristályszerkezetének meghatározása a triklin rendszerbe tartozó OKIVEJ kivételével három esetben hexagonális, egy esetben pedig trigonális szimmetriát tárt föl. E változó sztöchiométriájú, királis gazda-vendég együttesek szerkezeti rendszerét legjobban asszociátumaikon belül H-hidakkal összetartott, különféle bonyolultságú Piedfort-párokba rendezett gazdamolekulák társulásaként jellemezhetjük.

A megfelelő oldószerekből kivált anyagok azoknak jellegétől függően izostrukturális vagy eltérő összetételű és különböző tércsoportú kristályokat eredményeztek (5.1.2.1. táblázat). A „hagyományos” kémiai szubsztitúcióhoz hasonlóan a megfelelő szupramolekuláris reakciók termékei a kristályok. Az illető

^[80] K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7150.

^[81] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2001**, *291*, 1021.

^[82] P. J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 19.

^[83] M. Czugler, E. Weber, L. Párkányi, P. P. Korkas, P. Bombicz, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3741.

vendégmolekulák (a „reaktáns”) jellege szerint lesznek szubsztitúció vagy addíció termékeiként értelmezhető kristályos asszociátumok. A kovalens vagy ionos kötések topológiai szerepét más, gyengébb kölcsönhatások veszik át.

5.1.2.1. táblázat. Az OKITIL, OKITOR, OKITUX, OKIVAX és az OKIVEJ kristálytani adatainak összefoglalása, az egy gazdamolekulára vonatkozó Z'' érték megadásával

| REFCODE/Szám | OKITIL | OKITOR | OKITUX | OKIVAX | OKIVEJ |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Képlet | $3C_{42}H_{54}O_3 \cdot 3C_3H_7NO$ | $3C_{42}H_{54}O_3 \cdot 3C_3H_6O$ | $3C_{42}H_{54}O_3 \cdot 3C_2H_4O_2$ | $4C_{42}H_{54}O_3 \cdot 10C_2H_6O$ | $6 [C_{42}H_{54}O_3] \cdot H_2O$ |
| Kristályrendszer | hexagonális | hexagonális | hexagonális | trigonális | triklin |
| Térceport | $P6_3$ (No. 173) | $P6_3$ (No. 173) | $P6_3$ (No. 173) | $R3$ (No. 146) | $P1$ (No. 1) |
| Z | 6 | 6 | 6 | 12 | 1 |
| Z' | 1 | 1 | 1 | 4/3 | 6 |
| Z'' | 1/3 | 1/3 | 1/3 | 1/3 | - |
| a (Å) | 19,268(1) | 19,349(3) | 19,326(1) | 19,348(3) | 16,909(1) |
| b (Å) | 19,268(1) | 19,349(3) | 19,326(1) | 19,348(3) | 18,772(1) |
| c (Å) | 19,415(1) | 18,628(6) | 18,678(5) | 42,266(8) | 21,346(1) |
| α (°) | 90 | | | | 111,46(1) |
| β (°) | 90 | | | | 103,38(1) |
| γ (°) | 120 | | | | 107,74(1) |
| V (Å ³) | 6242.2(6) | 6040(2) | 6042(2) | 13702(4) | 5538,4(5) |
| D_c (Mg/m ³) | 1,085 | 1,097 | 1,100 | 1,050 | 1,097 |
| Független adat | 4337 | 4979 | 8007 | 6101 | 23417 |
| Adat/kénysz./param | 4337/267/452 | 4979/571/447 | 8007/286/442 | 6101/1200/650 | 23417/3477/2503 |
| $R_1, wR^2 \text{ I} > 2\sigma(I)$ | 0,0446, 0,1034 | 0,0950, 0,2467 | 0,0377, 0,0926 | 0,0969, 0,2665 | 0,0663, 0,1764 |

A táblázatból kiviláglik, hogy a kristályszerkezetek szimmetriáik szerint három csoportba oszthatóak. Az öt molekula közül három primitív hexagonális és izostrukturális (OKITIL, OKITOR és OKITUX). Az OKIVAX trigonális, mintegy kétszer akkora térfogatú $R3$ elemi cella. Az ötödik kristály minden szempontból eltér az előzőektől. Ugyan hat gazdamolekula van a cellában, de az OKIVEJ cella $P1$ szimmetriája a lehető legnagyobb eltérést mutatja a többitől. A kristályok gazda : vendég szöchiometriája is három csoportra oszlik.

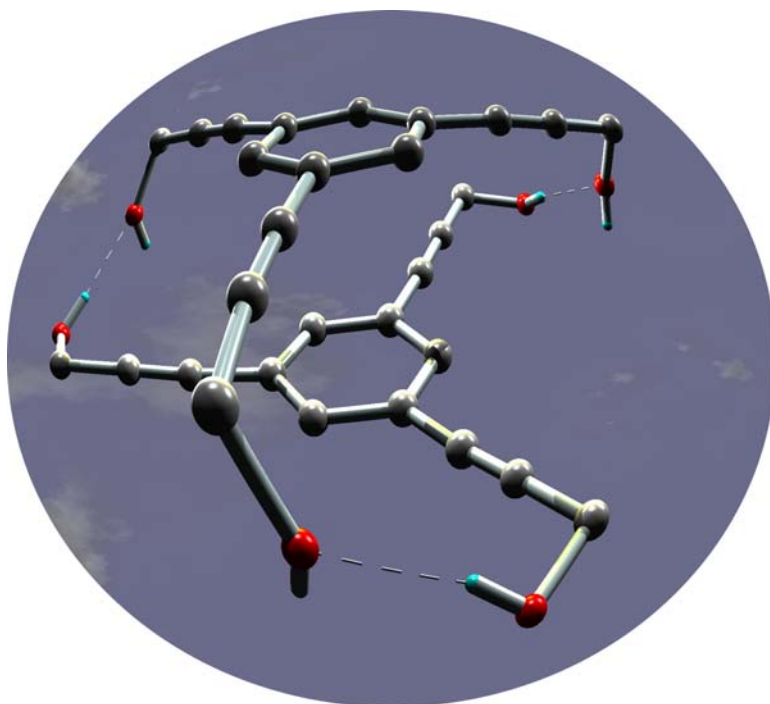
A hexagonális és trigonális térceportú kristályok mindegyikében minden gazdamolekula szimmetriája megfelel az ideálisnak, valódi háromfogású tengelyeken ülnek. A kristályok gazda : vendég asszociációjának módja is három különféle típust mutat.

A különbségek sorba vétele előtt észre kell vegyünk, hogy mind az öt kristályban megjelenik a Piedfort-pár képződést támogató alapmotívum, a hat hidroxil csoport közti három O–H \cdots O hidrogén híd. Az aromás rendszerek $\pi \cdots \pi$ átlapolását irányító és segítő, a három kámforos –OH csoport közti jellegzetes H-híd rendszer közös mind a három típus Piedfort-párjaiban.

A 33. ábra két, *triquetrum* néven ismert ősi szimbólum kombinációját molekuláris szinten reprezentálja. A szabadon maradó „lefelé irányított” –OH vektorok a zárványokban természetesen aktívak: ezek a csoportok vagy

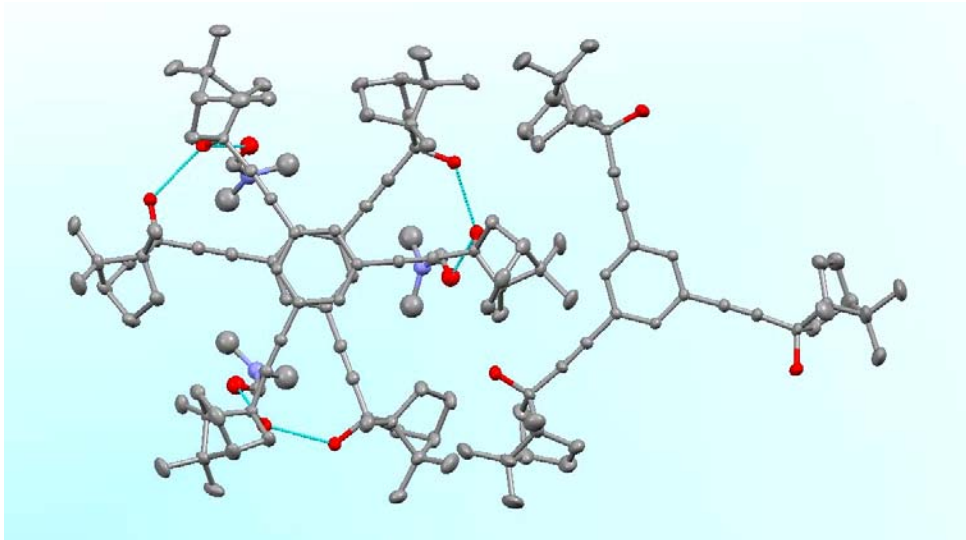
vendégmolekulákat kötnek meg (az 1:3 sztöchiometriát indokolva), vagy pedig oldalirányú kölcsönhatásokat fölépítve másik gazdamolekulákkal stabilizálják a kristályt. Nézzük meg, hogyan is alakul ki az aszimmetrikus egységek tartalma.

Azt tapasztaljuk, hogy a $Z'=1$ érték nem ad egyértelmű felvilágosítást. Az *első típusba* tartozó három $P6_3$ tércsoportú kristály esetén az aszimmetrikus egység ugyanis *három* független gazdamolekula *harmadot* és *egy* általános helyzetű vendégmolekulát tartalmaz.



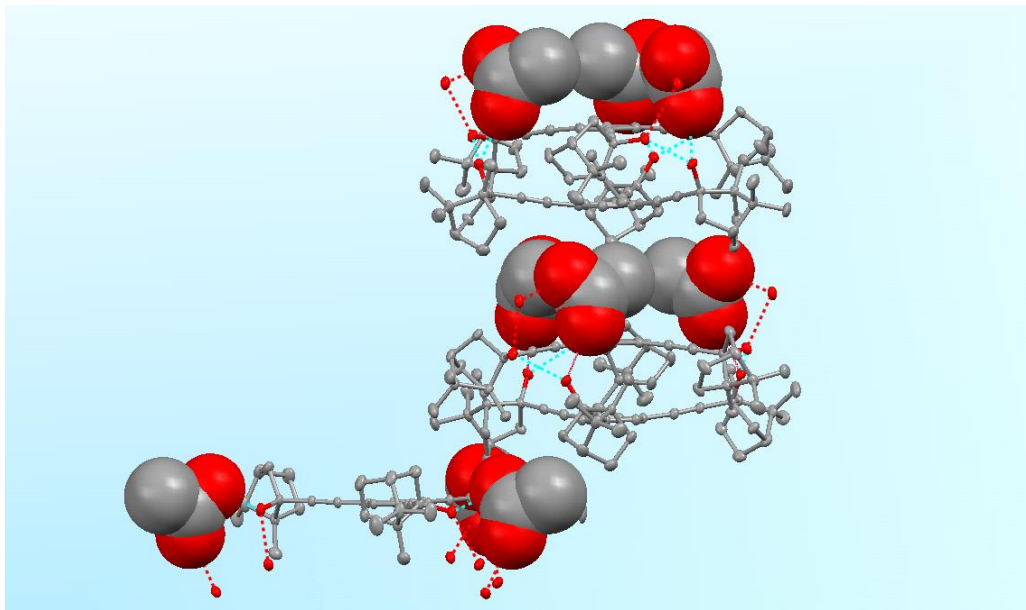
33. ábra. A Piedfort-pár fölös atomoktól megfosztott szerkezete H-hidakkal (OKITIL).

A három gazdából kettő azonos háromfogású tengelyen ülve alkotja a Piedfort-párt, míg a harmadik, vendégmolekulát nem kötő gazda független tengelyen ül, és a Piedfort-párok által alkotott „BigMac” hiperstruktúra „foglyaként” maga is bezárva ül a rácsban. A viszonyokat három kristályszerkezetben a 34. és 35. ábra szemlélteti.



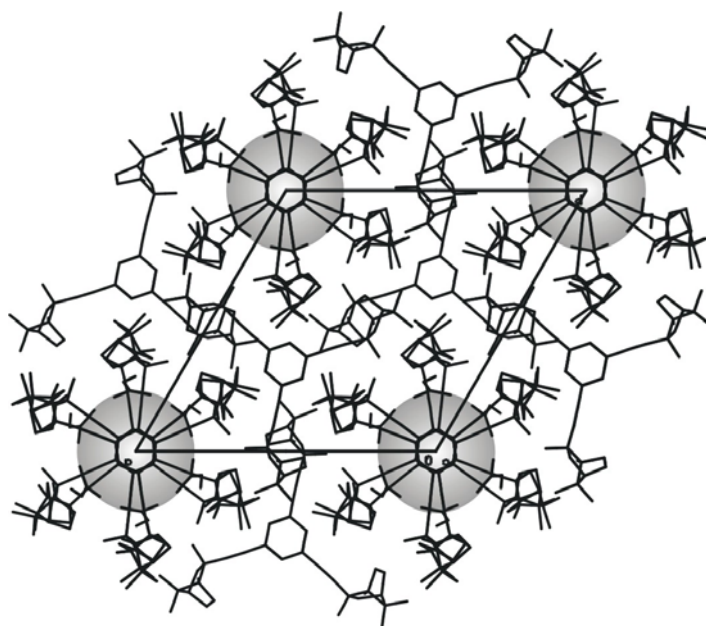
34. ábra. Az OKITIL kristályszerkezetének AEP molekulamodellje H-atomok nélkül, a vendég- és Piedfort köté H-hidak szaggatott vonallal, az első H-híd kontaktus pedig O-atomjaival jelölve.

A három hexagonális szerkezetben tehát a vendégmolekulák megkötése a Piedfort-párok közti térben, valamint a független háromfogású tengelyen ülő, a vendégmolekulát nem kötő gazda megjelenése a közös motívum. A Piedfort-párban lévő, egymástól közel 60° -kal elfordított gazdamolekulák szembenező hidroxil-csoportjai ugyanazt a képet mutatják, mint a kovalens hexa-szubsztituált analógé (ld. 6.2 fejezet).



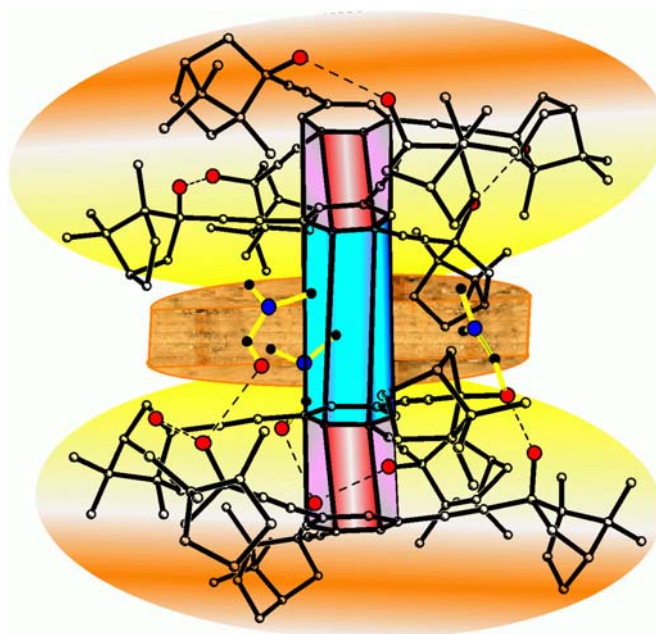
35. ábra. Az OKITUX illeszkedési modellje H-atomok nélkül, a vendég- és Piedfort köté H-hidak szaggatott vonallal, a vendégmolekulák atomjai térkitöltő ábrázolással jelölve.

Az első típusra a kristálybeli illeszkedést az elemi cellában a – mind a három szerkezetre érvényes – 36. ábra mutatja be.



36. ábra. Illeszkedés az OKITIL kristályszerkezetében H-atomok nélkül, a Piedfort- és a „BigMac”, valamint a vendégmolekulákat kötő H-hidak régióját az árnyékolás jelzi.

A kristályszerkezetek közös motívuma két Piedfort-pár által alkotott „Big Mac” struktúra. Az 37. ábra mutatja a hiperstruktúra jellegzetességeit: a vendégmolekulák töltelék-szerű tárolását, a Piedfort távolságot és annak nagyjából a dupláját kitevő távolságot a két Piedfort-pár közbülső aromás gyűrűi közt. Visszatekintve, a korábban közölt különböző, pl. heteroaromás centrumra épülő Piedfort rendszerekben^[85] is hasonló struktúrákat azonosíthatunk.



37. ábra. A „Big Mac” az OKITIL-ben.

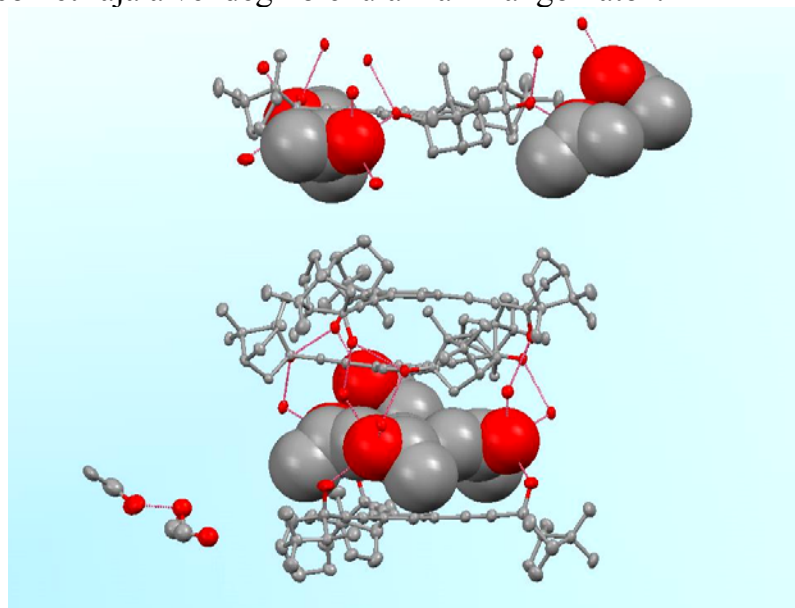
^[85] L.Fábián, P.Bombicz, M.Czugler, A.Kálmán, E.Weber, M.Hecker, *Supramol. Chem.*, **1999**, *11*, 151.

A Piedfort és a „BigMac” távolságok adatai (5.1.2.2. táblázat) jelzik, milyen hatásokat okoz a geometriai jellemzőkön a vendég molekulák változása.

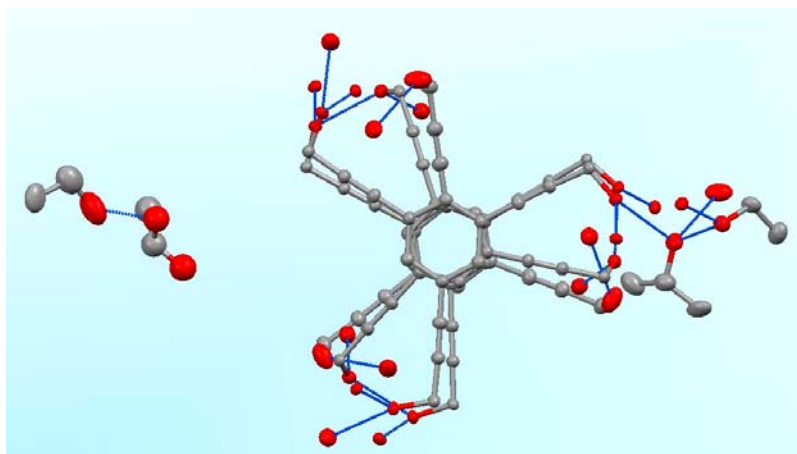
5.1.2.2. táblázat. Piedfort síktávolság (d_p , Å) és „Big Mac” távolságok (a két legbelső gyűrűközpont távolság egymást követő Piedfort-párban, d_B , Å) és a Piedfort aromás gyűrűközpontokon átmenő egyenesek szögei a négy hexagonális szerkezetben, illetőleg a minta átlagértéke, és 6 értékből becsült hibája az OKIVEJ-ben.

| Szerkezet | d_p (Å) | d_B (Å) | Szög (°) |
|-----------|-----------|--------------|----------|
| OKITIL | 3,346 | 6,362 | 180 |
| OKITOR | 3,326 | 5,988 | 180 |
| OKITUX | 3,346 | 5,993 | 180 |
| OKIVAX | 3,334 | 6,773, 8,212 | 180 |
| OKIVEJ | 3,57(12) | 7,15(13) | 172(6) |

Látható, hogy a két Piedfort-pár közti távolság a vendégmolekulától is függően, 5,9-8,2 Å között változik. Ez az értékhatár az előbb ismertetett GEMBEF szerkezetében talált 8,15 Å értékkel együtt képviseli azt a több mint 2 Å szélességű távolság-tartományt, amelyben a homoaromás központú Piedfort-párt képző molekulák geometriája a vendégmolekulákkal “hangolható”.



I.

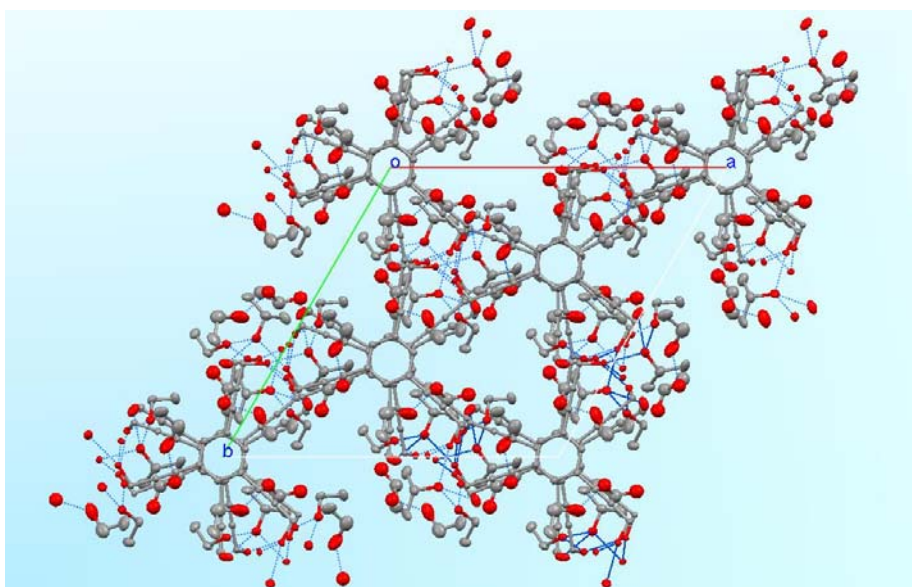


II.

38. ábra. I.) Az OKIVAX kristály molekulamodellje H-atomok nélkül és némely vendég-rögzítő H-híddal, II.) A szerkezet a borneol C–OH csoportig lekopasztott H-atomok nélküli modelljének háromfogsú tengely felőli nézete, a gazdákat kötő H-híd kapcsolat jelzésével, AEP ábrázolással.

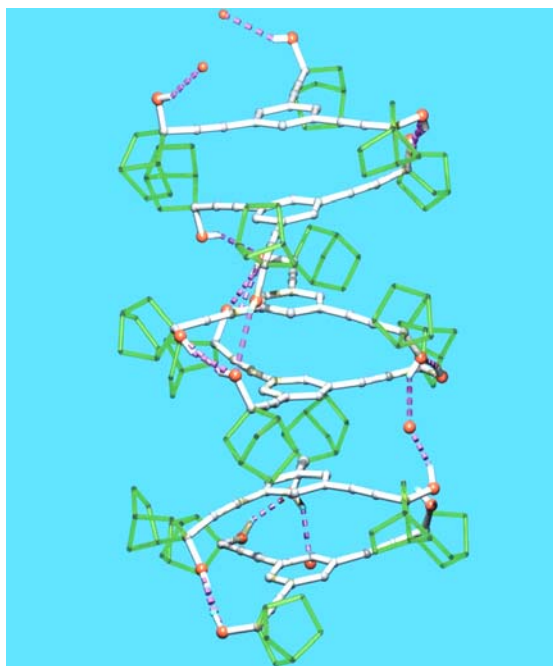
A heteromolekuláris Piedfort-asszociáció *második típusát* a trigonális rendszerbe tartozó OKIVAX képviseli. Ebben a kristályban már az $R3$ tércsoport összes háromfogsú tengelyén Piedfort-párt találunk. A molekulaszervezet Piedfort-párját azonban, egymáshoz képest ugyancsak 60° -kal elforgatott magányos tri-(inilborneol)-benzol gazdamolekula határolja (38. ábra). Ezek az egymáshoz ugyancsak 60° -kal elforgatott magányos gazdamolekulák a Piedfort-párt két oldaláról határolva egy csonkított „BigMac”-nek nevezhető struktúrát hoznak létre. Így a korábbi hexagonális szerkezetekben a független háromfogsú tengelyen ülő, és Piedfort-párt nem képző gazdamolekula rákerül a Piedfort-párral azonos szimmetriatengelyre. Ugyanakkor ezek a molekulák a c tengely irányában, mintegy fél egységnyi eltolással – ugyancsak oldalról – H-hidakkal kötődnek a szomszédos háromfogsú tengelyen ülő Piedfort-párhoz. Ezzel magyarázható, hogy az OKIVAX ortogonális c tengelyének hossza a többi kristály c tengelyének több mint kétszerese.

Amint az a rács illeszkedési képén jól látszik (39. ábra), az etanol molekulák mintegy szolvárburokként veszik körül a gazdamolekulákat.

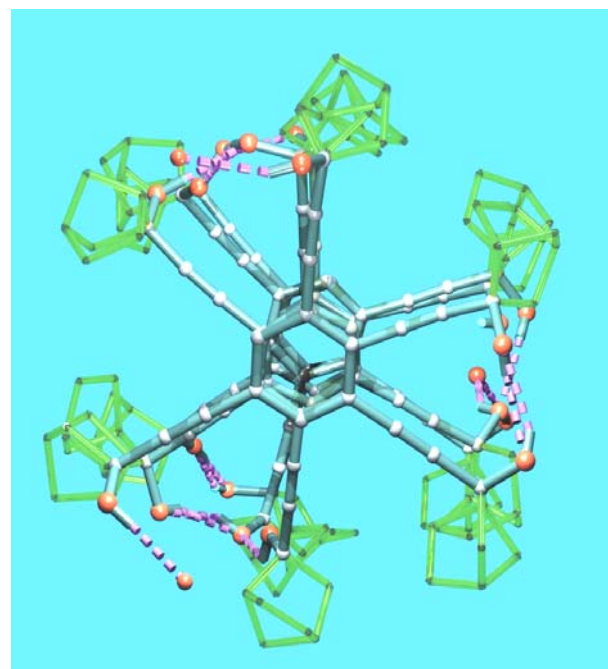


39. ábra. Az OKIVAX megkopasztott gazdamolekulái és vendégei H-hídjaikkal (AEP ábrázolás).

Az építkezés hierarchiájában a *harmadik* bonyolultsági fokot az OKIVEJ szerkezete képviseli. Ebben a *P1* tércsoportban kristályosodott rendszerben hat gazdamolekulára esik egyetlen víz. A 6:1 sztöchiometriát inkább a 12:2 aránnyal helyesebb leírni, mivel a víz két, egymástól kb. 1 Å-re lévő feles betöltöttségű helyet foglal el a rácsban. Kiterjedt H-híd rendszer köti össze a molekulákat (40. ábra).



I.
40. ábra. Az OKIVEJ kristályszerkezetében fölépített szupermolekula oldalnézete (I.) és a triklin *c* tengely közeli felülnézete (II.). A kámfor részeket üvegszerű kötések, a H-hidakat szaggatott kötések jelzik.



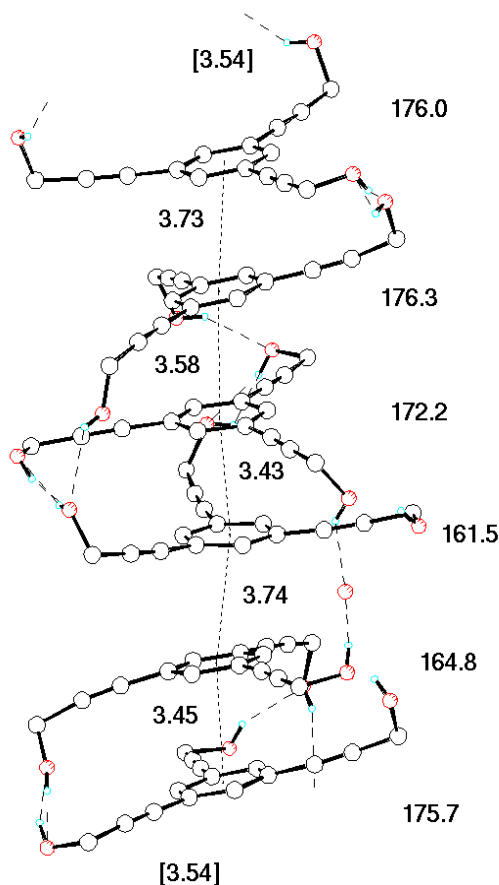
Az egymásra épült,

c tengely irányában a kristály milliányi molekuláját egymásba fűző Piedfort-párok halmazának a hexagonális szimmetriától való eltérését a vízmolekula aszimmetrikus beépülése okozhatja.

Az 41. ábra mutatja, hogy a gyűrűcentrumok viszonylag kolineáris elrendezését azok 175°-os átlagától való jó tíz fokos eltéréssel a vízmolekula környezete töri csak meg. A kolineáris részek átlaga gyakorlatilag azonos az egyetlen ismert kovalens [4]chochin* kristályszerkezetében talált megfelelő szögértékkel^[86].

* Ez a rövid [*n*]ciklofán elnevezés egy régi japán lampion típusra utal, v.ö. [84] és [87]

^[86] H. Mizuno, K. Nishiguchi, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, N. Morimoto, *Acta Cryst.*, **1977**, B33, 329.



[4]chochin: 3.02 Å, 176.8°

41. ábra. Az OKIVEJ aromás gyűrűközpontjainak távolságai egymáshoz, és az őket összekötő egyenesek hajlásszögeinek értékei, összehasonlítva a legnagyobb ismert kovalens *p*-[4]ciklofán szerkezettel^[86].

Az eddigi információkból látjuk, hogy a Piedfort-párok eddig le nem írt módon rendeződnek még nagyobb szabályos asszociátumokká. Ezeket a közismert gyorsétterem ipari termékéhez való formai hasonlóságuk miatt „Big Mac” alakzatoknak neveztük. Megjelenésük, alakjuk nyilvánvalóan függ a vendégmolekula méretétől, mivel ez utóbbiakat előnyösen a Piedfort-párok közé bezárva találjuk meg.

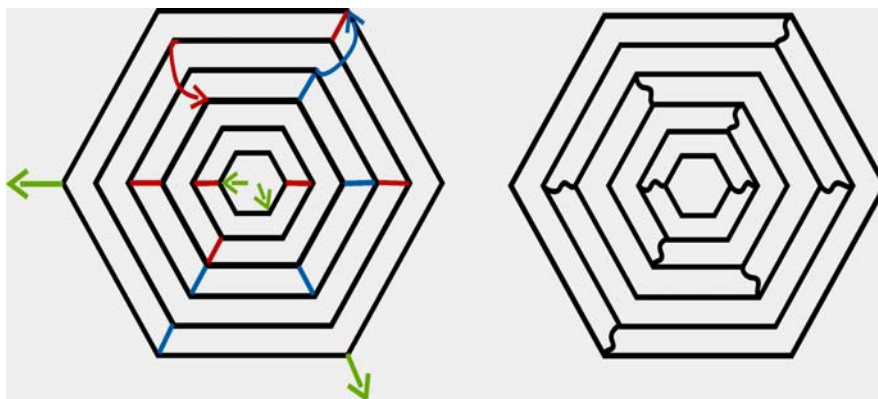
Az OKIVEJ kristályában a hidrogén-hidak szervező ereje annak ellenére meggyőző (40-41. ábrák), hogy a beépülő vízmolekula elrontja a hexagonális vagy trigonális szimmetria kialakulásának lehetőségét. Jogosnak tűnik, hogy szerkezetépítő képességük szempontjából a H-hidak szerepét összehasonlítsuk a kovalens kötésekével.

A kovalens [6]chochin^[84] (a japán szerzők *Mislow* által átvett elnevezése szerint) aromás gyűrűit átkötő kovalens kötések topológiáját^[87] az OKIVEJ H-híd kapcsolataival összevetve azt látjuk, hogy az analógia igen jól illik ezekre az egészen különböző céllal létrehozott rendszerekre. A H-hidak – kevés kivétellel – ugyanazt a topológiát hozzák létre (42. ábra), mint az ugyancsak hat tagból álló

^[84] M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, H. Kametani, *J. Org. Chem.*, **1976**, *42*, 287.

^[87] K. Mislow in *Top. Stereochem. Vol. 22*, (Ed.: S. E. Denmark), Wiley, New York-Toronto, **1999**, pp. 33.

kovalens szintézis analóg, ami a H-hidak flexibilitását figyelembe véve elismerésre méltó „teljesítmény”.



42. ábra. Az OKIVEJ H-hídjainak és a kovalens [6]chochin topológiájának összevetése. Ez utóbbi planáris gráfjában *Mislow* hullámvonallal* jelölte^[87] a benzolgyűrűket átkötő etilén karokat. Az OKIVEJ cellája hat molekuláját egy-egy hatszög ábrázolja, a zöld színű nyilak a translációval folytatódó H-hidakat, a kék-vörös színek a donor/akceptor irányokat jelölik.

Azt láthatjuk tehát, hogy az egyetlen nem-hexagonális esetben a hat független gazdamolekula egy óriás, szupramolekuláris [6]-benzociklofán^[84] ([6]-chochin) analógot alkot. Az elemi cella *c* irányú translációjával az intermolekuláris H-hidak terjesztik ki ezt az óriás szupermolekulát a valóban kézzelfogható méretek (0,3-0,7 mm) tartományába. A kristály lényegében egyetlen óriási molekula *c* irányú száljainak a másik két térirányban való translációjával létrejött makroszkópikus test. Bizonyos hasonlóságuk miatt akár abiotikus DNS-nek is tekinthetjük ezt a sajátos képződményt, amit a toluolból való kristályosodáskor egymásra épülő gazdamolekulák asszociációja hozott létre. A H-hidak rendszere utánozza a foszfátgerinc szerepét, míg az egymásra rakott milliányi aromás gyűrű a bázispárok halmozásához hasonló („stacking”).

Az asszociátum-kristály topológiai tulajdonságai bizonyítják és indokolják, hogy a létrejött kristályt *szupramolekuláris reakció* termékének tekintsük. A *szupermolekulát* nem-kovalens kölcsönhatások (pl. H-híd) segítségével hozhatjuk létre, a szupramolekuláris asszociáció valamely eljárásával (pl. molekuláris önszerveződéssel, vagy főleg kristályosítással). Ezekkel a *szupramolekuláris értelemben szintézisnek* tekintett lépésekkel a kovalens molekuláris szerkezetek topológiai megfelelői szintetizálhatóak.

Látjuk tehát, hogy a *molekuláris asszociáció* – a szupramolekuláris reakció amit kristályosításnak nevezünk – „magától” képes olyan konstrukciókra, mint némely művészi tökéletességű, kovalens kötések létrehozó reakciók sorozata.

Ez az első pillantásra szokatlan nézőpont kifejezi a kémia tudományának egységes rendszerező elveit. *Occam* borotvájának megfelelően ugyanazokat a fogalmakat használhatjuk a molekuláris asszociáció jellemzésére is, mint amelyekkel a „hagyományos” kémiai szintéziseket foglalták rendszerbe. Nyilvánvalóan az *addíció* és a *szubsztitúció* a szupramolekuláris rendszerezés

* Az ábra a J. Wiley szíves engedélyével a [87]-ből kölcsönözve.

alapvető típusai kell legyenek mind a homo-, mind pedig a heteromolekuláris módon fölépített kristályokban.

Az *izomorf/izostrukturális* OKITIL, OKITOR és OKITUX hexagonális kristályai – azonos összetételük arányaival, kristályrácsukkal és felépítésükkel – a vendégmolekulák *szubsztitúciójával* származtatható *szupermolekula homológ sor* tagjai. Az *izostrukturális* a *homológia* krisztallográfiai ekvivalense.

Az OKIVAX trigonális rácsa és eltérő gazda : vendég sztöchiometriája egy másik szupramolekuláris szubsztitúció eredményének tekinthető, míg az OKIVEJ óriásmolekulája a *szupramolekuláris addíció* következménye.

5.2 C_3 -szimmetria makrociklusban

A 90-es évek közepén *Christian Roesky* doktori munkájának részét képezte az általa szintetizált ciklo-tri-veratrilén (CTV) vázra épült gömb alakú molekulák szintézise, és a krisztallográfiai munkában való részvétele^[88]. A CTV és származékai a múlt század utolsó negyede zárványkémiájában egy ígéretes gazdamolekula típus volt^[89]. A XABDOU kristályszerkezet meghatározása már az adatgyűjtéstől kezdve jelentős nehézségekkel járt. Utólag látható, hogy ennek oka a molekula alakja. Ez az alak rendkívül szimmetrikus, külső felszínén apoláros csoportokkal védett. A C_3 -szimmetriájú molekula rendkívül labilis, amely nagy, átlátszó trigonális lapok alakjában kristályosodott kloroform/etanol/víz elegyéből. A kristályok szabad levegőn fél percen belül szétestek. Az adott föltételek közt az alacsony hőmérsékletű mérés is rendkívüli nehézségeket támasztott. Érthető, hogy a reflexiókat sorban mérő diffraktométerrel gyűjtött adatok pontossága korlátozott volt.

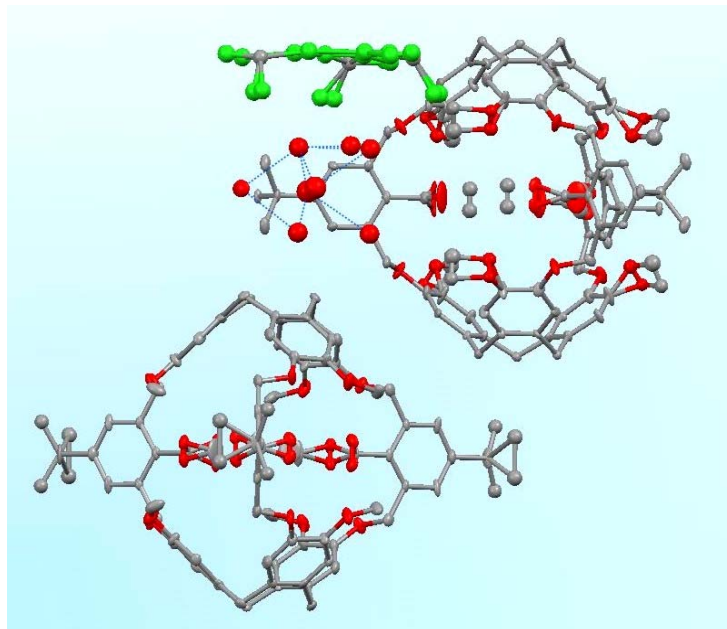
A *Laue*-szimmetria jelezte a kristály trigonális vagy hexagonális voltát. A szerkezet kiinduló modelljének meghatározása csak igen nehezen, molekula-töredék reciklizálásával történt meg. A kezdő modell a $P3$ tércsoport aszimmetrikus egységében két független háromfogású tengelyen ülő $1/3$ molekulát, és az elemi cella harmadik független tengelye körül több, részben rendezett kloroform illetve víz, oldószer molekula jelenlétét mutatta. A modell finomítása során jelentős probléma volt a nagyfokú, a molekula összes felszíni csoportját (metoxi-, *t*-butil csoportok) és a belső észter részeket is érintő, ez utóbbiakban hamis tükörsíkot mutató rendezetlenség. A trigonális $P3$ modell finomítása végül is viszonylag magas (0,13 körüli) R értéknél végződött. Ekkor vetődött föl, hogy a kristályszerkezet modelljéül a $P3$ tércsoport helyett inkább a molekulaszimmetria miatt nyilvánvalóan hibás, de a röntgensugár szórását feleannyi paraméterrel leíró hexagonális $P\bar{6}$ tércsoportot válasszuk.

A molekula centrumában föltételezett inverziós szimmetria természetesen nem lehet a molekula valódi szimmetriája. De a rendezetlenség, amely kvázi centroszimmetrikus molekulák kristálybéli statisztikai átlagaként jelenik meg, indokolta, hogy a fele annyi paraméterrel leírható modellt is megpróbáljuk

^[88] C.E.O.Roesky, E.Weber, T.Rambusch H.Stephan, K.Gloe, M. Czugler, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1104.

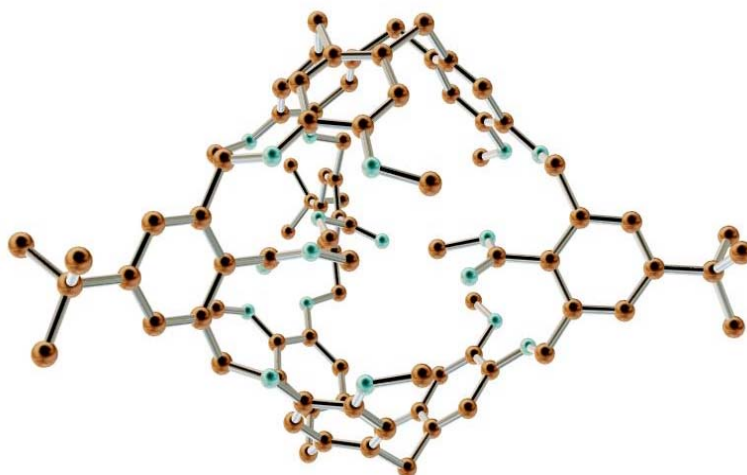
^[89] A.Collet, J.-P.Dutasta, B.Losach, J.Canceill, In: *Top. Curr. Chem.*, *165*, E.Weber, Ed., Springer, **1993**.

finomítani. A $P \bar{6}$ tércsoportbeli finomítás végül is elhanyagolhatóan gyengébb R érték mellett vezetett a korábbival látszólag azonos, de csak *két független*, 1/6 gazdamolekulákat tartalmazó kristályszerkezeti modellhez (43. ábra). A modell $Z'=1/3$ értéke tehát két részbetöltöttség összege.



43. ábra. XABDOU kristályszerkezet $P \bar{6}$ modellje, H-atomok nélkül, AEP ábrázolással.

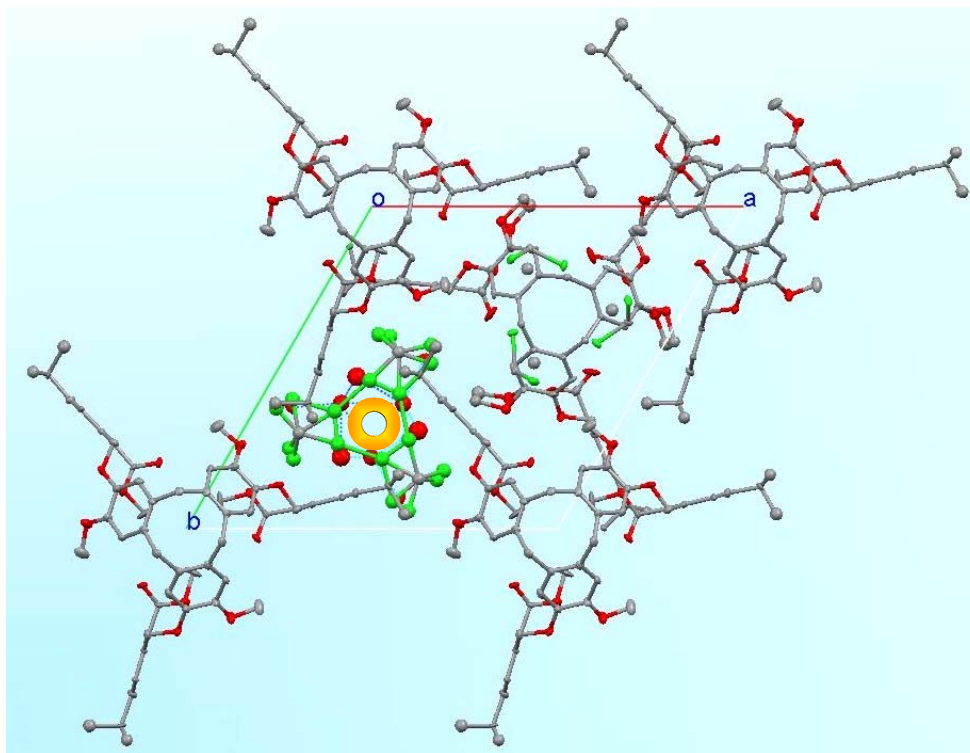
A XABDOU gazdamolekulái idealizált modelljét mutatja az 44. ábra. A molekula konformációja természetesen nem a centroszimmetrikus, hanem az egyik lehetséges királis konformer képét mutatja.



44. ábra A XABDOU gazdamolekula idealizált (rendezett) molekulamodellje.

A molekulák kristályrácsbeli illeszkedése magyarázatot ad a kristályok rendkívüli bomlékonyságára is (45. ábra). Az oldószer-molekulák ugyanis az egyik független háromfogatú tengely mentén ülnek: ez az egész kristályon c irányban végigfutó apoláris csatorna elősegíti a benne ülő rendezetlen kloroform és víz

molekulák akadálytalan eltávozását. Ebben az értelemben a rendezetlen oldószer-molekulák a kristály lehűtése ($T=133\text{K}$) előtti statisztikus állapotának pillanatfelvételeként is értékelhető.



45. ábra. A XABDOU kristálybéli illeszkedésének hexagonális tengely felőli nézete, a gyűrűs idom jelzi az oldószer-csatorna helyét, egyes rendezett oldószer atomok nagyobb sugárral ábrázolva.

A XABDOU gazdamolekulája kicsi szabad belső terében hiányzik a kooperatív és szervezést biztosító kölcsönhatás. A nagy, gömbformájú CTV származék gazdamolekula szerkezetében ismét azt a tendenciát látjuk, hogy a szerkezet a molekula szimmetria kényszereit a kristályosodás során minden lehetséges szabadsági fok fölhasználásával igyekszik a rendszerre nézve termodinamikailag kedvezővé tenni. Ezt a következtetést támasztja alá az is, hogy az eddig ismert CTV zárványok kristályai egy esetben sem kristályosodtak háromfokúsú krisztallográfiai tengelyen. Annak ellenére sem, hogy sok esetben a formálisan C_3 pontcsoport szimmetriájú kloroform vendégmolekulát zárták üregükbe.

5.3 Következtetések a C_3 -szimmetria eseteiből

- * A C_3 molekulaszimmetria esetében is érvényesül, hogy a kisebb térrészen átmenő tengelyre korlátozott molekulák könnyebben veszik föl ezt a szimmetriát.
- * Nincs önmagát kiegészítő belső felület, mint a C_2 -szimmetria esetében^[90], így nagy szabadterű molekulák ritkán használhatják ki hatékonyan a C_3 forgástengelyt.
- * A szimmetria okozta kényszerek termodinamikai kompenzálását gyakran az asszociátumok vendégmolekulái teszik meg.
- * A C_3 -szimmetriájú gazdamolekulák a szupramolekuláris szintézis kiváló példái. Nemcsak a Piedfort típusú asszociáció új, királis formáit mutatják, hanem nagymértékben hangolhatók is.



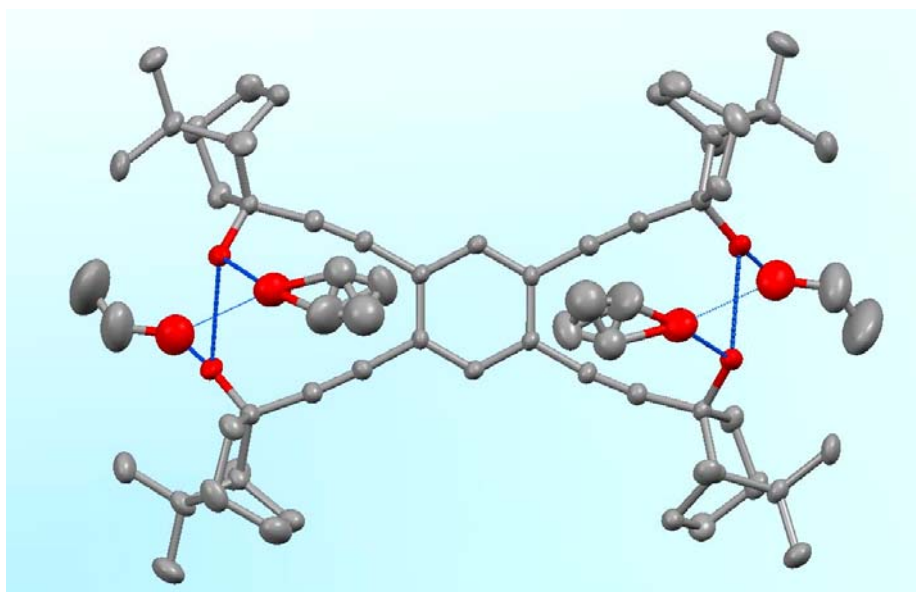
^[90] R.S.Morgan, S.L.Miller, J.M.McAdon, *J. Mol. Biol.*, **1979**, 127, 31.

6. C_4 - ÉS C_6 -SZIMMETRIÁK KRISZTALLOGRÁFIAI MEGJELENÉSE

E szimmetriák krisztallográfiai megjelenésével annak ellenére sem találkoztam eddigi munkáim során, hogy a gazdamolekula szimmetriája ezt lehetővé tette volna. Egy-egy, eddig publikálatlan koordinációs zárvány kristályszerkezetén illusztrálom ezeket az eseteket*.

6.1 Négyfogású gazdamolekula 1:4 etanol zárványa

Az 1,2,4,5-tetra(etinil-borneol)-benzol : etanol 1:4 zárványban a gazdamolekula az A_2 tércsoport origóján átmenő kétfogású tengelyen ül. Ez azt jelenti, hogy a molekula C_4 -szimmetriája ellenére sem kristályosodik tetragonális rendszerben, pedig azt még a gazda-vendég sztöchiometria is lehetővé tenné (46. ábra). Látható, hogy az egyik pár alkohol molekula rendezetlen, ismét utalva az egy H-híd vektorral való rögzítés elégtelen voltára. Ugyanezen gazdamolekula metanol zárványa 1:2 sztöchiometriával, rendezett vendégmolekulákkal, a $P2_12_12_1$ tércsoportban kristályosodott. A molekula C_4 -szimmetriája itt sem érvényesül.



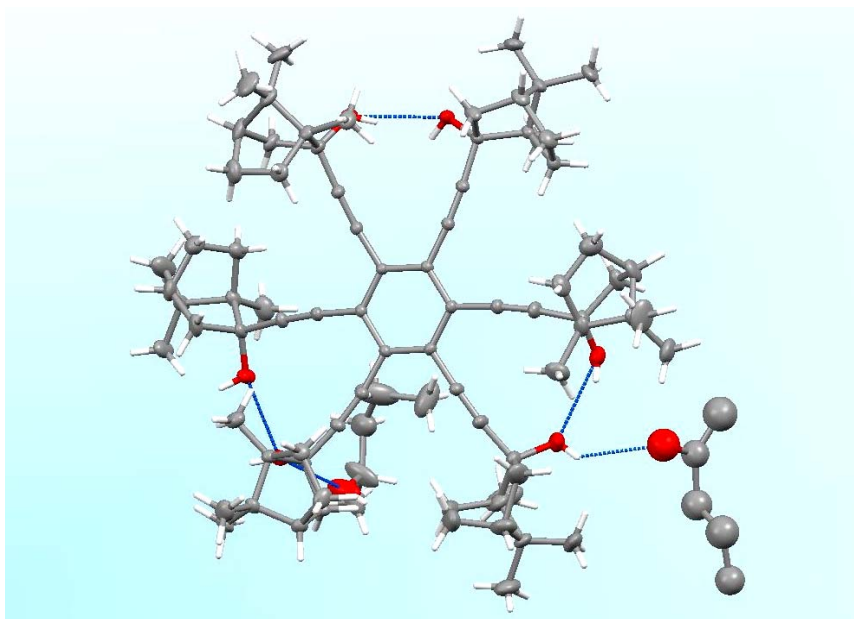
46. ábra. Az 1,2,4,5-tetra(etinil-borneol)-benzol : etanol 1:4 kristályának molekulászerkezeti modellje, H-atomok nélkül, AEP ábrázolással.

Hasonlóképpen a REQVIS kristályszerkezetében^[38] is csak kétfogású molekuláris tengelyszimmetria jelenik meg krisztallográfiai formában. Annak ellenére sem valósult meg a *tetragir*, hogy a REQVIS kristályrácsa tetragonális rendbe tartozó szimmetriájú ($I4_1/acd$ tércsoport). Az idealizált gazda molekula alakja is közel áll a C_4 szimmetriához, a rendezetlenség viszont nemcsak a vendégeket, de az egyik benzimidazon gyűrű helyzetét is érinti.

* Az említett kristályszerkezetekre vonatkozó krisztallográfiai adatokat a *Függelék* megfelelő helye tartalmazza.

6.2 Hexaszubsztituált benzol és pentán-2-ol 1:2 zárványa

A hexa(etinilborneol)-benzol : pentán-2-ol 1:2 zárványában a gazdamolekula elvileg mutathatna C_6 -szimmetriát.. Azonban, amint a kristály rombos királis $P2_12_12_1$ tér csoportja jelzi, a magasabb molekulaszimmetria nem érvényesül. Az egyik alkohol molekula itt is rendezetlen. A borneol csoportok páronként váltakozva egymás felé forduló H-hidakkal, illetve a szomszédos párok felé fordított hidrofób felszínükkel egymás felé néző molekula alakot mutatnak, azonosan az 5. fejezetben tárgyalt szupramolekuláris szintézissel – kristályosodással – létrejött formákkal. (47. ábra).



47. ábra. A hexa(etinil-borneol)-benzol : pentán-2-ol 1:2 zárvány molekuláris szerkezete (AEP ábrázolás). A második, rendezetlen pentán-2-ol vendég nagy, izotróp elmozdulási paraméterei jelzik a vendég gyenge rögzítettségét.

6.3 Következtetések hiányzó C_4 - és C_6 -szimmetriából

- * A háromfogású tengelynél magasabb, molekuláris C_4 - vagy C_6 -os szimmetriák krisztallográfiai megjelenése sztérikusan még kevésbé kedvező. A kifeszítettség előtt ezek az asszociátumok a szimmetria elrontásába menekülnek.
 - * A szimmetriák elrontására a rendezetlenség ismét alkalmas lehet.
 - * A C_6 -szimmetriájú molekula H-hídjai a királis Piedfort esetekben megismert mintát követik, a kovalens és a szupramolekuláris topológia hasonlóságának újabb példáját mutatva.
-

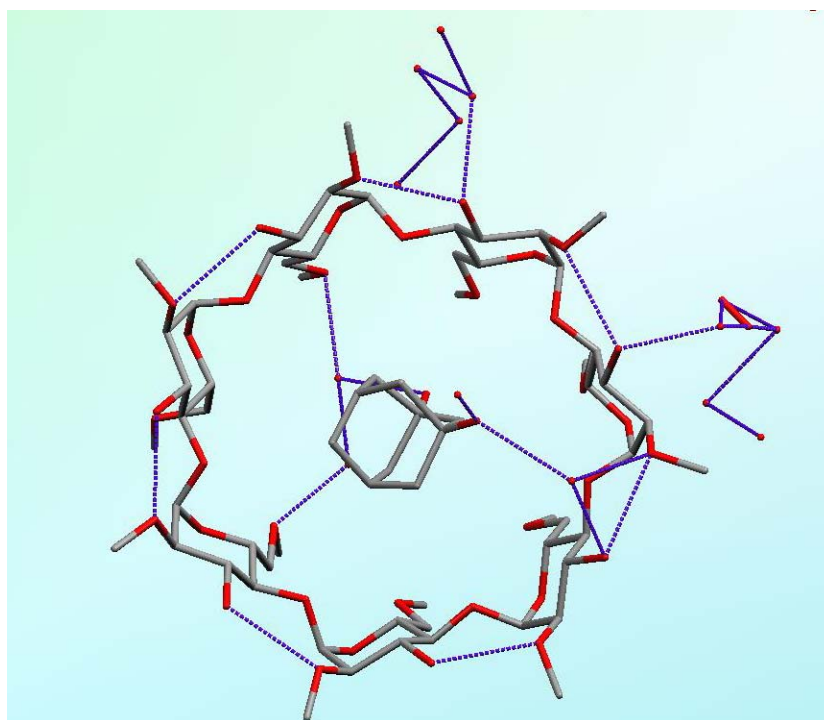
୧୫

7. NEM-KRISZTALLOGRÁFIAI SZIMMETRIÁK

A *nem*-krisztallográfiai szimmetria szerepe közismert és jelentős, elég csak a bio-krisztallográfiai fázisproblémák megoldására gondolnunk. Két olyan esettel zárom a szerkezetek sorát, ahol a nem-krisztallográfiai szimmetria az egyik esetben rendezetlen vendégmolekula tükörképét, másik esetben tökéletesen rendezett, de a *királis* kristályban *racemátként* kristályosodott vendéget mutat.

7.1 A 2,6-permetil- β -ciklodextrin : adamantanol dodekahidrátja

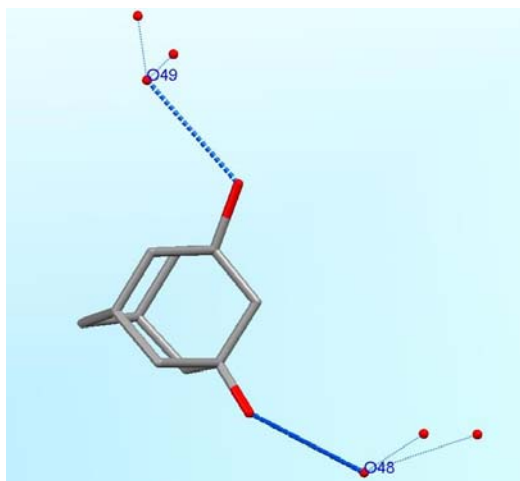
A glükóz 2,6-pozícióiban tetrakisz-metilezett β -ciklodextrint Szejtli Józseftől, a ciklodextrinek szupramolekuláris kémiájának nagy alakjától kapta a Stezowski laboratórium. Korábbi sikertelen kísérletek után megoldottam a kristályszerkezetet. Így sikerült részletes szerkezeti modellt kapni^[91] erre a fontos molekuláris komplexre (BEFJOL) (48. ábra). Az alacsonyhőmérsékletű mérésből azt kaptuk, hogy a tórusz alakú gazdamolekulában ülő adamantanol olyan módon rendezetlen, hogy indirekt, víz közvetítette H-hidakkal hol a primér, hol pedig a szekundér oldal megfelelő O-akceptorához kapcsolódhat. Az adamantanol elfordulásával szinkronban az egyik primer oldali metoxi-csoport rendezetlen.



48. ábra. A BEFJOL szerkezete H-atomok nélkül, H-híd donor-akceptor távolságokat szaggatott vonal jelöli.

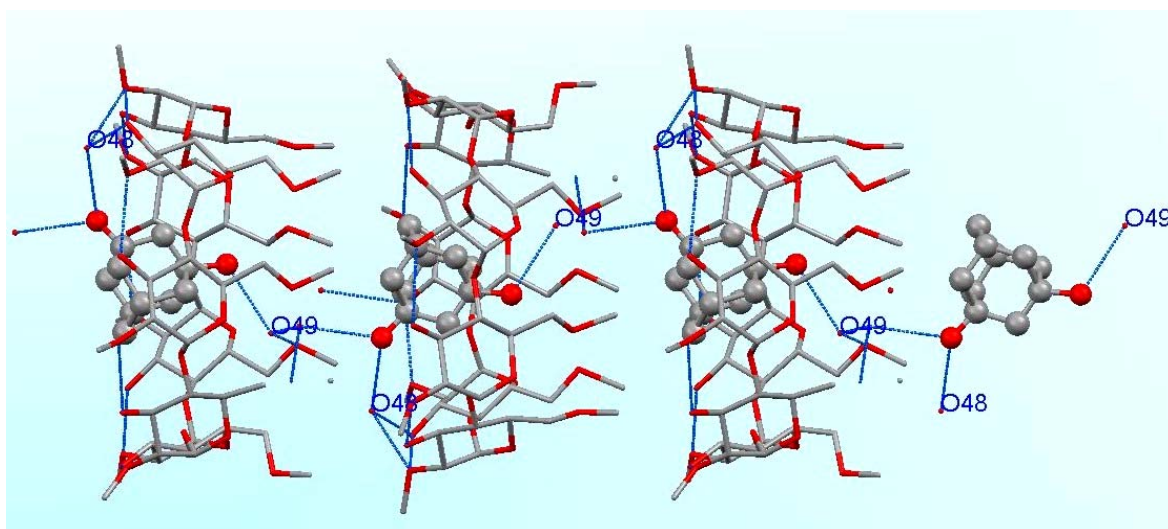
^[91] M. Czugler, E. Eckle, J.J. Stezowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 1291.

A gazdamolekula formális szimmetriája természetesen nem lehet kristallográfiai szimmetria. Az adamantanol sem lehet szimmetrikus, mégis az első ránézésre kétfogású szimmetriát mutató rendezetlenségét egy hamis tükörsík írja le legjobban (49. ábra). Ezt a hamis tükörsíkot is megtöri a H-hidaknak a két orientációban eltérő helye. Az aspecifikus, apoláris 2,6-permetil- β -CD belső tere mindkét orientációnak helyt ad. Az adamantanol mindkét orientációját meghatározó egy-egy H-híd sem elég specifikus, csak egy vektor mentén rögzíti a vendéget.



49. ábra. H-atomok nélküli adamantanol rendezetlensége a szinkronizált feles betöltöttségű vímmolekulákkal. A H-híd kötések kék színű (szaggatott) vonal jelöli.

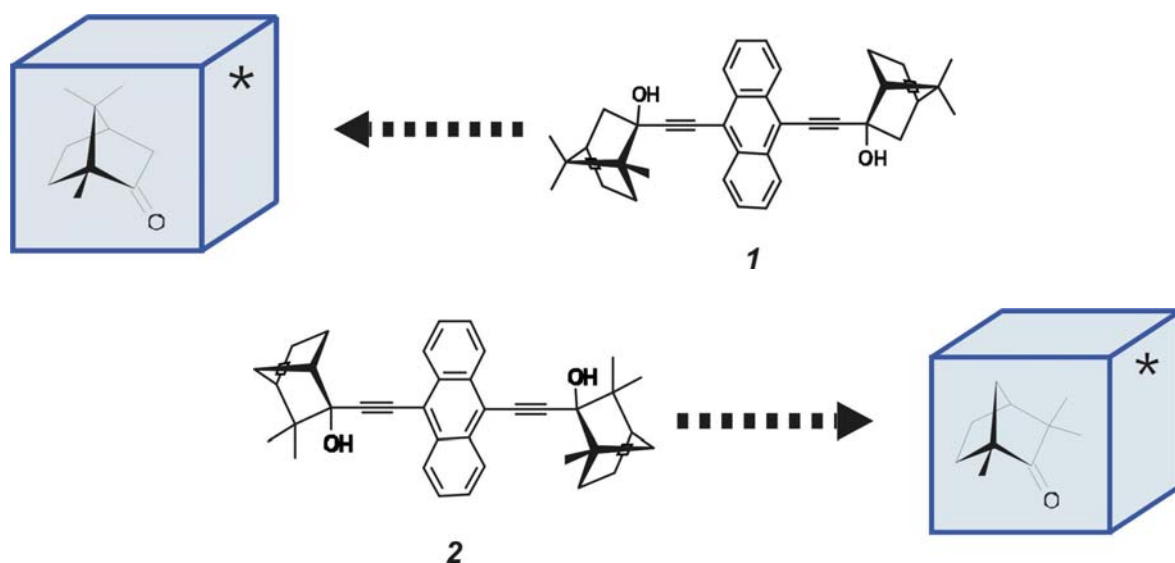
Így lehetővé válik, hogy a vendég és a hozzá kötődő víz molekulák orientációjukkal és betöltöttségükkel egyaránt szinkronban lévő rendezetlenséggel növeljék a kristály entrópiáját (50. ábra). A ciklodextrin alapú gazdamolekulák a kristallográfiai b tengely irányában egymásra tolt süvegek formájában végtelen csatornát alkotnak. Ebben a csatornában a vendégmolekulák elhelyezkedése statisztikusan követi a $P2_12_12_1$ tércsoport ortogonális csavartengelyei által diktált szimmetriát.



50. ábra. A BEFJOL szerkezetének illeszkedési képe (részlet, H-atomok nélkül). Az ábra mutatja az egymást követő gazdamolekulák és a rendezetlen adamantanol vendégek H-híd kötéseit a víz molekulákhoz.

7.2 A borneol és fenchol csere hatása rezolválásban

Optikailag tiszta vegyületek kinyerése enantiomerek keverékeiből iparilag^[92] és elméletileg^[93] is jelentős alkalmazási és kutatási terület^[94]. A királis molekuláris fölismerés alkalmazása zárvány-kristályosítással való elválasztási célokra – egyéb lehetőségek mellett – egy érdekes alternatíva. A Korkas által szintetizált borneol-véget tartalmazó származékok közül az antracén 9,9'-diszubsztituált származéka figyelemreméltó hatásossággal volt alkalmazható^[60]. A borneol terminus egy másik könnyen hozzáférhető izomer terpénre, a fencholra cserélése a szárnyak variációjának egy érdekes lehetősége volt (51. ábra).



51. ábra. A két gazdavegyület koncepciójának illusztrációja.

A két gazdavegyület között az (*R,S*) 1-metoxi-2-propanol racém elegyének elválasztásában nagy különbség mutatkozott: az (**1**) jelű borneol származék 1:1 arányú kristályában egyetlen átkristályosítás után közel 100%-os tisztasággal kötötte meg az (*S*) alkoholt, míg (**2**) 1:2 arányú zárványkristályaiból semmiféle optikai aktivitás nem volt kimutatható. A rejtélyes jelenséget a kristályszerkezetük magyarázta meg^[95].

Ugyanezen gazda feniloxirán komplexének szerkezetleírásában (ZIHHAZ^[60]) is föl hívtam a figyelmet a vendégmolekula három dimenzióban való rögzítésének jelentőségére. A feniloxirán kiváló enantiomer elválasztásának esetében világos elméleti kémiai és krisztallográfiai bizonyítékokat sorakoztattunk föl a térbeli rögzítés föltételeiről és módjáról. Ez összhangban áll a korábban Ogston^[96] által

^[92] D. Worsch, F. Vögtle, In.: *Top. Curr. Chem.*, 140, Springer, 1987.

^[93] F. Toda, *ibid.*

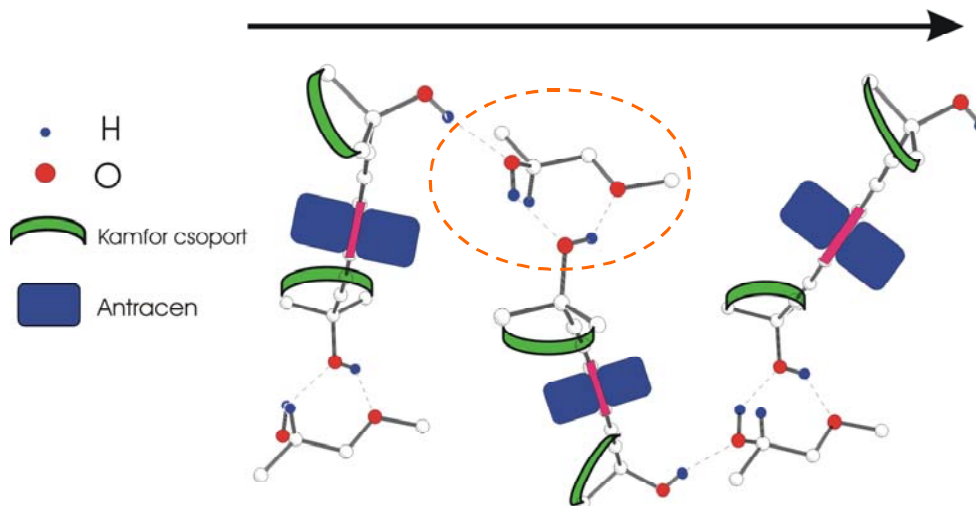
^[94] E.L. Eliel, S.H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, 1994.

^[95] M. Czugler, P.P. Korkas, P. Bombicz, W. Seichter, E. Weber, *Chirality*, 1997, 9, 203.

^[96] A.G. Ogston, *Nature*, (London), 1948, 162, 963.

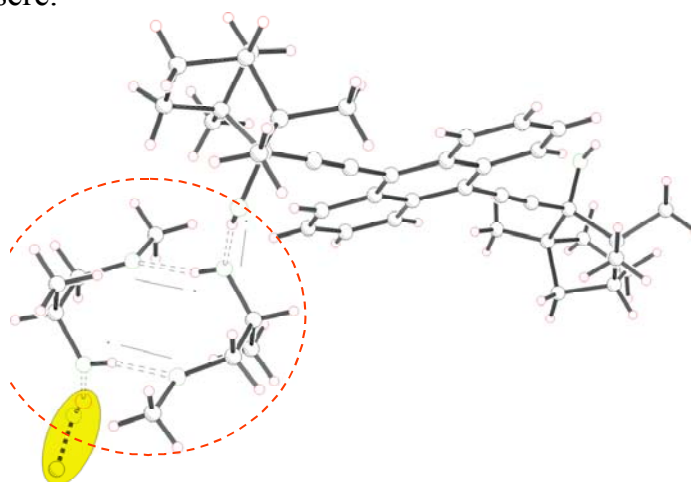
enzimatis reakciókra bevezetett 3-pontos rögzítési modellel. Ez utóbbit *Fogassy, Faigl* és *Ács* fejlesztette tovább, ráirányítva a figyelmet a gyenge kölcsönhatások fontosságára a 3-pontos rögzítésben^[97].

Kiderült, hogy az **(1)** jelű gazda zárványa esetében egy alkohol molekulát három erős, nem kolineáris H-híd vektor rögzíti a kristályban (52. ábra).



52. ábra. Illeszkedés az **(1)** (*S*) 1-metoxi-2-propanol 1:1 sematikus kristályszerkezetében. A borneol-származékban a nyíl a csavartengely emelkedési irányát, az ellipszis a három H-hidas rögzítést jelzi.

Egyértelműen mutatta a 3D-rögzítés fontosságát a H-híd kötések módja. A fenchol izomer **(2)** szerkezetéből ugyanis kiderült, hogy abban a két oldószer-molekula racemát formájában kristályosodott (53. ábra). Az (*R,S*) alkoholpár pseudo-centroszimmetrikus, kölcsönös és szimmetrikus H-híd donor-akceptor viszonyt mutató dimerként a csak translációs szimmetriájú *P1* tércsoportban kristályosodott. Az észlelt pseudo-centrum természetesen nem-kristallográfiai szimmetria. Ezt a nagyjából gömb alakú dimert molekulánként csak egy H-híd vektor rögzíti a gazdamolekula felől, ami nyilvánvalóan elégtelen a kiralitás hatásos térbeli fölismerésére.



53. ábra. A **(2)** (*R,S*) 1-metoxi-2-propanol 1:2 fenchol származék kristályának szerkezete, a szaggatott kör jelzi a racém dimert, szaggatott vonalak pedig a H-hidakat. A sárga mezővel jelölt H-híd már a

^[97] E. Fogassy, F. Faigl, M. Ács, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 2837.

transzláció által létrehozott kapcsolatot jelzi a hamis szimmetriacentrum körül ülő dimer másik molekulájához.

Ezt úgy is értékelhetjük, hogy a megváltozott érzékelő csoport a borneol → fenchol csere miatt nem képes – a racém oldatban nagy valószínűséggel dimer formában egymáshoz kötött – a metoxi-propanol párokat főlzakítani, s az egyik enantiomert helyettesíteni. Azonban a vendégmolekulák mégis rendezettek a kristályban, mivel molekulánként a nem-krisztallográfiai centrum körül ülő H-híd kapcsolta dimer miatt a három H-híd mégis jelen van.

Tehát ebben a kristálypárban is jól látszik, hogy az (*R,S*) alkoholpárból a borneol származék kristályosodása során sikeresen helyettesítette az *R*-alkoholt. Ezt fölfoghatjuk a molekuláris helyettesítés egy fajtájának. A borneol gazdamolekula ugyanazt a H-híd topológiát utánozza, mint amelyet a racém dimerben láttunk.

7.3 *Nem-krisztallográfiai szimmetriák megjelenéséből eredő következtetések*

- * A két bemutatott példa egyikében egy, krisztallográfiai szimmetriaként nem értelmezhető, hét fogású molekulatengelyt közelítő formájú gazdamolekula üregében a vendégmolekula elektronsűrűség átlagának tükörszimmetrikushoz közeli képe jelenik meg. A rendezetlenség egyértelműen összefügg a vendégmolekula hidrofil rögzítésének módjával.
- * A másik példában királis környezetben megjelenő, nem-krisztallográfiai szimmetriacentrum körüli racém dimert találunk. A vendégmolekulák H-hídjai biztosítják a rendezettségüket, de nem teljesülnek a királis molekuláris fölismerés feltételei.
- * A szerkezetek a királis molekuláris fölismerés hatékonyságát kézenfekvő és világos modellel kötik össze.



8. ÖSSZEFOGLALÁS

A kristályos molekuláris asszociátumok röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározásai a kísérletektől a modell felállításán át, annak végső finomításáig információgazdag világot tárnak elénk. Ennek a sokrétegű, mégis koherens képnek az elemzését több szempontból végeztem el. Jelen dolgozat e szempontok között, többnyire heteromolekuláris asszociátum szerkezetekben válogatva, az egyes molekuláris szimmetriák krisztallográfiai megvalósulását követte nyomon.

Ismertettem a kísérletek modelljeinek elemzéséből levonható azon fontosabb következtetéseket is, amelyek a kristályok szupramolekuláris kémiája szempontjából valamilyen fontos körülményt világítottak meg.

Bemutattam, hogy a CSD hogyan használható föl korszerű kutatási eszközként molekulák családjainak elemzésére. Segítségével szokatlan molekula-alakok, jellemző (hexahelicének) vagy éppen extrém ($Zn^{2+}\cdots H$ távolság, $C-N\cdots Cl-C$ távolság) geometriai értékek értelmezhetők. Noha a kristályszerkezet egy bizonyos fokig statikus állapotról tudósít, mégis sok szerkezetből következtetéseket vonhatunk le egy adott molekulacsalád dinamikáját alakító hatásokról, vagy éppen e molekula alak robusztusságáról.

A bemutatott szerkezetek bizonyítják, hogy a kristályosítás a molekulák különféle típusú szerveződéseit produkálja. A képződő szerkezeteket a kémiai reakciók analógiájára szupramolekuláris reakciók termékeiként értelmezhetjük. A kristályosodás hasonló topológiát, és a kémiai reakciókkal analóg termékeket hoz létre.

A fősorolt szerkezetekből levonható általánosításokat összegezve az alábbiakat állapíthatjuk meg:

- * Ellentétben egyes nézetekkel, a heteromolekuláris asszociáció kristályképződés során egyáltalán nem ritka, hasonlóan gyakori, mint a polimorfia.
- * Az asszociáció tanulmányozása mind elméleti, mind pedig gyakorlati okok miatt jelentős, a homomolekuláris asszociációtól való eltérései és hasonlósága emeli ki a kristályosodás folyamatának meghatározó körülményeit.
- * A sztöchiometria mint globális jellemző bizonyos esetekben nem jól tükrözi a kristályos anyagban fellelhető viszonyokat.
- * Az aszimmetrikus egység tartalma még a $Z'=1$ esetekben sem bizonyos, hogy a helyes konformációs vagy konfigurációs viszonyokat tükrözi.
- * Az eddigi irodalmi elemzések a $Z'=1$ és a $Z'>1$ esetek szimmetria viszonyait vizsgálták, de nem foglalkoztak a $Z'<1$ típusúakkal. Vizsgálataim ebben az irányban is kiegészítik eddigi ismereteinket. Bemutattam, hogy a Z' paraméter önmagában valóban nem elegendő a molekuláris asszociáció olyan komplikált eseteiben, amikor az aszimmetrikus egység egy részének molekuláris szimmetriája

krisztallográfiai szimmetria formájában jelenik meg. A speciális helyek elfoglalása a sztöchiometriára is következményekkel jár.

- * Igazolt az a föltételezés, hogy egyes molekuláris szimmetriák hatékonyan alkalmazhatóak a molekuláris asszociáció tervezésekor. Itt elsősorban a kis térfogatban megjeleníthető szimmetriacentrum és a viszonylag kevés molekuláris megkötöttséget teremtő forgástengelyek (a C_2 és C_3) emelhetők ki, mint hasznos tervezési elemek.
- * A kristályokban a kooperatív (vonzó), s a rendszer entalpiáját befolyásoló hatások mellett világosan érvényesülnek az entrópia szerepét tükrözők is. A reális kristályok gyakran e hatások kompromisszumait tükrözik.
- * Előnyös, ha a krisztallográfiai szimmetria elem és a molekula pontcsoport-szimmetriája minél kisebb térfogatra korlátozódva valósul meg.
- * Minél több atom paramétereit korlátozza a szimmetria, annál előnytelenebb. Ezért tükörsík, vagy 4- illetve 6-fogású tengelyek csak speciális esetben hasznosíthatók krisztallográfiai szimmetriaként.
- * A C_2 -szimmetria hatékony önmagukat kiegészítő belső molekulafelületű szerkezetek (makrociklusok) létrehozására, de érzékeny a kovalens környezet már kisfokú deformációjára is.
- * A C_3 forgástengely jól fölhasználható szimmetria elem a hattagú aromás gyűrűk minimális terében.
- * A gazdamolekula szimmetrikus formába rendeződését gyakran kíséri a vendégmolekulák rendezetlensége, az enzim szerkezeteknél ismert kompenzációs effektushoz hasonló szerepre utalva. A termodinamikai kompenzáció olyankor valósul meg, amikor a vendégmolekulák megkötése gyenge térbeli kölcsönhatások és laza illeszkedés következménye.
- * A molekuláris szimmetria elvesztése, azaz az aszimmetria *per se* növeli az adott rendszer független paramétereinek a számát. Így az aszimmetria ebben az értelemben a rendezetlenséghez hasonló effektus.
- * Annak ellenére, hogy a szimmetriától való eltérés kis deformációk láncolatán át könnyen megvalósítható, megfelelően tervezett királis molekulák a rendezettség megmaradása mellett alkalmazkodhatnak a forgási szimmetriákhoz.

Az elemzett szimmetria-típusoknál ismertetett következtetések megisméltése aláhúzza az egyes esetek és az adott szimmetria különösségeit, és az általánosításokon túli részleteket írják le.

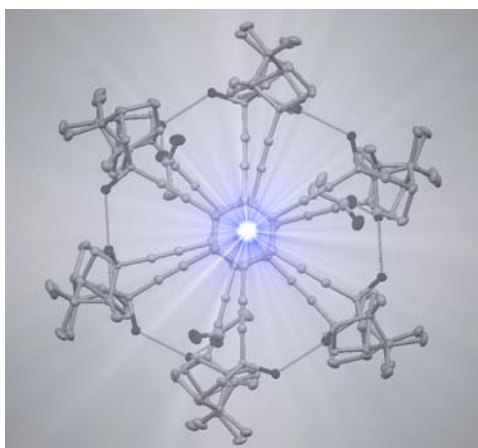
- * A szimmetriacentrumban ülő atom ionos- vagy kovalens kötéseinek közvetlen környezete nagy valószínűséggel rendezett marad.
- * Ugyanez érvényes a legkisebb négytagú centroszimmetrikus gyűrűkre is.

- * A gyűrűméret növelésével a nagyobb makrociklusokban annak külső részein rendezetlenség jelenhet meg.
- * A gazdamolekula alakjának megtartása mellett a lazábban rögzített vendégmolekulák rendezetlensége valószínű.
- * A molekuláris tér növekedése a centrum körül kedvező a rendezetlenség megjelenése szempontjából.
- * A molekuláris *tükörsík* krisztallográfiai szimmetriaként való megjelenése könnyen elrontható, a szimmetriától való eltérés kis változásokon keresztül könnyen létrejön.
- * Tükörsíkot csak speciális molekula alak és egyirányú 3D-kölcsönhatások esetei képesek hasznosítani.
- * A C_2 tengelyt *egy pontban* metsző molekulák kristályban könnyebben őrzik meg ezt a szimmetriát.
- * A tükörsíkhhoz hasonlóan, a szimmetriától való eltérés kis deformációkon keresztül könnyen megvalósítható.
- * A C_3 *forgástengely* esetében is érvényesül, hogy a hattagú aromás gyűrűn átmenő tengelyre épített molekulák jobban alkalmazkodhatnak a szimmetriához.
- * A C_4 vagy C_6 molekuláris szimmetriák krisztallográfiai szimmetriakénti megjelenése még szigorúbb kényszereket jelent. Ez elől az asszociátumok a szimmetria elrontásával kitérhetnek, amelynek következménye a rendezetlenség is lehet.
- * A C_6 forgási szimmetriájú molekula H-hídjai azonosan rendeződnek a Piedfort esetekben követett mintával, bemutatva a kovalens és a szupramolekuláris topológia hasonlóságának további példáját.
- * A lehetetlen hétfogású krisztallográfiai molekulaszimmetriájú gazdamolekula üregében a vendégmolekula rendezetlensége szinkronizált az utóbbi hidrofíli rögzítésével. A rendezetlenség *nem-krisztallográfiai tükörsíkot* követ.
- * A királis környezetben megjelenő, *nem-krisztallográfiai szimmetriacentrum* körüli racém dimerben a vendégmolekulák H-hídjai biztosítják a rendezettséget.
- * A zárványképzéssel való reszolválásban a gazdamolekula szerepe egyértelműen összefüggésbe hozható a molekuláris fölismerés sikerességével. A királis molekuláris fölismerés hatékonysága kézenfekvő és világos szerkezeti modellel köthető össze.

Igazoltnak tekinthető az a premissza, hogy a molekuláris asszociátumok érdemleges kutatási terület, és az ilyen típusú struktúrák tanulmányozása gazdagítja általános kémiai ismereteinket, különösen azok szupramolekuláris kémiai vonatkozásait. A molekuláris szimmetria jól hasznosítható szempont lehet

önszerveződő rendszerek és építőkövek tervezésénél, majd pedig szintézisénel. Mivel a kristályos asszociátumok kialakulása az illeszkedés és a *Gibbs*-féle szabadenergia kompromisszumának eredménye, az elérni kívánt célok (kapszuláció, molekuláris fölismerés, önszerveződés stb.) kristályos állapothoz való közelsége azt is körvonalazza, milyen területeken szolgálnak legjobban a kristályszerkezet meghatározásból kapott információk. Ez egyben kaput nyit a szerkezetkutatás más módszerei felé.

Végül megemlítem, hogy az adatok összegzése további kérdéseket vet föl. Ezirányú kutatásaimat nem tekintem lezártnak, az izgalmas kérdések plethorája vár még válaszra.



*„Savaim, sóim, szép fele-vállam
elhagyva fájok emberien:
jussomért, legjobb részemért hajlok
csonkán e mindig hiánnyal síró,
szimmetriásra tervelt világban.”*

(Idézet Nagy László: *Fejfáknak fejfa* című verséből.)



୧୫