

A RÖNTGENSUGÁRZÁS SZÓRÓDÁSA: KÉPALKOTÁS ATOMI FÖLBONTÁSSAL

Czugler Máttyás

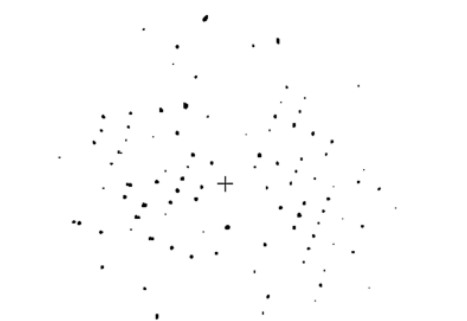
az MTA doktora,
MTA Kémiai Kutató Központ
mcz@chemres.hu

Talán megbocsátható, ha a MTÜ idei mottójául választott négy őselem mellé odaveszünk egy ötödiket, a bort. Ez a sajátos vizes oldat elkísérte és kíséri az emberiség írott és íratlan történelmét, irodalma könyvtárakat tölt meg, jelenléte életünk és kultúránk részévé vált. Nemcsak jelenléte persze, de minősége is.

Ennek a szó igazi értelmében vehető biotermékek esszenciális része a borkősav és sói. Ezek kristályainak megjelenése a hordók falán vagy a borosüvegben mindennapi tapasztalata a borász embernek. Így öcsém pincéjének itt most nem részletezendő okok miatti lehülése az elmúlt évben az egyik ott tárolt korábbi évjárat palackjaiban kristályos üledék kiválását eredményezte. Ezek a szabad szemmel még éppen látható kristályocskák jelzik a tartárt, amit közvetlenül látásunkkal fölfoghatunk. Pár perces munkával elkészíthettük egy ilyen kristályka röntgendiffrakciós fölvételeit, amelyek kétség nélkül jelezték, hogy az anyag Ca-tartarát só, tehát semmi ok az aggodalomra. A röntgensugárzás, illetve annak szóródása a kristályos anyag a XX. század hajnala óta ismert jelenség (Kálmán, 1995).

A diffrakció az ember közvetett érzékelése számára olyan világgra nyitott ablakot, ami sok-sok nagyságrenddel az általunk közvetlenül érzékelhető alatt van. Ez az atomi és

persze a molekuláris méretek világa, amelyben a kémikus gondolkodik és dolgozik. A röntgensugárzás szóródása a kristályt alkotó elektroneloszlás tér- és időbeli állapotösszegeinek átlagát adja meg. Annak, hogy ezt az átlagot még egy, a kísérleteinkben használt igen kicsi, szabad szemmel épp csak látható méretű kristály esetén is a tér minden irányában nagyjából 1–1 millió molekula elektronsűrűség eloszlásának képeként látjuk, számos, messzire vezető következménye van. Itt most csak arra hívjuk föl a figyelmet, hogy így az egykristály-diffrakciós módszer szigorúan véve nem molekulaszervezet, hanem kristályszerkezet meghatározását adja meg. A módszer részleteiről lásd például: Kálmán Alajos (1995),



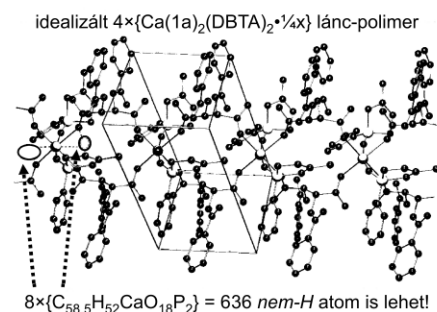
1. *ábra* • Egy röntgensugárdiffrakciós kép, a lemezen megjelenő fekete foltok a szórt sugárzás intenzitását mutatják.

Jenny P. Glusker – Kenneth N. Trueblood (1985). Ez persze az esetek nagy részében nagyon jól illik arra a képre, amit a vegyész molekulaként szeret látni és megérteni. De mégis, ez az „apró” különbség sok olyan jelenség igazi természetét mutatja meg, ami közvetlen érzékelésünk határán túl van, és amelyek kicsit közelebb visznek bennünket tanulmányozott anyagaink igazi természetének megértéséhez. Ilyen, a laboratóriumunkban az elmúlt években vizsgált rendszerekből válogattunk. Elsőként a vegyész számára a kémiában réges-rég használt fogalomnak, a sztöchiometriának a kristályokban való megjelenését, annak molekuláris szinten megnyilvánuló természetét vesszük példaként.

A borkősav egyes származékai a kémia egyik fontos területén, a molekuláris fölismérésben és szelekcióban jutottak lényeges szerephez. Ilyen származékokkal Keglevich György professzor úrral és munkatársaival való együttműködés során is találkozhattunk (Ujj et al., 2008).

Különböző királis foszfolén-oxid vegyületek jól resolválhatóak a borkősav egyes semleges asszociátumként alkalmazott származékaival (Novák et al., 2007). A gazdaságossági szempontból sokkal hasznosabb ionos típusú rendszerek egyike modelljeként meghatároztuk a difenil-borkősav savanyú Ca-sójának a fenil-foszfolén oxiddal keletkezett egykristályának szerkezetét. Ennek a Ca²⁺-ionokon keresztül „végtelen” a láncba szervezett komplexnek a kristályszerkezetén (2. *ábra*) rögtön látható, hogy a „fél-só”-ként való elnevezés mögött a valóságban a 2:2:1 ligandum : rezolvátum : fémion mennyiségek állnak.

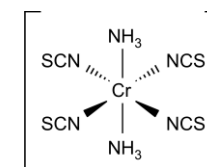
Azonban az elektronsűrűségi kép a végső finomítási állapot közelében világosan mutatta a fémion közelében koordinációs távolságra – de ugyanakkor a karboxi-csoport



2. *ábra* • A $4 \times \{Ca(1a)_2(DBTA)_2 \cdot \frac{1}{4}x\}$ Az idealizált lánc polimer kristályos szerkezetének képe, az elemi cellát jelölő hasábbal.

egy-egy O atomjától is kötéstávolságra – nagyjából $\frac{1}{4} - \frac{1}{4}$ C atomnyi elektronsűrűség megjelenését! Ez arra a kémiai körülményekkel (metanolból történt átkristályosítás) összhangba hozható következtetésre vezetett bennünket, hogy a hosszú kristályosodási idő (több nap) alatti kismennyiségű metil-észter képződése során az kvázi helyettesítő molekulaként, lényegében szilárd oldatként beépült a kristályba. Ennek következménye, hogy ennek az anyagnak a rendezettséget feltételező valódi sztöchiometriáját helyesen a 16:16:8 arány írja le. Egy ilyen szerkezeti modell paraméterei számát tekintve közel jár egy kisebb fehérje- vagy a legnagyobb eddig ismert fémklaszter-szerkezetek méreteihez.

Pár hónappal ezelőtt kutatásokat kezdtünk Hegedűsné Dr Kudar Veronikával a régóta ismert Reinecke-anion (3. *ábra*) kristályszerkezeteinek rendszeres vizsgálatára.



3. *ábra* • A Reinecke-anion sematikus rajza

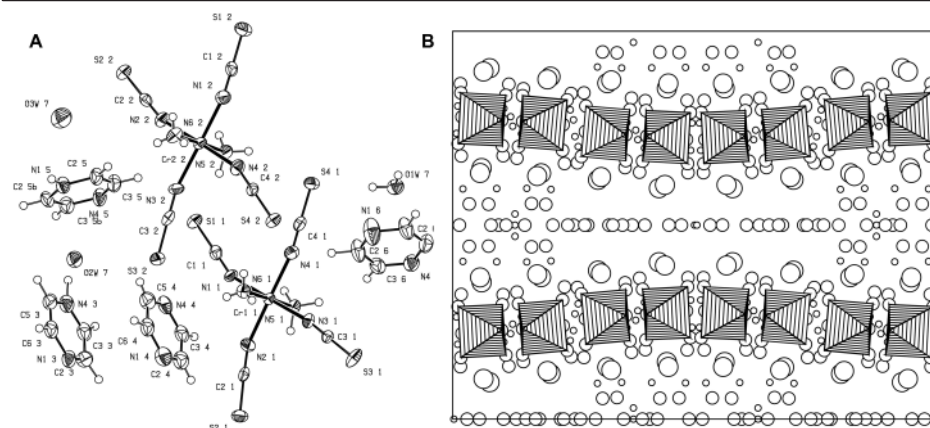
Kísérleteink során sikerült a ma már kissé egzotikusnak tekinthető gél-kristályosítás alkalmazásával kation metatézis reakciókkal több érdekes kristályszerkezetet kapnunk, köztük a B6-vitaminnal is. Magának a Reinecke-sónak is meghatároztuk a helyes szerkezetét. A 4. ábra mutatja e só kation–anion illeszkedését kristályrácsában, valamint a kristályokon megfigyelhető erős diffúz röntgenszórás képet is. Ennek elemzése meghaladja a dolgozat kereteit, csak illusztrációja a módszerben még hasznosítható potenciálnak.

Egy további, még mindig a sztöchiometria és a szilárd fázis valódi szerkezete közti összefüggésre mutat rá a pirazinfőlségben végrehajtott metatézis-reakció eredménye. Ekkor az aszimmetrikus egység – tehát a kristallográfiai vagy akár szupramolekuláris értelemben vett „molekula” – tartalmaz a két-két független kation és anion mellett további két semleges pirazin molekulát és három vízmolekulát is. Tehát ennek a valójában négy különféle alkotóelemből összerakott rendszernek a valódi összetételét a 2:2:2:3 arányok írják le. Külön szépsége a „végtelen” (helyesen a kristály egyik végétől a másikig érő) síkokon hullámlázónak

látszó anion-kationrétegek illeszkedésének, hogy az a neutrális-kationos pirazin-pirazínium helyek tökéletes molekuláris önszerveződésének és fölsimerésének is szép példája (Kudar – Czugler, 2008).

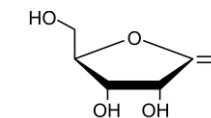
A Dr. Pintér Istvánnal való együttműködésből egy másik szerkezetvizsgálatot azért tartunk érdekesnek, mert az általa fölfedezett ribonolakton : NaBr komplex (D-ribono-1,4-lakton (6. ábra) és Pintér, 2006) kristályos formájában vízzel együtt olyan, végtelen polimerláncokból szerveződött síkokba, amelyek a Na⁺-kationok szempontjából joggal nevezhetők Janus-arcúnak.

Ez a síkpolimer ugyanis a valódi, atomi fölbontással látott szerkezetében kétféleképp viselkedő, kémiaiilag teljesen különböző környezetben látható Na⁺-ionokat mutat (7. ábra). Egyikük a „normális” só típusú kötésekben levő, a Br⁻ anionnal és vízzel kapcsolatban álló kation, míg a másik Na⁺ - kation egy anintól teljesen izolált, csak a „semleges” ribonolakton-molekulák alkotta környezetben ül! A formális 1:1:1 sztöchiometria és a kristályszerkezet közötti kapcsolatot egyrészt a végtelen polimer-szerkezet fölsimerése, más

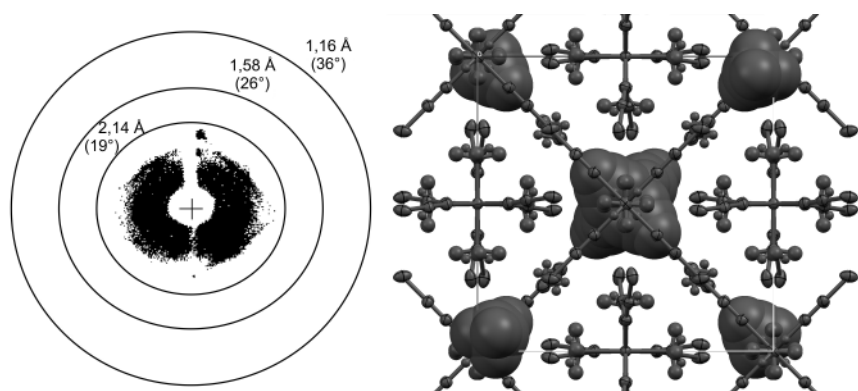


5. ábra • A pirazin-pirazínium reineckát-hidrát aszimmetrikus egységének képe (A) a molekuláris rétegek illeszkedési képével (B). Utóbbin látható négyzetes bipiramisok a Reinecke-aniont szimbolizálják.

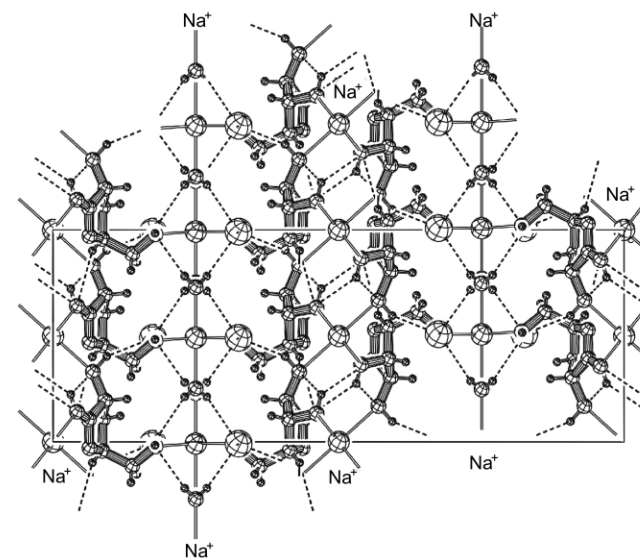
részt a cella aszimmetrikus egységében ülő két független fél Na⁺-ion teremt meg: ezek összege természetesen egy egészet ad. Mivel a valóság természetesen nem állhat „fél atomokból”, így a helyes arányt itt is az első pillanatra redundáns 2:2:2 számsor írja majd le



6. ábra • Ribonolakton molekula, amely NaBr-el és vízzel 1:1:1 arányú stabil komplexet ad



4. ábra • A Reinecke-só diffúz röntgenszórása és a só helyes kristályszerkezete, az ammónium kationok térkitöltő ábrázolásával



7. ábra • A ribonolakton:NaBr:H₂O rendszer kristályszerkezetének atomi fölbontású teljes képe. A kép közepén látszik a semleges ribonolakton-molekulák koordinálta Na⁺-kation réteg.

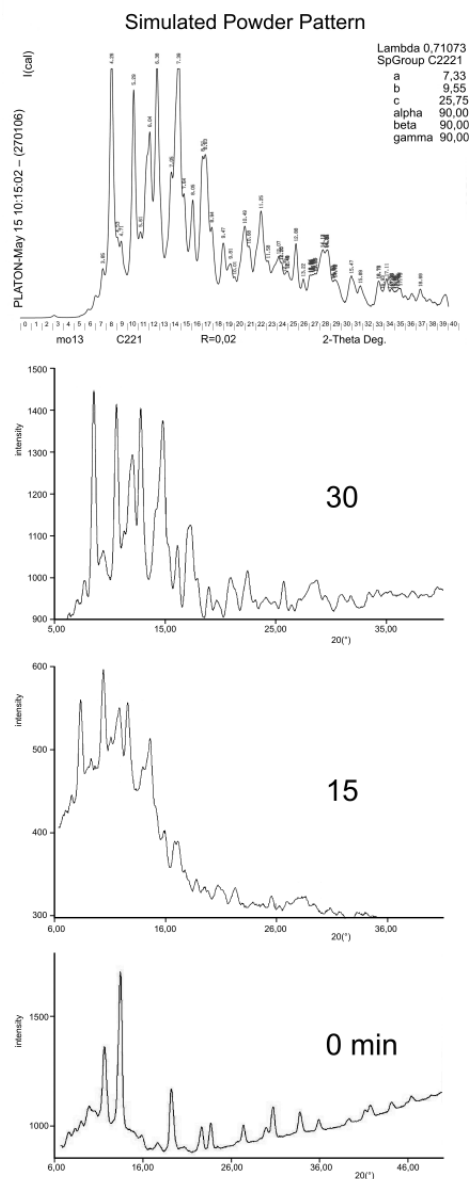
a legegyszerűbben. Ezek a valóság oly finom részletei, amelyek a kutató tekintet előtt csak ebben a mérettartományban tárulnak föl.

A helyes kristályszerkezet ismerete segítette, hogy az említett és más hasonló komplexek szerkezetét igazoljuk, pl. egy rotációs malomban végrehajtott szilárdfázisú reakció lefolyását követve, illetve annak eredményeként.

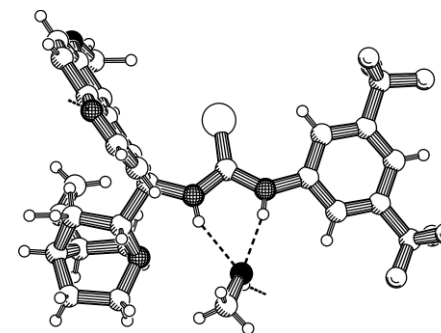
Ilyenkor a porrá őrlődött kiindulási anyagok és a keletkező, porszerű reakciótermék természetesen nem áll egykristály formájában rendelkezésre. Mégis, az ideális kristályszerkezetből számítható röntgendiffrakciós porfölvétel összevetése az őrlés alatt vett mintákkal beszédes tanú (8. ábra).

Végül egy, a laboratóriumunkban intézeti kooperációban Dr. Soós Tiborral és munkatársaival együtt még most is folyó kutatást emlétek, ami az eddigi professzionális közfelfogásnak megfelelő, statikus szerkezet képehez az egykristálydiffrakciótól általában nem várt dinamikus tulajdonságokról ad képet. A metanollal képzett szupramolekuláris addukt képét a 9. ábra mutatja. Ez a kristályszerkezet $-150\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten „látott” képe. Azonban szobahőmérsékleten a kristály bomlásával együtt drámai változások történnek a molekula közepén ülő tiokarbamid-csoport jól látható elmozdulásával. Ennek nagysága csupán az ebben a dimenzióban szokásos Å-skálájú kötэшossz-mérce ötöde, de ezzel mégis a még egy nagyságrenddel kisebb méretek felé teszünk lépést (10. ábra).

E kristályszerkezetben hőmérsékletfüggő diffrakciós kísérleteink a rendszer idő- és térbeli folyamatainak olyan összetett dinamikus képét sugallják, amelynek további elemzése azzal a reménnyel biztat, hogy talán lehetőségünk lesz a katalitikus szempontból fontos, de eddig láthatatlan molekuláris elmozdulások jobb megértésére is.



8. ábra • Ribonolakton és NaBr porának őrlése víz jelenlétében a 15'-ként vett minták por diffrakciós fölvételei szerint gyorsan vezet a célkomplexhez, amelynek ismert szerkezetéből számított porfölvétele (legfelső rajz) jól hasonlít a már fél óra után látható képre

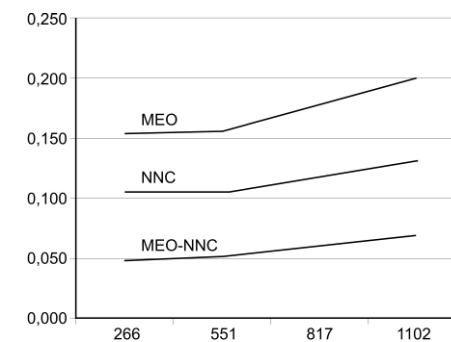


9. ábra • A tiokarbamid központú szerves katalizátor és metanol szupramolekulájának képe

Köszönet illeti támogatóinkat, a vegyészeket: Prof. Keglevich Györgyöt és munkatársait, Dr. Pintér Istvánt, Dr. Soós Tibort és munkatársait, valamint a krisztallográfusokat, Hegedűsné Dr. Kudar Veronikát és Dr. Párkányi Lászlót. Segítségük nélkülözhetetlen volt ezekben a munkákban. Kutatásainkat az

IRODALOM

- Glusker, Jenny P. – Trueblood, Kenneth N. (1985): Crystal Structure Analysis: A Primer. Oxford University Press, NY, USA.
- Kálmán Alajos (1995): A röntgenkrisztallográfia fejlődése. In: A röntgensugárzás egy évszázada. Magyar Tudomány, XL, 9, 1047–1062.
- Kudar Veronika – Czugler Máttyás (2008): A Reineckesó és származékainak kristályszerkezetei. Publikálásra előkészítve.
- Novák Tibor – Ujj V. – Schindler J. – Czugler M. – Kubinyi M. – Mayer Zs. A. – Fogassy E. – Keglevich Gy. (2007): Resolution of 1-substituted-3-methyl-3-



10. ábra • A tiokarbamid központú hómögzásté-nyezőinek változása a mérési idő alatt (felső), összehasonlítva a metanollal (középső) és attól számított különbséggel (alsó vonal)

OTKA To42642 és K75869 projektjeinek anyagi támogatásával folytattuk.

Kulcsszavak: egykristály röntgenszórás, kristályszerkezet-meghatározás, sztöchiometria, szupramolekuláris kémia, molekuláris önszerveződés

phospholene 1-oxides by Molecular Complex Formation with TADDOL Derivatives. Tetrahedron: Asymmetry, 18, 2965–2972.

Pintér István (2005): New Complexes of Ribose Derivatives. Polish Journal of Chemistry, 79, 323–328.

Ujj Viktória – Schindler J. – Novák T. – Czugler M. – Fogassy E. – Keglevich Gy. (2008): Coordinative Resolution of 1-phenyl- and 1-naphthyl-3-methyl-3-phospholene 1-oxides with Calcium Hydrogen O,O'-dibenzoyl-(2R,3R)-tartrate or Calcium Hydrogen O,O'-di-p-toluyll-(2R,3R)-tartrate. Tetrahedron: Asymmetry, 19, 1973–1977.