

Kálmán Alajos
az MTA levelező tagja

BARANGOLÁSOK KRISTÁLYRÁCSOKBAN

In memoriam Náray-Szabó István

Elhangzott 1996. február 20-án

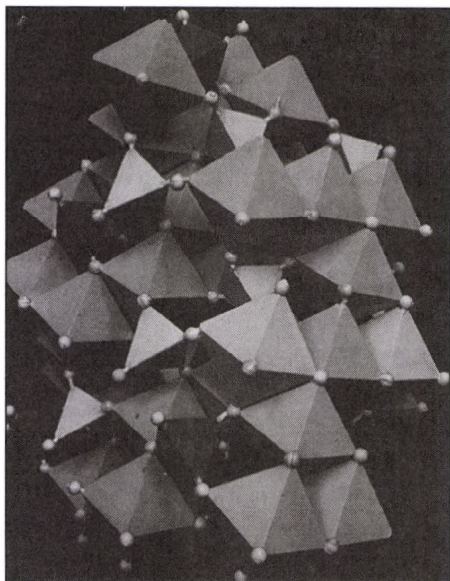
Dr. Kálmán Alajos emlékére
szenteltetett

Dr. Kálmán Alajos emlékére
szenteltetett

„Árnyéka az elköltözöttnek, sírod
felett zeng az engesztelő szózat!”

A Kölcsey-idézet nem véletlenül hangzott el ajkamról! Székfoglaló előadásomat mesteremnek, Náray-Szabó István emlékének kívánom szentelni, akit az osztály 50 éve, 1945-ben választott meg levelező tagjának, két évvel később azonban „a köztársaság elleni összeesküvés” vádjával ártatlanul négy év börtönbüntetésre ítélték, és megfosztottak akadémiai tagságától. Az internálásal folytatódó évek után Schay Géza akadémikus meghívására 1957-től 1972-ben bekövetkezett haláláig a Központi Kémiai Kutató Intézet munkatársa. Életében elégtételt nem kapott, politikai rehabilitálását csak a rendszerváltás hozta meg. Visszanyerte akadémiai tagságát, majd az osztály felterjesztésére 1990-ben posztumusz Széchenyi-díjat kapott. A kémiai krisztallográfia kialakulásában betöltött úttörő szerepének az azt megillető méltatása még nem történt meg. Székfoglaló előadásom ennek a kezdete szeretne lenni.

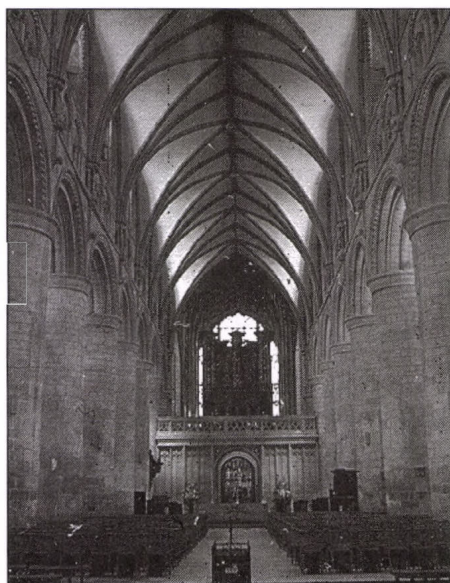
Ha Náray-Szabó jelentőségét a kristálykémia úttörői között egy mondattal akarjuk jellemezni, akkor a monoklin, gyakran keresztalakzatban növekedő alumíniumszilikát, a *staurolit* 1929-ben általa meghatározott bonyolult szerkezetét [1] célszerű megemlítenem (1. ábra). E térrács értelmezése során ugyanis



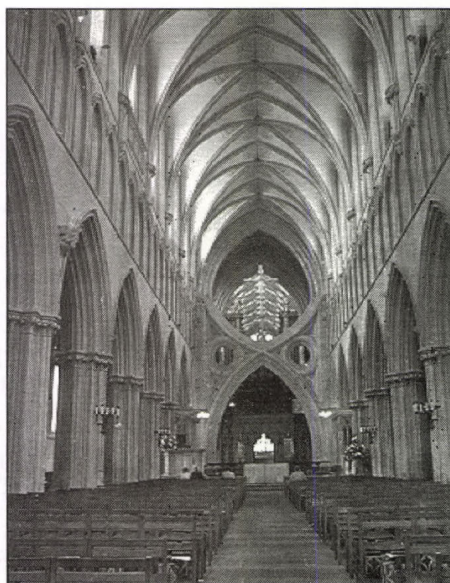
1. ábra. A staurolit nevű alumínium-szilikát kristályszerkezete



2. ábra. A tewkesburyi apátság román hajója

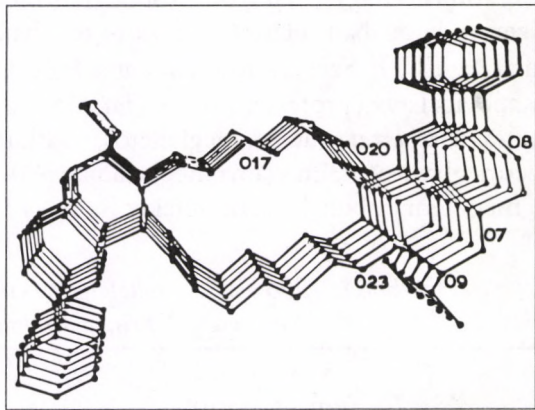


3. ábra. A gloucesteri katedrális román hajója

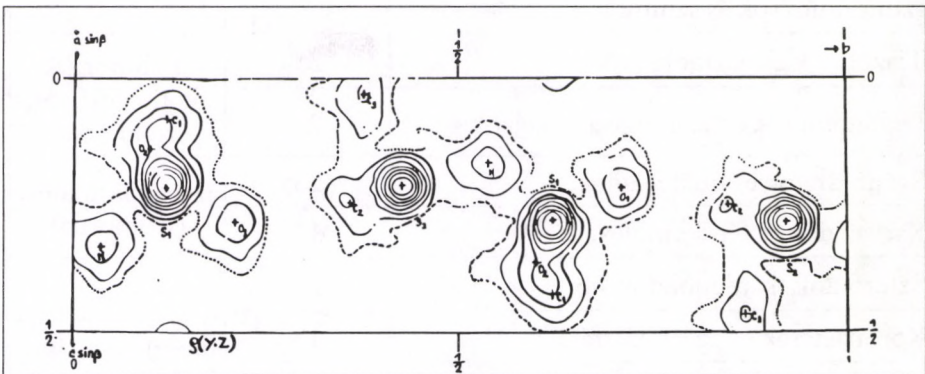


4. ábra. A wellsi katedrális kora gótikus hajója

felismeri, hogy abban mint rész az egészben benne foglaltatik az ugyancsak általa meghatározott *kianit* (Al_2SiO_5) szerkezete [2]. A szilikátszerkezetek közötti összefüggés felismerésének jelentőségét napjainkban a fehérjeszerkezetek *genetikus* összefüggéseinek értelmezésénél mérhetjük fel igazán! Hogy példám érthetőbbé tegyem, figyelmükbe ajánlom a rózsák háborújában szerepet játszó tewkesburyi apátság (2. ábra) és a közeli gloucesteri katedrális (3. ábra) súlyos normann-román oszlopai közötti hasonlóságot. A kristályok ugyanis a természet alkotta bonyolult, háromdimenziós katedrálisoknak tekinthetők, ezen belül a Náray-Szabó által is tanulmányozott szeretlen kristályszerkezetek modelljeit a román katedrálisokhoz hasonlíthatjuk. Az általam harminc év óta vizsgált szerves molekulakristályok modelljei inkább a légiesebb gótikus katedrálisokra hasonlítanak (4. ábra). Mind a katedrálisokat (bár legfeljebb két dimenzióban: hosszhoz és kereszt-ház), mind a kristályokat a *transzláció* (5. ábra) hozza létre. Csak míg a katedrálisokban a transzlációk száma 10-es, addig a kristályokban milliós nagyságrendű. Azonban transzláció nélkül nem-



5. ábra. Egy kétfogású C_2 szimmetriatengely körül elhelyezkedő, 18 tagú koronaéter-molekula transzlációja a kristályrácsban



6. ábra. Az *S,S*-dimetil-*N*-mezilszulfilimin kristályszerkezetének az a tengelyre merőleges, kétdimenziós Fourier-szintézise

igen épült fel középkori katedrális. Transzláció nélkül nincs kristályrács, nincs szupermolekula és szupramolekuláris kémia.

Különös véletlen, hogy éppen harminc éve, 1966. február 20-án készült el Parmában a monoklin S,S-dimetil-N-mezilszulfilimin kristályról a második Fourier-szintézisem (6. ábra), melyből életem első szerves molekulájának szerkezetét kiolvashattam. A két nagy maximum – két kénatom – között jól látható a hidat képező nitrogén, balról két elkentebb folt a két metil-szén, míg jobbról egy oxigén ismerhető fel. Mellette egy nagyobb folt a másik oxigén, és a mezil-csoport szenének átlapolása látható. Ez a szerkezetmeghatározás [3] indította el Magyarországon a röntgendiffrakció szisztematikussá alkalmazását a szerves kémiában. Három évtizedre meghatározta gyümölcsöző kapcsolatot az ELTE Szerves Kémiai Tanszékével, különösen Kucsman Árpád és Kapovits István professzorokkal. Harminc év alatt a tempó felgyorsult, s amint azt az 1. táblázat mutatja, meglehetősen különböző témákból publikált szerkezetmeghatározásaim száma meghaladja a 320-at, sőt a 350-et is, ha beszámítom a még nem publikált szerkezeteket is.

1. táblázat

Az 1966 és 1996 között meghatározott kristályszerkezetek fő csoportjai és a vizsgált krisztallográfiai problémák

Témacsoportok:	A szerkezetek száma	Krisztallográfiai problémák
Imidazolok, triazolok, oxazinok,....:	82	sztereioizoméria és tautoméria
Szulfidok, szulfoxidok, szulfimineket, szulfónium sók és szulfuránok:	68	
Tiazolinok és tiazinok:	39	polimorfia (konformációs, pszeudo- stb.)
Izokinolin- és vinkamin-származékok:	25	
Szénhidrátok és nukleozidok:	28	izostrukturális (izomorfia)
Karbazidok és fémkomplexeik:	14	
Szteroidok (kardenolidok stb.) :	24	molekuláris rendezetlenségek és gyűrűkonformációk vizsgálata
Koronaéterek és egyéb klatrátok:	12	
Egyéb S- és P-, továbbá Si- stb. vegyületek:	13	
Egyéb heterociklusos vegyületek:	15	

Miről beszéljek tehát Önöknek? Szinte bármelyik témacsoport lehetne előadásom gerince, de félek, hogy így túlságosan egyoldalú és unalmas lenne. Lehet, hogy a legújabb kutatásaimról, az *izostrukturalitás* jelenségének feltárásáról kéne beszélnem? Nos, egy éve az osztály zárt ülésén erről beszámoltam, s nincs okom, hogy ismételjem magamat. Remélem, hogy az izostrukturalitásról, a közelmúltban elért meglepő eredményeink birtokában s azok teljes feldolgozása után, megfelelő idő elteltével a tisztelt osztály előtt majd ismét beszámolhatok. Ezért, egy kedves hasonlatot kölcsönözve a székfoglalóját januárban tartó Görög Sándor tagtársamtól, magamat csupán egy kamarazenekar, maximum egy kvartett első hegedűsének tekintve, egy a mai napra komponált szonettel kívánok kedveskedni Önöknek.

Az *első tétel* – Náray-Szabó emlékére – „A tetraéderen táncolva” címet viseli. Bemutatom a közösen megoldott $K_2Pb_2Si_2O_7$ szerkezetét [4], majd folytatom a D. W. J. Cruickshank (UMIST, Manchester) asszisztenseként meghatározott tetraéderes oxianionok szerkezetével. A tételt ezekből a vizsgálatokból az egész periódusos rendszerre érvényesnek talált törvényszerűségnek a levezetésével zárom le.

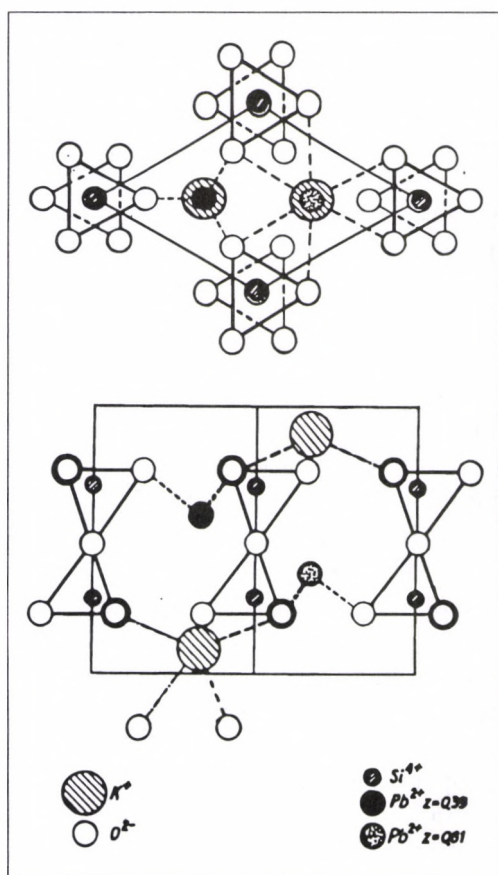
A *második tétel* „Az S-X bond bővületében” címet viseli, természetesen a „bond” nem a ma annyira divatos angломánia jegyében, hanem az alliteráció kedvéért íródott. Egy a szerves kémiában fontos $S(VI)[O,O,N,C]$ tetraéderhez jutunk, ha a szulfát-anion két oxigénjét nitrogén-szén párossal helyettesítjük. Természetesen ezt a rendszert az $\langle X-O \rangle$ átlagkötéshosszal már nem jellemezhetjük, másféle leírásmódot kell találnunk. A háromféle kötéstípus összehasonlíthatóságának alapja az lehet, hogy van-e közöttük konjugáció [5], vagy csupán kumulált kötéseknek tekinthetők. A végső választ harminc év elteltével az elmúlt hónapokban sikerült megadni. Egy további topológiai kísérlettel az analóg $S(VI)[O,O,C,C]$ tetraéderből eljutunk a „hipervalens kötéssel” fémjelzett szulfuránokhoz, majd azok átrendeződésének kiváltásával átlépünk az intra-, s végül az intermolekuláris nemkötött $S \cdots O$ kölcsönhatások meglehetősen széles tartományába.

A *harmadik tétel* az intermolekuláris kölcsönhatások világában próbál kalauzolni bennünket. Címe, „A kristályrács rabságában”, arra figyelmeztet, hogy minden *intramolekuláris* megállapítás a translációk és más szimmetriaműveletek eredményeképpen lényegében a szupermolekulát jelentő molekulatársulásban nyer végső értelmet, akár mérhető az elszenvedett változás, akár nem. A cím azt is jelzi, hogy az előadó a maga életét is már csak ebben a rabságban tudja elképzelni. Maradék időmtől függően néhány sajátos molekulatársulási formát, illetve jelenséget szeretnék bemutatni, amelyek a modern krisztallográfia tárgykörébe tartoznak.

A tetraéderen táncolva

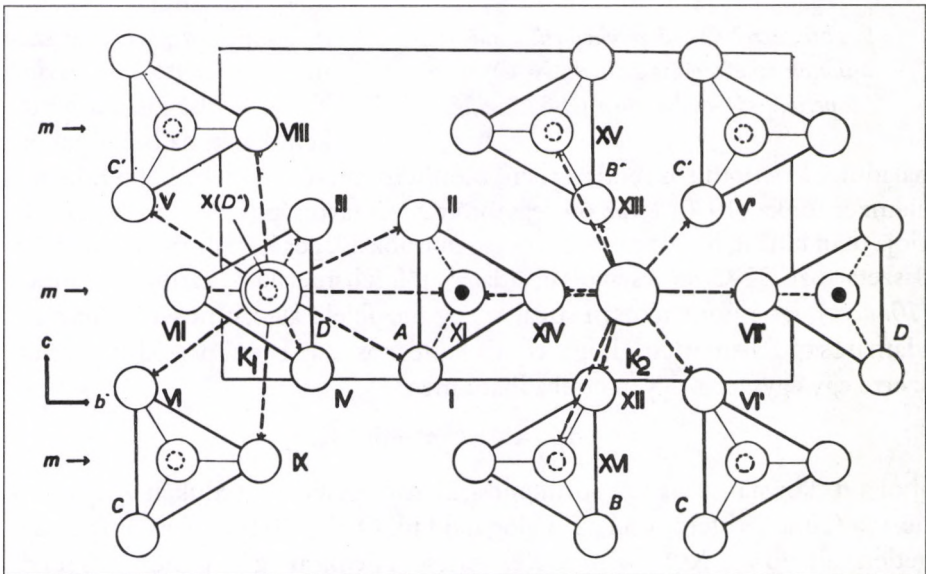
Náray-Szabó az üvegek fizikai sajátosságait tanulmányozva [6], a $K_2Pb_2Si_2O_7$ szerkezetének tisztázásával az ólomüvegekben kialakuló szilikát-ólom-kapcsolatokat akarta felderíteni. A 910°C -on kongruensen olvadó diszilikát előállítására és pordiffrakciós vizsgálata [7] az irodalomból ismert volt. Az elemi cella hexagonális, és benne csak egy mól $K_2Pb_2Si_2O_7$ van. Mivel az oszcillációs felvételek kioltást nem mutattak, Náray-Szabó a lehetséges tércsoportok számát 16-ra redukálta. Mivel piezoelektromosságot nem tudtunk mérni, kizárta a szimmetriacentrum nélküli tércsoportokat is. Kollineáris Si-O-Si csoportot tételezett fel, melynek középebe szimmetriacentrumot rendelt. Így már csak

három tércsoport maradt, melyből a $P\bar{3}$ alkalmas volt a szerkezet ellentmondásmentes értelmezésére. A diszilikát-csoportot a c tengelyre mint cellaélre ültette, úgy, hogy a hídoxigén a szimmetriacentrumba került, a Si-atomok pedig ettől az oxigéntől $\pm 1,61 \text{ \AA}$ -re ülnek a c tengelyen. Az Pb^{2+} - és K^+ -ionok a háromfokású tengelyen foglalnak helyet (7. ábra). Feladatomban az általam előállított kristályról készített oszcillációs felvételek reflexióinak kimérése, majd a kapott intenzitásokból ennek a szerkezetnek az igazolása volt. Meg kellett határoznom a még ismeretlen atomi helykoordinátákat, azaz az általános helyzetű hat oxigén koordinátáját, valamint a Pb^{2+} és K^+ z koordinátáit. A munka során első ízben számítottam Beever-Lipson-szalagokkal egydimenziós elektronsűrűség-eloszlást igen jó eredménnyel. Philips-pordiffraktométerrel mért reflexiókkal a modellt némileg már finomítani is

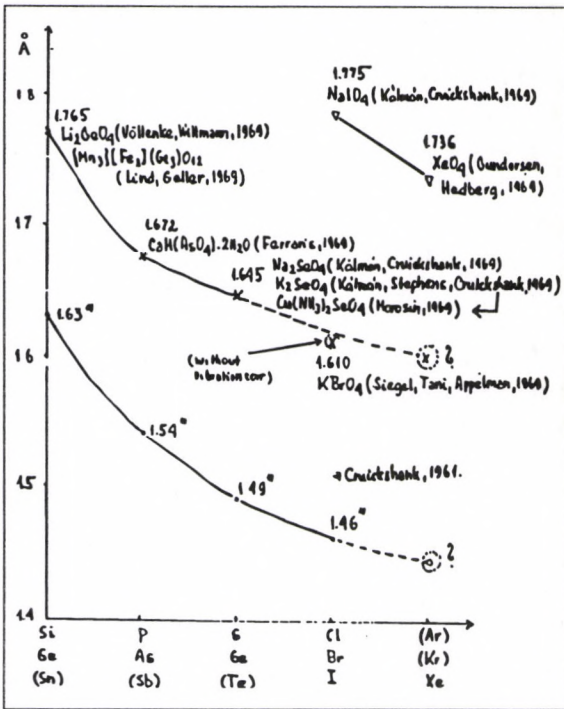


7. ábra. A $K_2Pb_2Si_2O_7$ rétegszilikát a és c tengelyre merőleges vetületei

tudtam. A bizonyított szerkezettel Náray-Szabó értelmezni tudta az SiO_4 tetraéderek és a PbO_3 trigonális piramisok között kialakuló végtelen kiterjedésű síkokat, amelyek magyarázták a kristályok bázislap szerinti jó hasadását is. Munkánk hamarosan külföldön is figyelmet keltett, pl. W. Eitel *Silicate Science* című monográfiájában [8] a diszilikátok szerkezetét ezzel reprezentálja. Később meghatározták a vele izotíp digermanát ($\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) szerkezetét [9], ami a Liebau által felvetett [10], az önkényes szimmetriacentrum kijelöléséből származó kétséget is eloszlatta. Mindez érdeklődésemet az akkor már számos laboratóriumban folyó tetraéderez oxianion-kutatásokra tereli, s elvezet Cruickshank manchesteri laboratóriumaiba (1968). Cruickshank a tetraéderez oxianionok térszerkezetére vonatkozó elméletét 1961-ben állította fel [11], elsősorban a periódusos rendszer második sorára ($\text{Cl} \rightarrow \text{Si}$) vonatkozó kísérleti eredmények alapján. A harmadik és a negyedik sor elemei által képzett tetraéderez oxianionok (beleértve az átmeneti fémek alkotta formákat is) pontos szerkezetmeghatározása azonban még az 1960-as évek végén is hiányos volt. Ezért kezdtem a K_2SeO_4 és a NaIO_4 szerkezetmeghatározásával, illetve finomításával foglalkozni. A metaperjodát szerkezete ismert volt, a K_2SeO_4 modelljét pedig az izotíp $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ és K_2CrO_4 koordinátáinak átlagolásából állítottam fel (8. ábra). Munkám célja az általam igen pontosan mért adatokból megfelelően választott töltésű és komplex formájú atomi szórástényezővel



8. ábra. A K_2SeO_4 szerkezetének az a tengelyre merőleges vetülete



9. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű tetraéderez oxianionok átlagkötéshosszának $\langle X-O \rangle$ eloszlása a periódusos rendszerben (első közelítés)

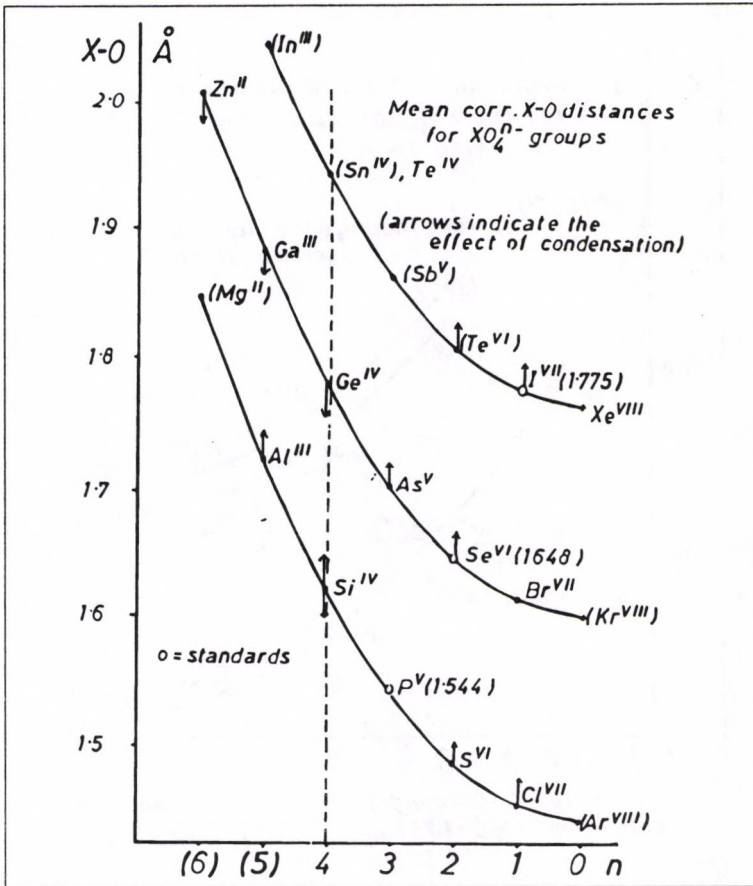
haladunk a periódusos rendszerben, monotonon csökkennek. Több hónapos elemzőmunka (1970) és az összegyűjtött X–O távolságok hőmozgás korrekciója után kitűnt, hogy a tetraéderez oxianionok átlagos kötéshossza (azaz négy összetartozó X–O kötéstávolság átlaga) jól felismerhető harmóniát mutat (10. ábra). Ez automatikusan sugallta egy megfelelő algoritmus alkalmazását. Hamarosan felismertem, hogy az átlagkötéshossz az egész periódusos rendszerre egy egyszerű egyenlettel adható meg:

$$d(X-O) = k \cdot n^2 + d_0,$$

ahol a d_0 konstans az adott sor nemesgáz-konfigurációra redukált átlagkötéshossza (átmeneti fémeknél az analóg oxid pl. OsO_4 középértéke), míg a független változó n az XO_4^{n-} tetraéderek töltése, k pedig az egész periódusos rendszerre érvényes empirikus (0,0113) állandó [18]. Kondenzált tetraédereknél n a töltés és a kovalens kötések számának összege. Természetesen felmerült a

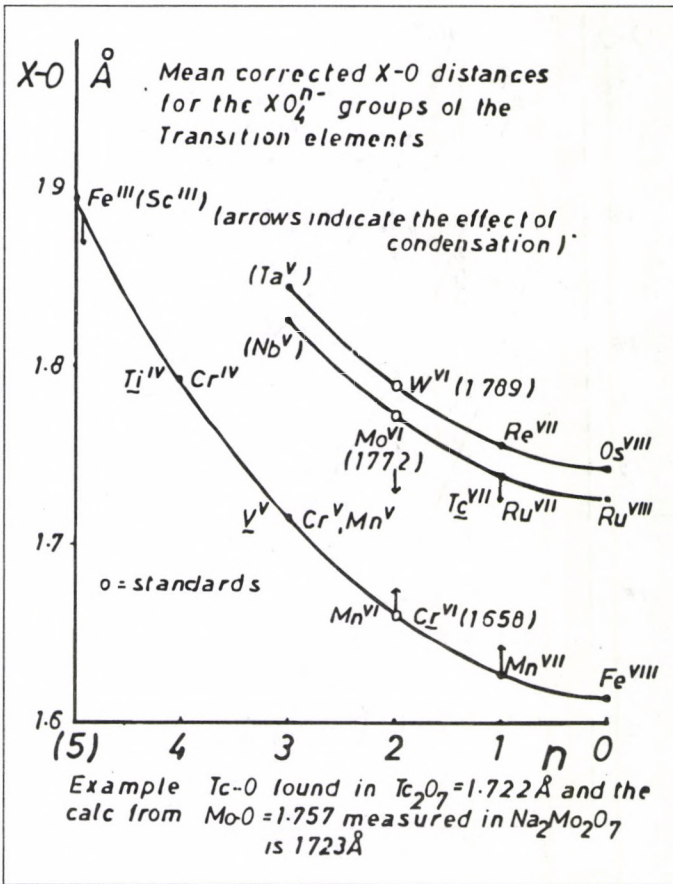
meghatározni a tetraéderek geometriáját, figyelembe véve az atomi vibrációk hatását is. Lefinomítottam még a Na_2SeO_4 szerkezetét is, amit Argay Gyula Náray-Szabó irányításával határozott meg [12].

Hazatérésem után eredményeimet [13–15] megpróbáltam korrelációba hozni az irodalomból akkor összegyűjthető legérdekesebb adatokkal, pl. a $KBrO_4$ [16] és a XeO_4 [17] szerkezetével. Egybevételükre legalkalmasabb a periódusos rendszer sor és oszlop szerinti követése volt (9. ábra). Cruickshank híres dolgozatában [11] közli a második sor elemeire számított közelítő pontosságú X–O távolságok átlagértékeit. Ezek, ha balról jobbra



10. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű tetraédres oxianionok átlagkötéshosszának $\langle X-O \rangle$ eloszlása a periódusos rendszerben a hőmozgás korrekciója után. Az ábrán csak a fősorok elemei láthatók

kérdés, n valóban a csoport töltése, s nem csupán az oszlop számából (m) származtatható (pl. $n=8-m$) mennyiség? Erre egyértelmű választ az átmeneti fémek képezte tetraédres oxianionok (11. ábra) adtak. Ha ránézünk a permanganát, a manganát és a hipomanganát képezte tetraéderek átlagkötéshosszának helyére, kitűnik, hogy az csak a töltésükkel, egy, kettő, illetve három értelmezhető. Felismerésem előtt ilyen jelenséget körülményesen (pl. elektronperturbáció feltételezésével) próbálták magyarázni. Náray-Szabó életének utolsó évében atyai gondossággal segített újabb és újabb szerkezetek felkutatásában,



11. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű, az átmeneti fémek által képzett tetraédres oxianionok átlagkötéshosszának $\langle X-O \rangle$ eloszlása a periódusos rendszerben a hőmozgás korrekciója után

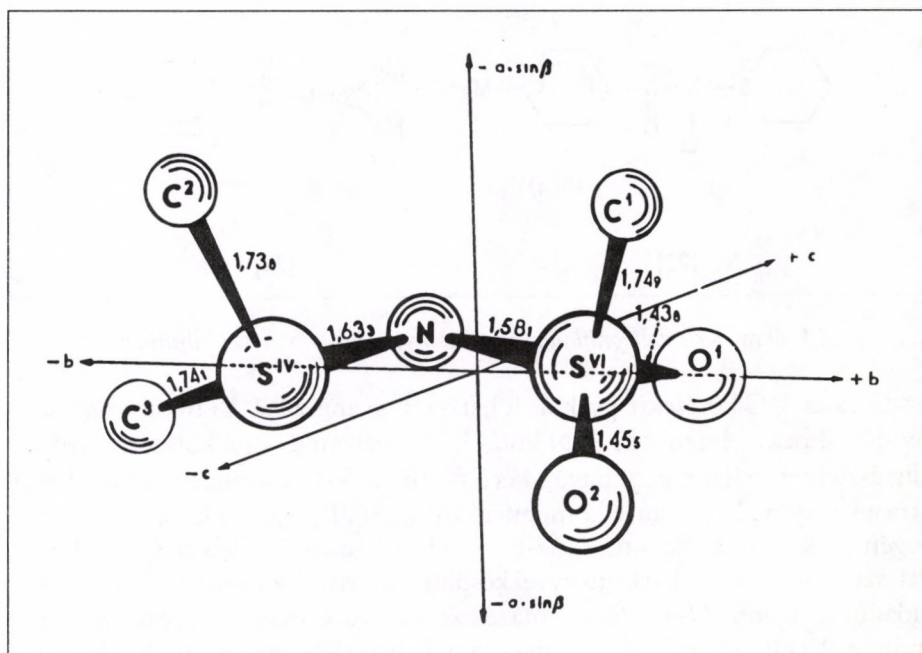
amelyek az egyenlet alkalmazhatóságát igazolták. Lezárva korai kutatásaim felvillantását, elmondhatom, hogy az eredmény kedvező nemzetközi értékelést kapott. Bastiansen, Linnett, Pauling és még sokan gratuláltak, míg pl. Güdel és Ballhausen [19] a spektroszkópiai vizsgálataikhoz egyenletemmel számoltak ki hiányzó $\langle X-O \rangle$ átlagtávolságokat.

E témakörből több előadást is tartottam Észak-Amerika (Hamilton, Minneapolis, Blacksburg) és Európa (Manchester, Berlin, Giessen, Torino) egyetemlein.

Az S–X bond bővületében

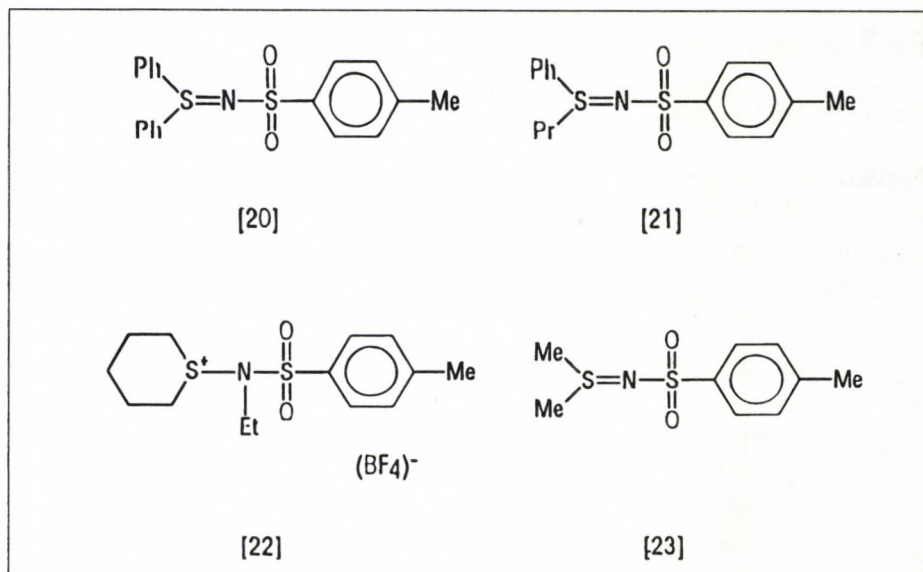
Az S–N kötések titkai

A második tétel a szerves kémiai kutatásokban pályámat elindító kis mezilszulfilimin molekulából (12. ábra) vezethető le. Szerkezete több szempontból is megváltoztatta a többszörös kötésekről kialakult gondolkodásmódot (1966).



12. ábra. Az *S,S*-dimetil-*N*-mezilszulfilimin szerkezetének klinografikus vetülete az atomtávolságokkal

Tudomásul kellett venni, hogy az S(IV)=N kettős kötés szignifikánsan hosszabb, mint az S(VI)–N egyes kötés. Ezt erősítette meg a Port Sunlightban (UK) elvégzett második [20], és a már itthon Sasvári Kálmánnal közösen elvégzett harmadik szulfonilszulfilimin-vizsgálatom [21] is. A $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ publikálására [3] reagáló első dolgozatokban [22, 23] közölt szerkezetmeghatározásokból (13. ábra) Cameron és munkatársai megállapítják, hogy ha a nitrogénatomot alkilezzük, akkor az S(IV)–N–S(VI) rendszeren kialakult delokalizáció megváltozik, azaz az S–N távolság jelentősen megnő. Az akkori mérések pontossága mellett azonban nem volt kimutatható ennek az



13. ábra. Kristallográfiailag tanulmányozott N-tolil-szulfiliminek

S=O és az S–C kötésekre gyakorolt hatása. Ugyanis a 0,1 Å (10 pm) nagyságrendű változást elszenvedő S–N kötés hatása három $d\pi-p\pi$ kötésen oszlik el, alig észlelhető választ gerjesztve a két S=O és az S–C kötéshosszakban. Tehát arra a kérdésre, hogy van-e kompetíció [5] az S(VI)[O,O,N,C] csoport heterogén S–X kötései között, 1967-ben [24] sőt még 1975-ben sem lehetett választ adni [25]. Csak három évvel később, a Schawartz József által (Chinoin) előállított újabb N-mezil-származékok szerkezet-meghatározásakor [26] tudtam Párkányi László közreműködésével igen alacsony ($R=0,761$) korrelációs koefficiens mellett bizonyos S–N/S–O-függést felismerni.

1981-ben Czugler Mátyás koronaéterből kristályosított szulfaguanidint. A remélt zárványkomplex (vagy a hagyományos monohidrát) helyett egy anhidroformát kapott, két eltérő konformációjú molekulával az aszimmetrikus egységben. Az egyik molekula rendhagyó konformációjának értelmezése, hazánkban először, a Cambridge Kristallográfiai Adatbank felhasználásával történt [27]. A több mint 120 N-szubsztituált arilszulfonamid-csoport geometriájának elemzésével az S(VI)[O,O,N,C] tetraéderek számos finomszerkezeti és konformációs jellemzőjét ismertük fel. A legfontosabb eredmény a szulfonamidok és imidek lehetséges tautomériájának egyértelmű eldönthetőségének bizonyítása volt az S–N kötéshosszak és az NSO kötésszögpar közötti összefüggések alapján.

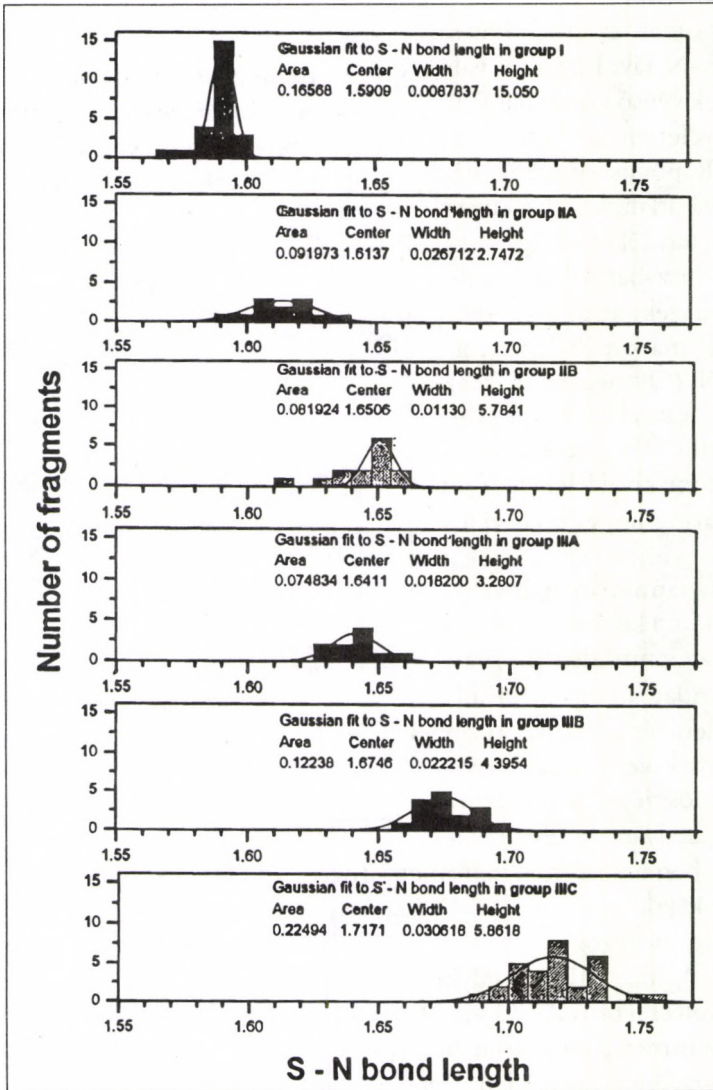
Az S=O és az S–C kötés-hosszak S–N távolságoktól való függésének végső kimutatásában ismét a véletlen segített. 1994 végén a Kapovits-laborban egy szintézis váratlanul nem a kívánt kristályos terméket szolgáltatta. A kapott bisz-benzolszulfonilimid-származék, amit a 2. táblázatban alkalmazott általános formula jelöl (Q=negatív töltés), meglehetősen váratlan volt [28]. Szimmetrikus szerkezeténél fogva viszont kiváló lehetőséget nyújtott arra, hogy a centrális nitrogénre történő hatásokat *leszűkítve* tanulmányozhassuk. Bombicz Petra közreműködésével ismét a Cambridge Krisztallográfiai Adatbankhoz fordultam. Az elemzés a 2. táblázatban bemutatott kötéshosszak, szögek és torziósszögek szerint történt. 44 kristályszerkezetet talál-

2. táblázat

A bisz-benzolszulfonilimid-molekula konnektivitási diagramja az atomok számozásával és az azokból képzett kötések, szögek és torziós szögek számozásával

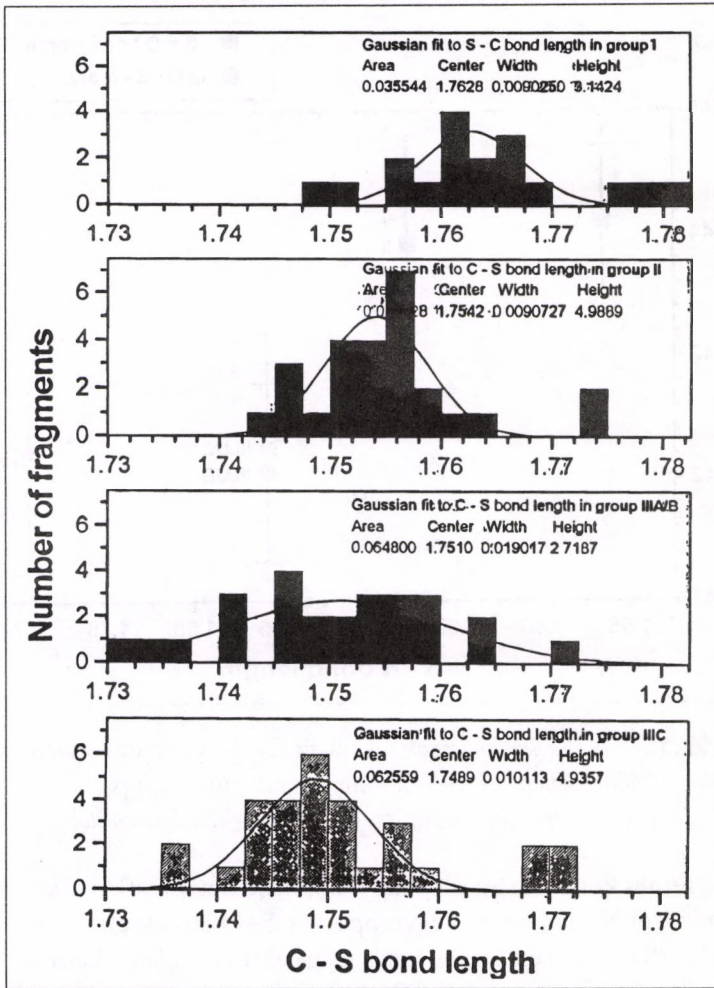
Bond lengths:	Bond angles:	Torsion angles:
B1: 12	A1: 2 1 4	T1: 4 1 2 3
B2: 14	A2: 2 1 5	T2: 5 1 2 3
B3: 15	A3: 2 1 8	T3: 8 1 2 3
B4: 18	A4: 4 1 5	T4: 1 2 3 6
B5: 23	A5: 4 1 8	T5: 1 2 3 7
B6: 36	A6: 5 1 8	T6: 1 2 3 9
B7: 37	A7: 1 2 3	
B8: 39	A8: 2 3 6	
	A9: 2 3 7	
	A10: 2 3 9	
	A11: 6 3 7	
	A12: 6 3 9	
	A13: 7 3 9	

tunk, melyben összesen 57 szimmetriafüggetlen C-SO₂-NQ-SO₂-C csoportot tudtunk kijelölni, majd a Q függvényében osztályozni. Az I. osztályba negatív töltésű nitrogént tartalmazó imidátok, a II. osztályba a nehézfémek, (pl. Hg, Ag), míg a III. osztályba a H-, Si-, C-, S-, O-atomok alkotta N–Q kovalens kötéssel bíró C-SO₂-NQ-SO₂-C csoportok kerültek. Az S–N–S csoport C_{2v} szimmetriája Q elektronegativitásának növekedésével csökkent, de az SN/SN függvény irántangense igen magas korrelációs (R=0,986) koefficiens mellett egy. Ez azt jelenti, hogy 114 S–N kötés Q szerinti eloszlása megbízhatóan particionálható. Az eloszlásdiagramból (14. ábra) kitűnik, hogy a negatív töltéssel bíró csoportok S–N kötései 1,59 Å körül éles Gauss-eloszlású maximumot képeznek. A Hg-csoport fémek két alosztályt képeznek, egy nitrogénhez kötődve rövidebb, míg két nitrogénhez kötődve hosszabb S–N kötést generálnak. A III. osztály három alegységre bontható. Jól elkülönülnek hidrogénnel képzett szulfonamidok, majd a Q=szilícium/szén formálta alosztály következik, némileg átfedve az oxigéncsoport elemei által kiváltott leg-



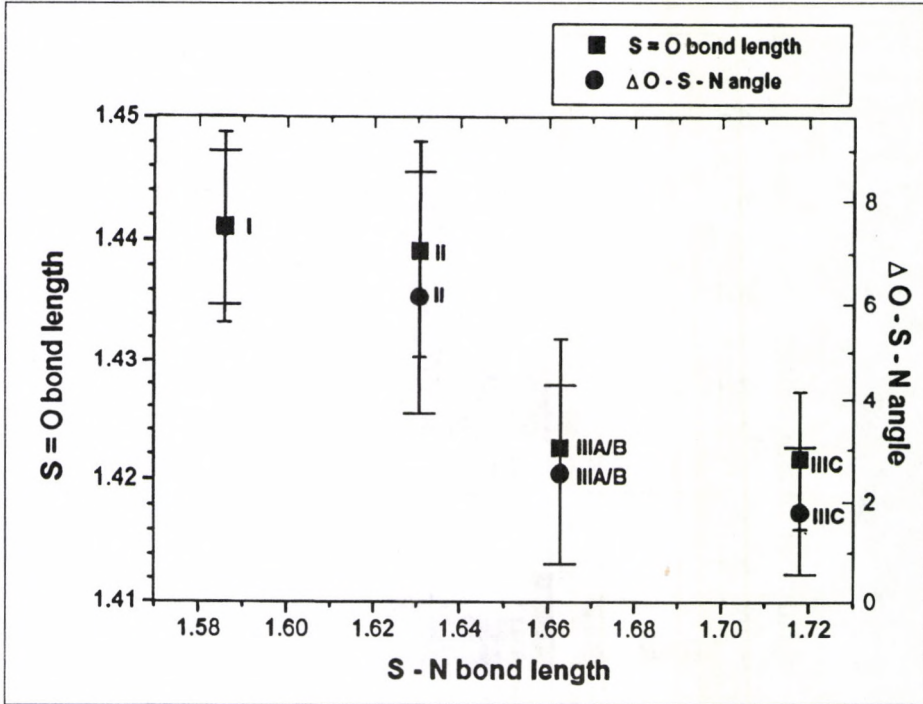
14. ábra. A bisz-benzolszulfonilimidekben mért S-N kötéstartávolságok (Å) eloszlása a nitrogénszubsztituens (Q) szerinti csoportosításban

hosszabb S-N kötések markáns alosztályát. Ez az eloszlás majdnem két tized Ångström (20 pm) széles, azaz a S-N kötés Coulson-formulával becült π -kötésrendje mintegy 0,4 egységet változik. A másik három kovalens kötésre



15. ábra. A bisz-benzolszulfonilimidekben mért S-C kötéstávolságok (Å) eloszlása a nitrogénszubsztituensek (Q) négy főcsoportja szerinti csoportosításban

tehát átlagosan 0,13–0,13 π -kötésrendváltozás esik, ami csak egy-két század Ångström (1-2 pm) kötéshosszváltozást eredményezhet. Így most sem várható látványos változás az S-C és S=O kötéshosszakban. Szerencsére a 15. ábrán látható, hogy statisztikus érvényességgel az S-C kötések rövidülése csak néhány század Ångström. A particionálást itt négy egységre szűkítettük, mert nagyobb felbontás értelmetlen volna. Jól látható, hogy a rövidülés az ionos



16. ábra. Az $\langle S-O \rangle$ átlagkötéshosszak (\AA) és az $O-S-N$ kötésszögekülönbségek (Δ) átlagértékének függése a nitrogénszubsztituensek (Q) négy főcsoportjára számított $\langle S-N \rangle$ átlagkötéshosszaktól

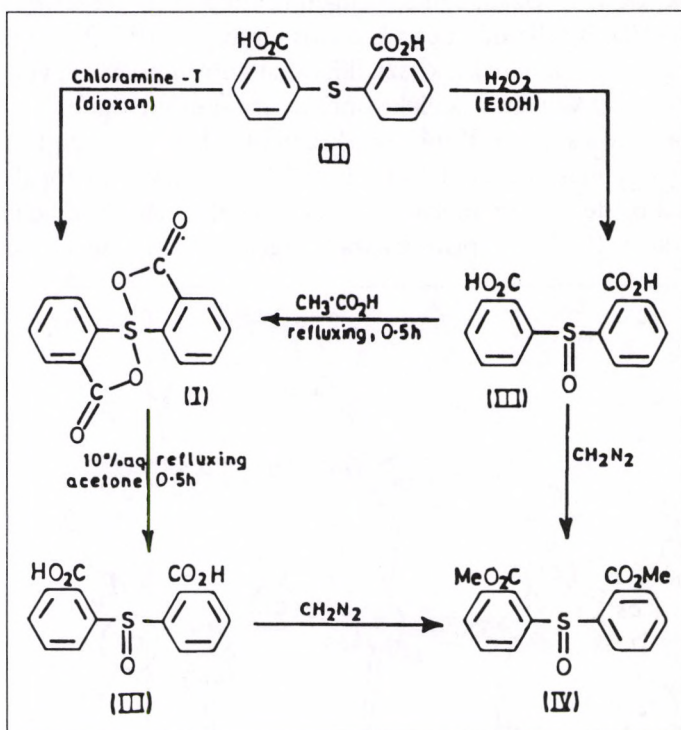
állapot és a fémes kötés között a legnagyobb, majd határozatlanná válik és lelassul. Most nézzük meg ezen négycsoportos $S-N$ kötés particionálás-függvényében az $\langle S=O \rangle$ átlagkötéshosszak reagálását (16. ábra). Látható, hogy az ionos állapotú és a fémes kötésű $QN-SO_2C$ csoportok $\langle S=O \rangle$ értékei között alig van változás, ám a fémes és a kovalens kötések között meredek zuhanást tapasztalunk. Utána az egyszeres $\langle S-N \rangle$ kötéshosszak függvényében változás ismét alig észlelhető. Korábbi megállapításunkkal [27] összehangban ugyan ezen ábrán látható, hogy az $N-S-O$ kötésszögek különbsége a szulfonimideknél jelentős, átlagosan $6-7^\circ$, míg szulfonamidoknál 2° körüli értékre csökken, és szoros korrelációt mutat az $\langle S=O \rangle$ kötéstávolságoknak az $\langle S-N \rangle$ kötéshosszak függvényében mutatott változásával.

Konklúzió: Megcáfolyva doktori értekezésem [25] egyik alapvető tézisét, 30 év elteltével kimondhattuk, hogy az adatbank szolgáltatja nagyszámú és a korábbiaknál lényegesen pontosabb adattal s azok statisztikus értékelésével

olyan kis változások is kimutathatók és korrelálthatók, amelyek a Jaffe-féle kompetícióelv [5] érvényességét igazolják. Napjainkban éppen ez a kristály-szerkezetek egyre pontosabb újrvizsgálatának az egyik célja.

Utazás az S–O kötések mentén

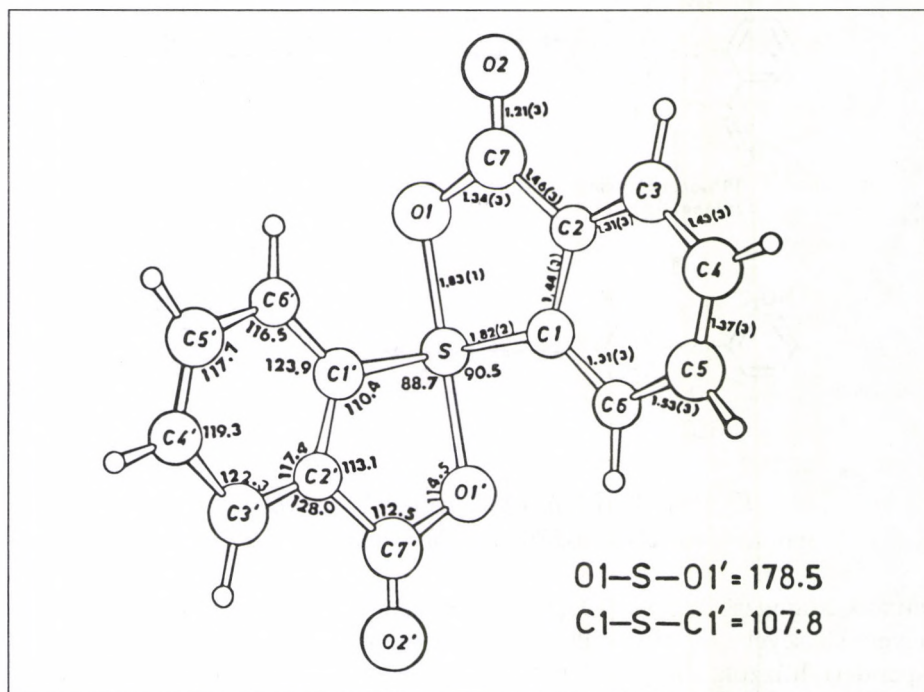
Eddig az S–N kötések változásával szemben mutatott rendkívül kis (század Ångström, azaz 10 pm nagyságrendű) S=O kötéhossz-reagálások kimutatásával foglalkoztunk. Most tegyünk egy nagyobb lépést. Gondolakisérletünk-



17. ábra. Az első, halogénatom jelenléte nélkül stabil spiroszulfurán előállításának mechanizmusa Kapovits I. szerint

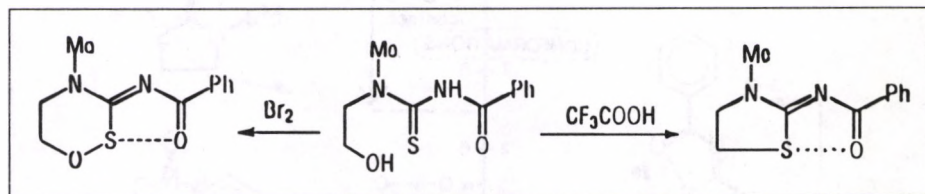
ben az eddig vizsgált S(VI)[O,O,N,C] tetraédert a nitrogénnek szénrel való helyettesítésével egyszerűsítjük. Majd ragadjuk meg a két oxigént, és mint egy expandert, húzzuk, ahogy csak bírjuk, szegény visítani fog, amit feltehetően a 21. század molekulaakusztikai berendezései már mérni is fognak. Bizonyos megnyúlás után az S=O kettős kötések szétszakadnak, s egy magános elekt-

ronpár formálódásával a csökkent (VI→IV) vegyértékű kén körül egy trigonális bipiramisos atomelrendeződés alakul ki. Amikor a szimmetrikusan elért hossz már vagy két tized Ångströmmel (20 pm-rel) hosszabb, mint az elméletileg elfogadott S–O egyszeres kötés, a további szimmetrikus nyújtás igen nagy ellenállásba ütközik. Ez a háromcentrumos négyelektronos alakzat a J. I. Musher által 1969-ben bevezetett hipervalens kötés [29], amit a Musher által megálmodott molekula formájában először Kapovits István állított elő 25 éve. A szintézis útja a 17. ábrán látható. E molekula stabil létezése oly hihetetlennek tűnt, hogy csak az előzetes röntgendiffrakciós vizsgálataim alapján ítélték publikálhatónak. Ez volt hazánkban a röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás első igazi diadala. A cellaméret és a különös tércsoport (Fdd2) meghatározása felfedte, hogy a molekulának a kristallográfiai szimmetriával egybeeső kétfógaú (C_2) tengelye van, ami az elektronegativitás-különbségek figyelembevételével eldöntötte a spirozulfurán-szerkezetet [30]. A teljes szerkezetmeghatározás [31] úgy másfél évvel később fejeződött be, ami kutatópályám egyik legizgalmasabb, de sok személyes bukdácsolással is járó munkája volt. Az utóbbi az akkori (1972) igen primitív számítógépi környezettel magyarázható.



18. ábra. Az első stabil, halógenmentes spirozulfurán térszerkezete

Az axiális és kollineáris O–S–O híd és a normális S–O egyes kötésnél 20 pm hosszabb kötések (18. ábra) igazolták Musher jóslatát. Újabb szulfuránok előállítására jó ideig nem folytatódott. Szerencsére eközben ismét történt egyik hazai szerves kémiai műhelyben valami szokatlan és izgató. Sólyom Sándor a GYOKI-ban brómozással végrehajtott gyűrűzárással (19. ábra) egy olyan új típusú

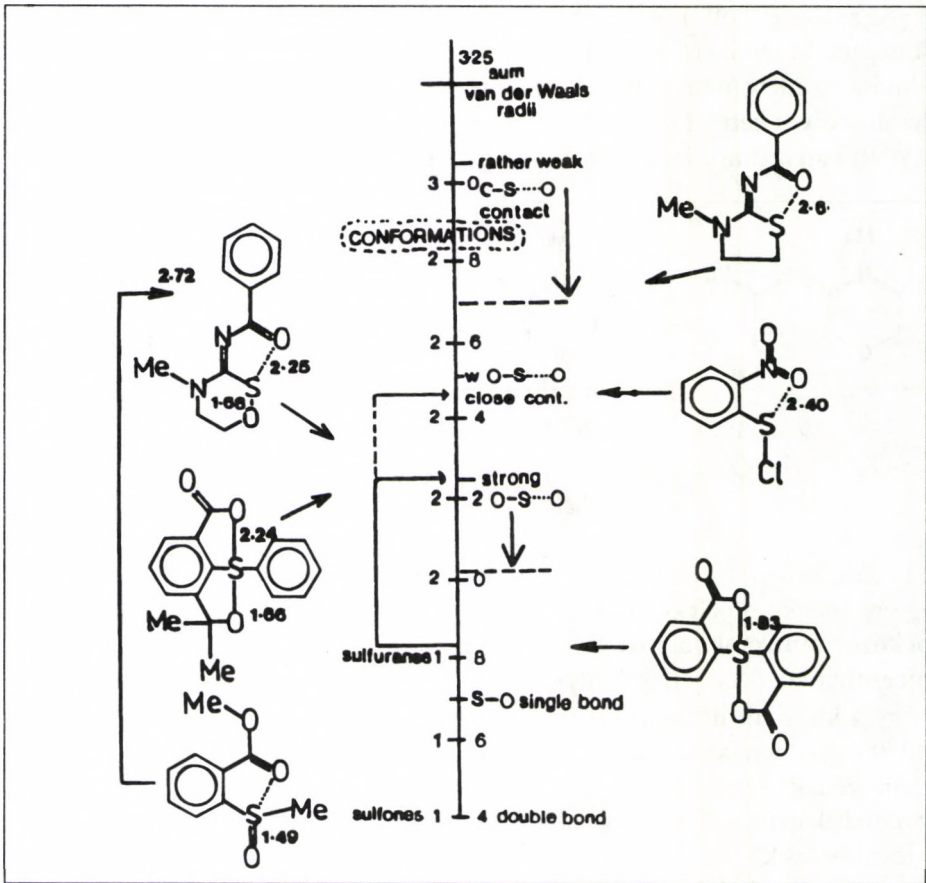


19. ábra. O–S···O és C–S···O háromcentrumos, kételektronos, nem kötött S···O kölcsönhatást mutató oxatiazin- és thiazolin-származékok szintézise Sólyom Sándor szerint

sú oxatiazin-molekulát szintetizált, melynek az IR spektrumából hiányzott a $\nu_{\text{C=O}}$ sáv, megkérdőjelezve a vélt szerkezet helyességét. Sohár Pál barátom korábbi közös munkánkból már megtapasztalta a röntgendiffrakció ilyen esetekben megmutatkozó erejét, kristályszerkezet-meghatározást javasolt. Ez igazolta, hogy a kialakult háromcentrumos, kételektronos kvázi lineáris O–S···O híd miatt miért nem a várt helyen jelenik meg a karbonilsáv [32]. A mellékreakció termékének szerkezetfelderítése [33] pedig azt igazolta, hogy a vízelvonással járó másik gyűrűzárás ugrásszerűen legyengíti az S···O kölcsönhatást, ugyanis a továbbra is közel lineáris C–S···O elrendezésben most a kisebb elektronegativitású szén a hídfőatom.

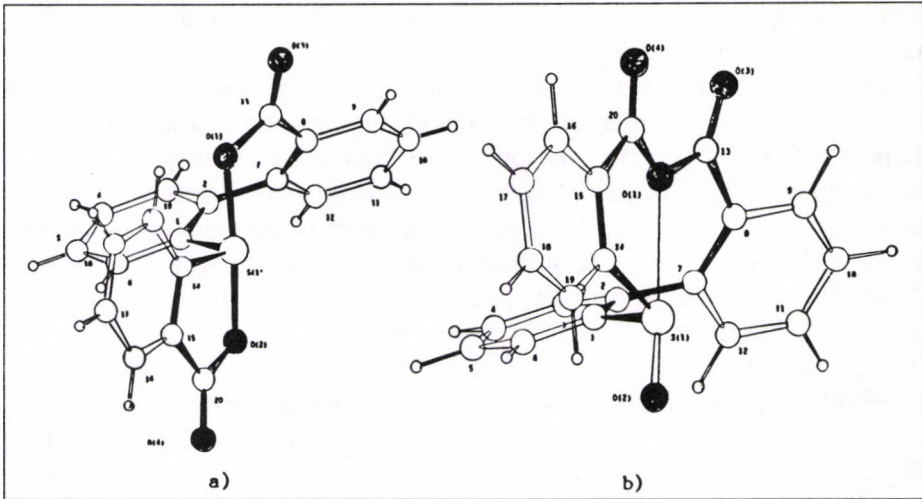
Ha mindezeket a szulfonok $\approx 1,4 \text{ \AA}$ kötéshosszával induló skálán ábrázoljuk, melynek a felső vége a kén és az oxigén Van der Waals-rádiuszának összege ($3,25 \text{ \AA}$), egy sajátos eloszlást kapunk (20. ábra). A skálán bemutatok az eddig megismert molekulákon kívül az 1970-es évek végén ismét beindult Kapovits-féle gépezet előállította új molekulák szerkezetéből is néhányat (teljes taglalásuk egy önálló előadásban is alig férne el), jelezve, hogy ilyen vagy olyan karakterrel lassan minden pikométerre esik egy-egy új S–O távolság.

A szulfidok, szulfoxidok stb. kórushangversenye [34–37] után újabb áttörés 1988 táján következett be. A Sólyom Sándor oxatiazinjában [32] felderített háromcentrumos-kételektronos O–S···O kölcsönhatás és az irodalomból vett aszimmetrikus szulfurán [38] közötti hiányzó kapocs Kapovits István műhelyében a Livant-féle klórszulfuránok módosításával [39] született meg. Azután reánk zúdult a szulfuránanalóg szulfóniumsók hada [40, 41], melyeknek szer-



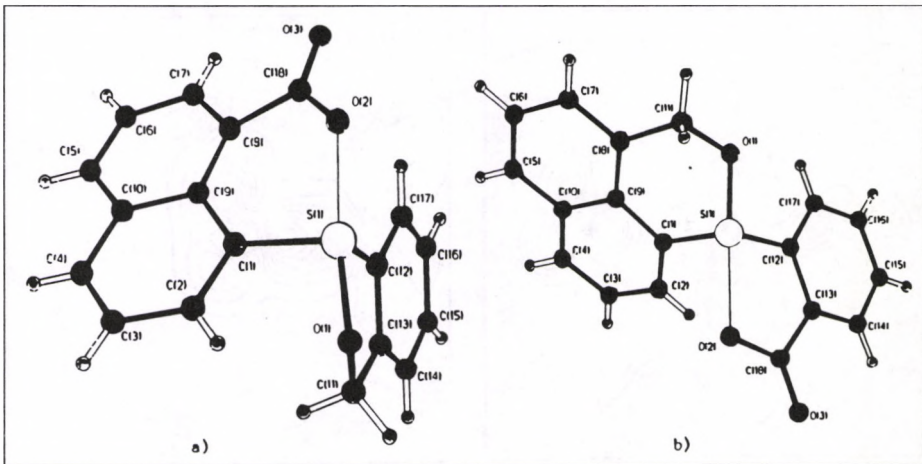
20. ábra. Az S-O kötéstávolságok eloszlása a szulfonokban mért (1,4 Å) értékektől a Van der Waals-rádiuszok (3,25 Å) összegéig

kezetfelderítése tovább gazdagította a skálát. A szférák zenéjét a szimmetrikus és aszimmetrikus spiroszulfuránok [42] „angyalserege” hozta. Egy arkangyal is megirigyelhetné az öt-, hat-, illetve héttagú (21/a ábra) laktongyűrűk képezte szulfuránszárnyakat. Most szentségtörő módon tépjük szét a 21/a ábrán látható héttagú gyűrűt. Folyamatosan nyújtva az S-O kötetst, az hamarosan elpattan, és ezt követi egy másik szakadás is az alsó γ -laktongyűrű éterkötésénél. Kialakul egy szulfoxidcsoport, majd a két szabad kötésvég egy tíztagú gyűrű zárásával a kiindulási szulfuránnal izomer savanhidridet képez (21/b ábra). A szimmetrikus hipervalens kötéspár (1,86–1,86 Å) egyrészt 2,66 Å hosszúságú nem kötött S...O kölcsönhatássá, másrészt egy 1,49 Å hosszúságú S=O kettős



21. ábra. 5 és 7 tagú laktongyűrűs spiroszulfurán (a) és gyűrűátrendezésével képződött szulfoxid (b) izomerje

kötéssé alakul. Nos, az általam leírt, csupán topológiai szempontból szalonképes izomerizációt Szabó Dénes úgy valósította meg, hogy száraz piridinben [43] hevítette a „széttépett” spiroszulfuránt (21/a. ábra). Ennek eredményeképpen kvantitatíve megkapta gondolatkísérletem végtermékét (21/b ábra),

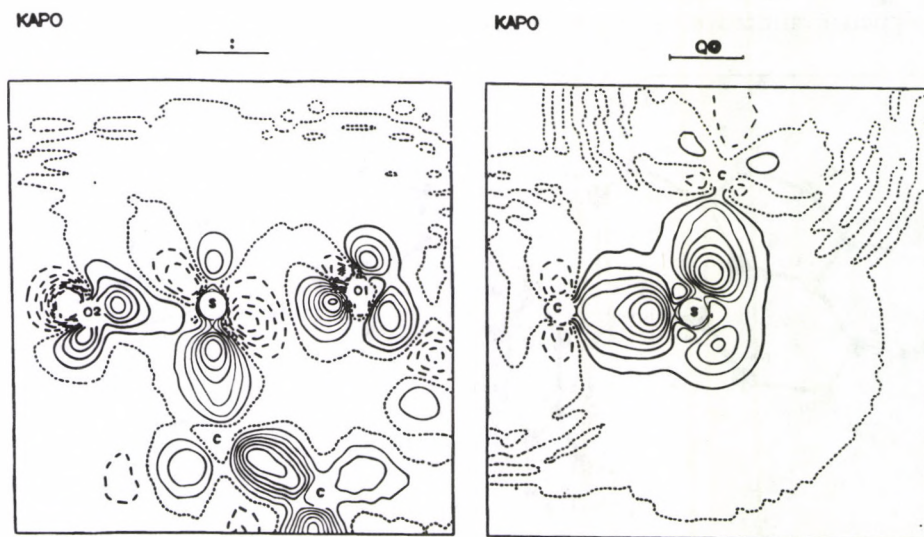


22. ábra. Aszimmetrikus spiroszulfurán izomerpár. Az 5, ill. 6 tagú laktongyűrű karbonilcsoportját CH_2 -csoport helyettesíti

ismét bizonyítva az S–O kötések szoros összefüggését és kontinuitását a felírt tartományban (20. ábra).

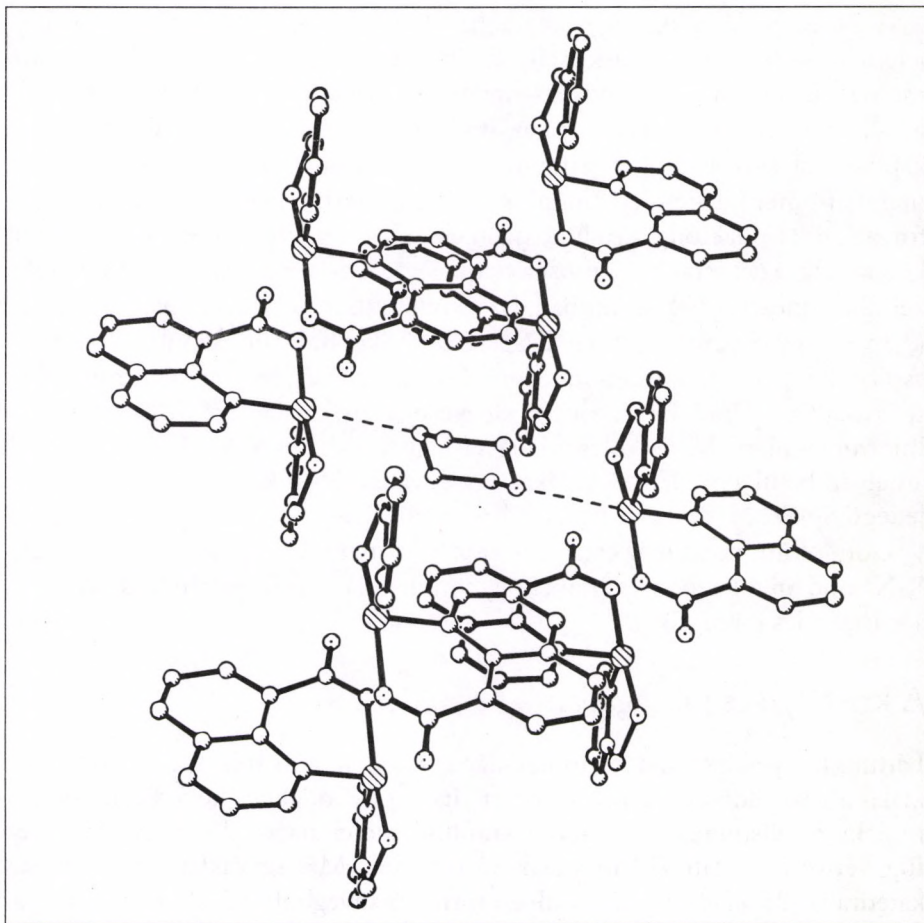
Bárki joggal kérdezhetné, hogy van-e a két szélsőséges $O \leftarrow S \rightarrow O$ és $O \cdots S = O$ állapotú izomer között valamilyen átmeneti szerkezet? Igen, a Kapovits–Szabó-fogat ezt az állapotot is előállította. Az 6/5-ös spirozulfuránban az egyik karbonilcsoportot egy metilénecsoporttal cserélték ki egyszer alul, másszor felül (22. ábra). Eredmény: mindkét isomerben a hipervalens $O \leftarrow S \rightarrow O$ kötés a nagyobb elektronegativitású karbonilcsoport felé kb. negyed Ångströmmel (25 pm) megnyúlt, míg a metilénecsoport irányába összehúzódva, megközelítette az S–O egyes kötés hosszát.

Nemrégiben egy nemzetközi konferencia megnyitó előadását tartva [44] felmerült bennem a kérdés, *hipervalensnek* tekinthetők-e még ezek a háromcentrumos, de már erősen aszimmetrikus elrendeződések, vagy sem? Erre választ már csak deformációs elektronsűrűség-számítással adhatunk. Berlinben dolgozó tanítványom, Koritsánszky Tibor a szimmetriacentrummal bíró (22/a ábra) kristályrácsot felépítő szulfurán kristályát – bár a rácsban dioxánzárvány található – alacsony hőmérsékleten újramérte, majd a saját maga kifejlesztette (ma már nemzetközileg használt) módszerrel kiszámította a deformációs elektronsűrűség fő síkjait (23. ábra). A jobb oldali metszet a várakozásnak megfelelően az S-aryl kötésekkel és a magános elektronnal a C–S–C



23. ábra. A 22/a spirozulfurán deformációs elektronsűrűség-eloszlása a C–S–C és egyik C–S–O síkban számolva

síkot mutatja. Ami meglehetősen, az a bal oldali metszeten látható. A kép vízszintes tengelyében van a két oxigén, középen a kénatommal. Ez utóbbin jobb oldalon nagy elektrondeficit (azaz pozitív töltés) látható. Átellenben az oxigénatom viszont jelentős elektronsűrűség-többlettel, azaz negatív töltéssel bír. A kénatom bal oldalán vékonyabb, kissé aszimmetrikus kovalens kötés található. Együtt a zwitterion és ez a kovalens egyes kötés a Musher-féle hipervalens állapot végét jelenti. A rendkívül stabil $O \leftarrow S \rightarrow O$ helyett kialakuló zwitterion környezeti hatásokkal szembeni érzékenysége magyarázza a két izomer közötti



24. ábra. A 22/a spiroszulfán-molekula csomagolása a rácsba beépült dioxán-molekulák közreműködésével. Az ábra közepén ülő dioxán-molekula a szimmetriacentrum körül helyezkedik el

S...O kötéstávkülönbséget. Ezt látszik igazolni a 22/a ábrán (bal) látható királis-spiromolekula rezolválást követő újabb kristályszerkezet meghatározása. Ugyanis a kikristályosított enantiomerben, a diplomamunkáját készítő Nagy Péter vizsgálata szerint, az S...O kötés további gyengülést mutat. Ezek után a 22. ábrán bemutatott izomerpár racém kristályaira Nagy Péterrel elvégeztem az eddig elhanyagolt rácsgeometria kiértékelését. Az eredmény enyhén szólva felülmúlt minden várakozást, és jelezte azt is, hogy milyen oktan csak a molekulán belül maradni, mert a translációk megteremtette *szupermolekula* mindig tartogathat meglepetéseket.

A 24. ábrán látható, hogy a korábban bosszantónak vélt dioxán-molekula jelenléte a 22/a szulfurán-kristályrácsában különleges értelmet nyer. Szimmetriacentrumon ülve mindkét oxigénjével a Van der Waals-rádiuszok összegénél rövidebb, 3,1 Å hosszúságú, majdnem kollineáris C-S...O<<>O...S-C kapcsolatot hoz létre két naftalinyűrű α -szénatomjával, ugyanakkor erre majdnem merőlegesen egy másik közvetlen intermolekuláris S...O kapcsolat formálódik a γ -laktongyűrű hídoxigénje és a szomszédos molekula kénatomja között, vigyázva arra, hogy most a benzolgyűrű α -szénatomja üljön a megközelítőleg lineáris O...S-C hídban. Ez a kontaktus azonban már nagyon hosszú (3,35 Å), így csak igen gyenge diszperziós erőket indikált. Azonban létrejött a csoda: az akirális dioxán-vendégmolekula segítségével az aszimmetrikus spiroszulfurán-molekulák racém elegye egy viszonylag erős és egy gyenge intermolekuláris S...O kölcsönhatással egy valódi szupermolekulát épít fel, amelyen belül a gazdamolekulákat egy kovalens S-O kötés és egy zwitterion jellegű S...O kölcsönhatás egyensúlya stabilizálja.

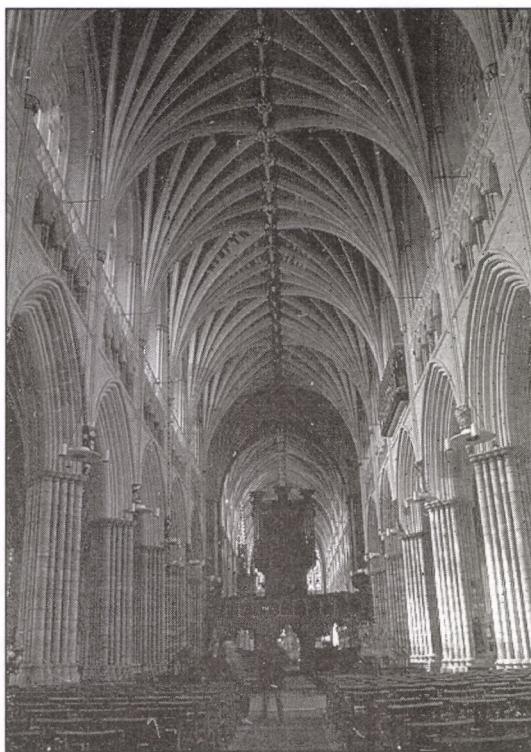
Gondolom, most már értik, miért választottam e tétel címének, hogy „Az S-X bond bővületében”, s érzik, hogy a molekulákat milyen változások érhetik a kristályrács rabságában.

A kristályrács rabságában

Láttuk, hogy abban az intermolekuláris rendben, ami spiroszulfuránunkban kialakult, az oldószer döntő szerepet játszott. Mindebből következik, hogy a molekula-felismerés és az abból kiinduló molekulatársulás nagymértékben függvénye az oldatfázisban kialakuló rendnek. Más szavakkal: az, hogy egy katedrális (25. ábra) végül is milyen formájú süvegboltozat alá kerül, függ az árkádpillérek szerkezetétől, méretétől, távolságától stb.

Először egy pontosan kontrollált alternatív kristályosítást szeretnék bemutatni. Ismét klasszikus példa kerül Önök elé. A '60-as évek közepén Lempert Károly és munkatársai azt tapasztalták, hogy a 26. ábrán látható tiohidantoin-

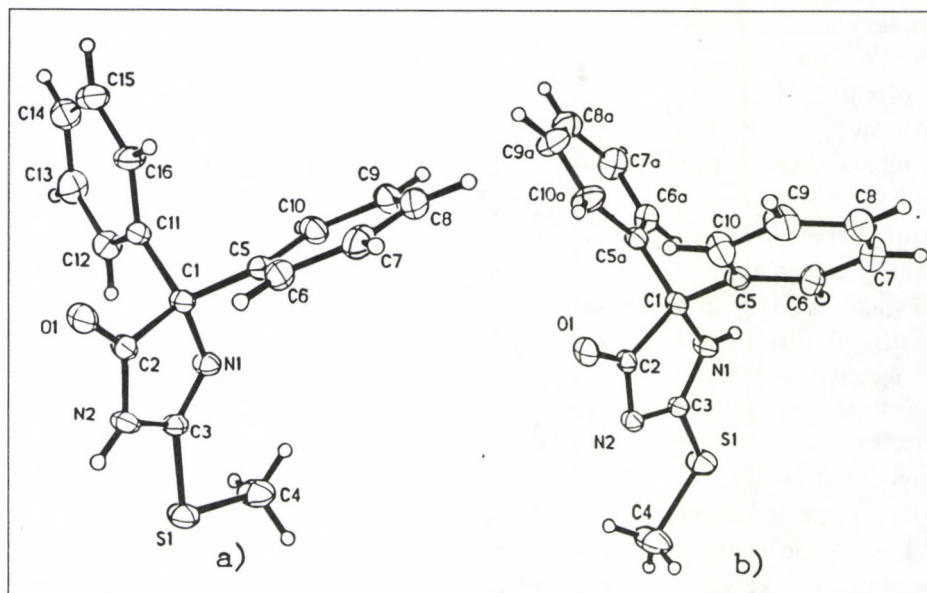
molekula az oldószer polaritásától függően hol az egyik, hol a másik tautomer formájában kristályosodik ki. A kristályok évek óta változatlanul fennmaradtak, laboratóriumunkban a múlt évben alacsony hőmérsékleten megismételt röntgendiffrakciós adatgyűjtést mindkettő jól tűrte. Az 1972-ben elvégzett röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások egyértelműen eldöntötték, hogy melyikben izoláltak és melyikben konjugáltak a kettős kötések, s megerősítették az *izolált* molekulák képezte dimer asszociátum infraspektrumának Sohár Pál által adott korábbi helyes értelmezését. Rátérve az *izolált* molekula apoláros oldószerben (pl. a kloroform) felvett konformációjára, a mobil proton csak úgy kaphat árnyékolást, hogy a



25. ábra. Az exeteri katedrális „díszített gótikus” hajója

kifelé apoláros fenil- és metilcsoportok képezte sík túlsó oldalán egy inverzióval odaforduló másik molekula karbonilcsoportjával képez hidrogénhidat. A kialakuló dimerben a másik molekula protonja is ugyanígy jut árnyékoláshoz. Poláros oldószerben (pl. az etanol) részben mind a proton-, mind a karbonilcsoport kaphat hidrogénhidat eredményező árnyékolást a hidroxilcsoportoktól. Ez azután a kristályosodást elindító molekuladokkolásban transzlációval összekapcsolódó végtelen hidrogénhíd-lánchoz vezet. A hidrogénhidak kooperatív effektusa miatt ez a kristály is igen stabilis. Egyébként az akirális *konjugált* molekulák tükörsíkon ülve, annak végtelen síkjában hozzák létre a transzláció formálta hidrogénhíd-láncot. Természetesen az oldószerhatás általában sokkal bonyolultabb, mint a polimorfia sajátos esetét képviselő tiohidantoin most bemutatott annuláris dezmotrópiája.

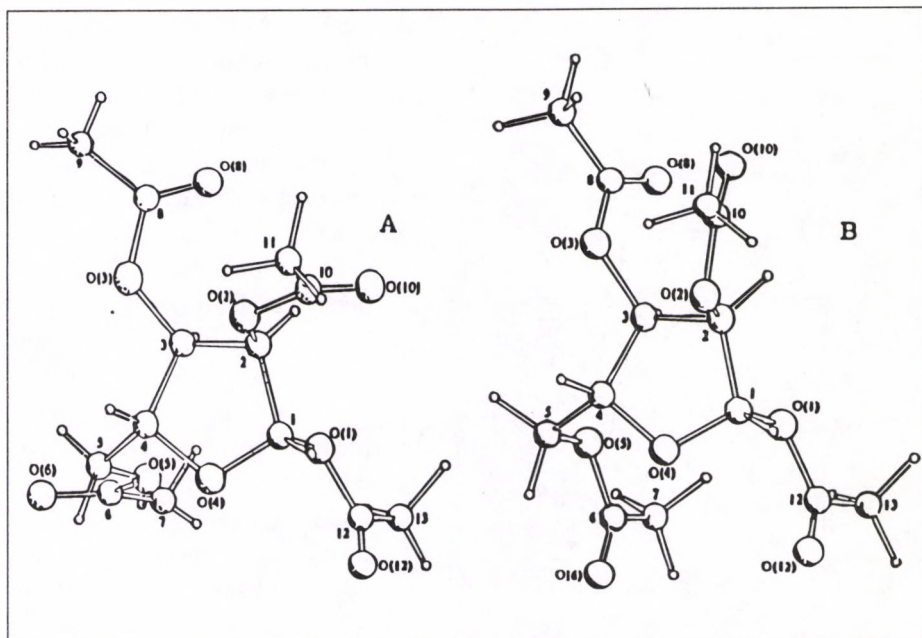
Igen csábító volna a gyomorsav túltermelését blokkoló, ún. hisztamin H_2 -receptor-antagonisták, mint pl. a cimetidin és az analóg famotidin oldószer,



26. ábra. Az *S*-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin dezmotróp párjának térszerkezete

koncentráció, hőmérséklet stb. kontrollálta, változatos polimorfiját bemutatni, de a maradék időm ezt már nem teszi lehetővé. Ezt a fontos kérdést a *Kémiai Közleményekben* nemrégiben összefoglaltuk [46]. Egy igazán izgalmas jelenséget azonban mondandóm végeére hagytam.

Intézetünkben (KKKI) Kovács József 1981-ben az általa előállított tetraacetylribofuranóz olvadáspontját (58 °C) jelentősen különbözőnek találta a közismert irodalmi adattól (85 °C). Az ellentmondást tisztázó irodalmazás érdekes eredményre vezetett. 1950-ig csak az alacsony, 58 °C körüli olvadáspontú kristály volt ismert, a továbbiakban azonban a magasabb 85 °C-on olvadó módosulat dominál [47]. A kiváló krisztallográfus, A. L. Patterson a *Nature*-ben [48] a következő meglepő jelenséget írta le: Az 58 °C-on olvadó monoklin kristályok a magasabb olvadáspontú rombos módosulat porával meghintve robbanásszerűen szétesnek, és átalakulnak a magasabb olvadáspontú formává. Ugyanabban a helyiségben a két módosulatot nyitott edényben hagyva, a monoklin kristályok pár óra alatt átalakultak és eltűntek. A monoklin kristályról egyébként ez volt az utolsó tudósítás. Bár különleges módszerekkel, pl. nagy nyomással is próbálkoztak, többé nem tudták előállítani. Így már csak a rombos cella kristályszerkezetét tudták egymástól függetlenül felderíteni az USA-ban és Ausztráliában [49, 50]. Az ilyen jelenség a gyógyszergyárak és

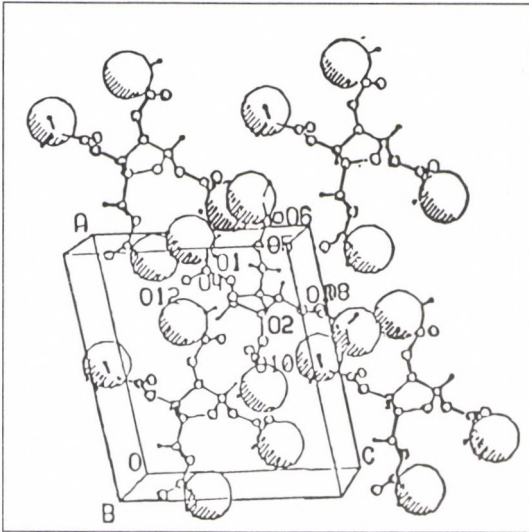


27. ábra. A tetraacetyl- β -ribofuranóz irreverzibilis polimorfija.

(A) alacsony olvadáspontú monoklin, (B) magasabb olvadáspontú rombos (stabilis) módosulat molekulageometriája

más, kristályokkal foglalkozó cégek réme. Egy bevezetett módosulat eltűnése teljesen tönkretelheti a reá felépített gyártási technológiát.

Nos, Kovács József ezt az évtizedekre eltűnt monoklin módosulatot állította elő centiméteres kristályok formájában. Felfedeztük a szerkezetet [51], és megállapítottuk, hogy a kristálytani adatok megegyeznek a Patterson és Groshens által utoljára 1954-ben látott kristályéval. Szerkezetfelfedezésünk meglepően azt mutatta, hogy a monoklin formában lévő homokirális molekula konformációja (27. ábra) alig tér el a rombos formában észlelttől [49,50]. Különböző energiaszámítások stb. után a kristályrácban kialakult molekulailleszkedést vettem részletes vizsgálat alá. E vegyületben hidrogénhidak nem képződhetnek, így másban kellett az okot keresni. Végül kitűnt, hogy az instabil monoklin formában három igen rövid H...H kontaktus található, amelyek igen nagy feszültségeket okozhatnak. A 28. ábrán két kontaktust mutatok be. Ezek a rombos formából teljesen hiányoznak. Eredményünk nemrégiben az USA-ban tankönyvbe került [52], ezért a múlt évben a még mindig stabil kristályt alacsony hőmérsékleten újra kimértük, és Bombicz Petra megerősítette

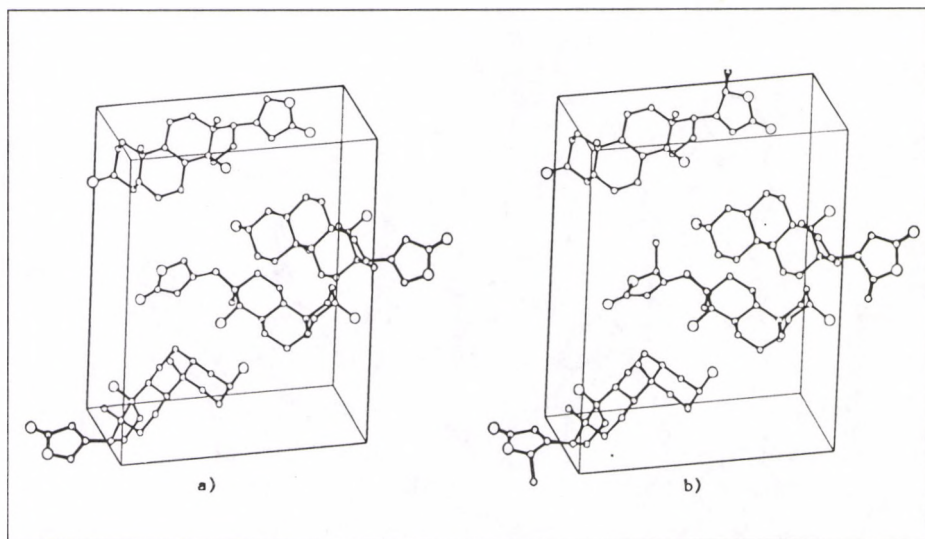


28. ábra. Az alacsony olvadáspontú monoklin kristályrács csomagolása a rövid $H\cdots H$ kontaktusok megjelölésével

az általam talált három rövid $H\cdots H$ kontaktust. Mivel a hidrogénatomok helyének lokalizálása röntgendiffrakcióval igen pontatlan, egy svéd kooperációs pályázat elnyerésével neutrondiffrakciós mérésre készülünk. Az MTA kiküldetésében Bombicz Petra áprilisban utazik a Stockholm közelében lévő neutrondiffraktométerhez. Kovács József centiméteres kristályai most jó szolgálatot tesznek.

A polimorfia bemutatott formáiban rejltő, esetenként szinte misztikusnak tűnő jelenségek irányították a figyelmet (először 1984-ben) az ellentétes jelenségre, amelyet

Mitscherlich javaslatára 1819 óta közérthetően, de pontatlanul *izomorfiának* neveznek. Ha ugyanazon molekula egészen kis fizikai-kémiai hatásokra más-más illeszkedéssel tud kristályosodni, hogyan lehetséges, hogy bizonyos rokon molekulák kisebb-nagyobb szerkezeti különbségek ellenére azonos molekuláris illeszkedéssel kristályosodnak? A 29. ábra jól érzékelteti, hogy a kardiotóniás digitoxigenin azonos kristályszerkezetű a jelentős térigénnyel belépő 21S-metil-csoportot viselő származékával. További három származék mutat még szigorú izostrukturalitást az anyamolekulával. Hasonló izostrukturalitást mutatott még több rokon varangyméreg- (bufadienolid-) pár is. Ezek illeszkedésének részletes elemzése, amit a nyugat-ausztráliai Perthben 1987-ben rendezett IUCr-kongresszuson mutattam be [53], megvetette a izostrukturalitás kialakulásának feltételeire és korlátaira vonatkozó elméletem alapját [54, 55]. 1993-ban közzétettük az izostrukturalitást mutató szerves molekulák eddig felderített eseteit és ezek rendszerezését [56]. Igazi sikernek azt tartom, hogy homomolekuláris rendszerek izostrukturalitásának rendszerezéséből kiindulva ki mertem mondani, hogy a heteromolekuláris társulások, elsősorban klatrátok nagy valószínűséggel mutathatnak izostrukturalitást mindazon esetekben, amikor a gazdamolekulák komplementaritása nagy. „Az ige testté lön...” Bombicz Petra és Czugler Mátyás az elmúlt évben számos

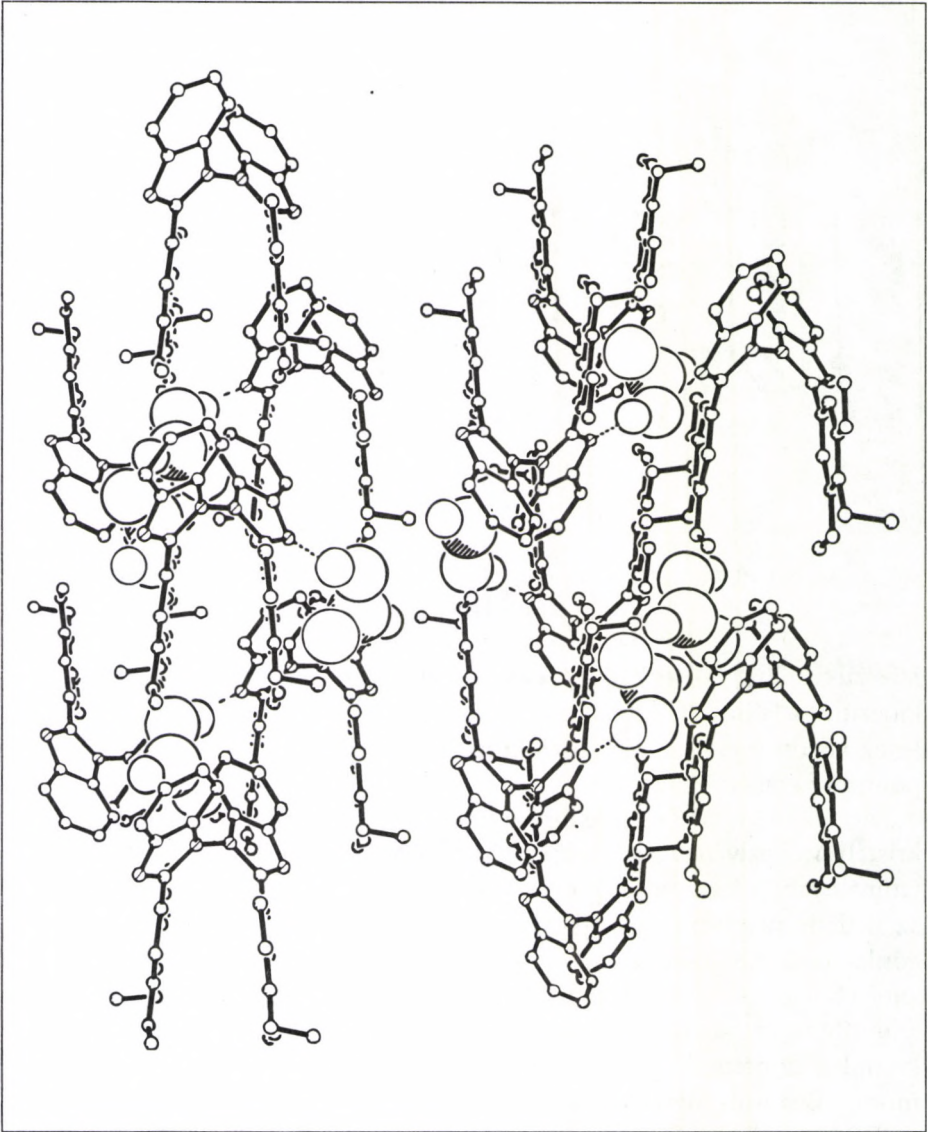


29. ábra. A digitoxigenin a) és a 21S-metil-digitoxigenin b) izostrukturális szerkezetpárja

izostrukturális klátrátot állított elő laboratóriumunkban, sőt, amint pár napja kiderült, a Fábíán László diplomamunkájában vizsgált ún. Piedfort-komplexek között is észleltünk izostrukturalitást, mégpedig az ellentétes karakterű polimorfia társaságában.

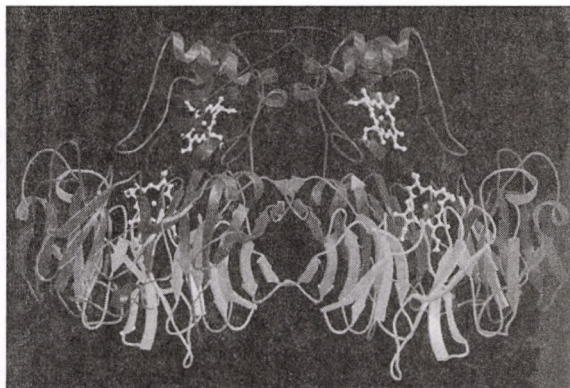
Mondandóm végére érve úgy érzem, hogy Náray-Szabó *romanikát* mutató kristályaitól pályám végső szakaszában eljutottam a *kristálygótika* csúcsára! Ezt a tanítványaim készítette és szerkezetükben felderített szupermolekulák jelentik az általam megjósolt izostrukturalitással. Beauvais fölé már nem emelkedhet gótika, csak kiteljesedhet. Mutassa ezt Petra új zárványkomplexe (30. ábra), ahol a Speier Gábor szintetizálta *bisz*-benzimidazol-molekula Párkányi László felderítette kristályrácsába [57] két hangyasav úgy tud beépülni, hogy az új komplex az eredeti gazdaráccsal izostrukturális marad. E rács szépsége számomra Beauvais mérműves ablakainak szépségével vetekszik.

Tanítványaim másik csoportja a kor szavának megfelelően a fehérjeszerkezet-kutatásokban jeleskedik. A Fülöp Vilmos Oxfordban felderített 620 aminosavból álló citokróm cd1 enzim szerkezete [58] az egyik csúcs (31. ábra), de számomra ez már a *barokk* (32. ábra). Csodálom, büszke vagyok tanítványom publikációjára a 33-as impakt faktorú *Cell*-ben, de ez már nem az én világom. Áll azonban a híd, mely szorosán összeköti Náray-Szabó korai és későbbi unokáit az élő jövővel. Büszke lenne fiaira és unokáira. S hiszem, hogy a másik

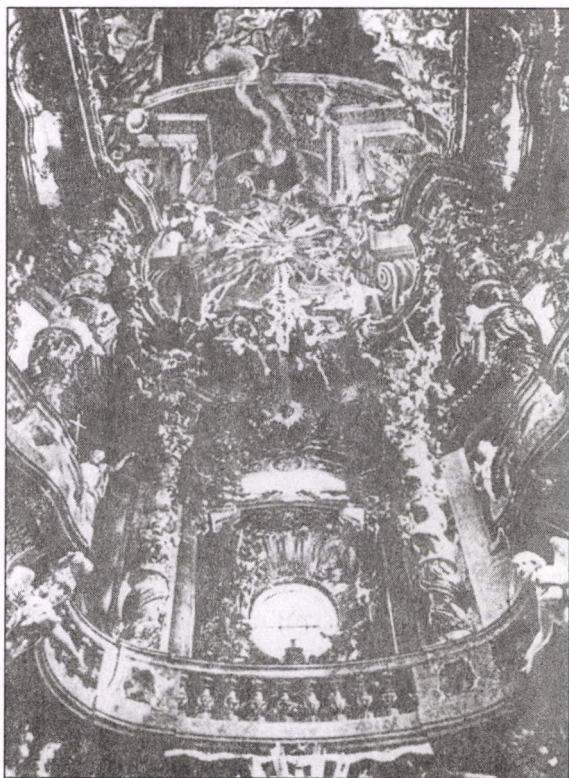


30. ábra. A kétfogású szimmetriatengelyen ülő bisz-benzolimidazol-származék molekulák hangyasavval képzett szupermolekulája

kedves professzorom, Bruckner Győző is örülne a Náray-Szabó Istvánnal három évtizede közösen elindított röntgendiffrakciós szerkezetkutatások kiteljesedésének.



31. ábra. A citokróm cd1 enzim kristályszerkezete



32. ábra. Barokk templombelső, a müncheni
Nepomuki Szent János-templom belseje

Köszönetnyilvánítás

Közvetlen munkatársaimról és tanítványaimról már többször is megemlékeztem. Sasvári Kálmán nevét mégis külön szeretném nagy tisztelettel megemlíteni. Tőle tanultam meg az *írás* nehéz és gyötrelmes mesterségét. Nem lehet közöttünk, gyengélkedése megakadályozta, hogy itt legyen körünkben. Innen küldöm neki köszönetemet és jókívánságomat. Az asszisztenseim közül köszönettel tartozom Kertész Csaba technikusnak a több mint 30 éves hűséges munkájáért. Ugyancsak köszönöm titkárnőm, Tóthné Csákvári Györgyi és üzemmérnököm, Virágh Tibor sokoldalú támogatását és emberi hűségét. Volt munkatásaim közül Járdánházy Judit és néhai Matkó Gusztávné nevét pályakezdő éveimben nyújtott segítségükért soha el nem felejthetem. Az intézetben velem együttműködő kollégáim fogadják kollektív köszönetemet. Az MTA KKKI-ban mint első munkahelyemen eltöltött közel negyven év alatt igazgatóim voltak:

Schay Géza akadémikus, aki Náray-Szabó mellé asszisztensnek felvett, s akitől a publikációs tevékenységben tanultam sokat;

Nagy Ferenc akadémikus, aki tudományos csoportvezetőnek kinevezett, és segített az első diffraktométer megszerzésében;

Holló János akadémikus, aki tudományos osztályvezetőnek kinevezett, és segített a számítógép vezérelte diffraktométer megszerzésében és Náray-Szabó érdemeihez méltó visszavonulásának elintézésében. Hálás köszönettel tartozom mindhármuknak.

Jelenlegi igazgatóm, Márta Ferenc akadémikus tizenöt éve támogatja munkámat. Páratlan segítséget nyújtott a röntgendiffrakciós laboratóriumunk 1991. évi korszerűsítésében. Mégis elsősorban azért szeretnék neki köszönetet mondani, mert négy kudarc ellenére az akadémiai tagságra való jelölésben mindvégig kitartott mellettem.

A több mint kétszáz hazai és 17 külföldi kutatótársamnak, akik sokoldalú publikációs együttműködésben részt vettek, egyedileg köszönetet nem mondhatok, nevüket természetesen a bemutatott diapoziíveken felsoroltam. Kucsman és Kapovits professzor nevét ismételten szeretném kiemelni, mert a velük való kutatói kapcsolatunk mutatja, hogy mire mehet együtt szerves kémikus és szerkezetkutató. Bernáth Gábor és Sohár Pál professzorokkal való, ugyancsak több évtizedes, szoros együttműködésem elismerése az 1994-ben közösen elnyert Széchenyi-díj. Külföldi partnereim közül csak Ribár Béla professzornak, a Vajdasági Tudományos Akadémia levelező tagjának nevét szeretném említeni. Több mint 20 éves termékeny kapcsolatunk módját nyújtott arra, hogy értékes tudományos eredményeket közösen publikálva, a hatá-

rainkon kívül élő magyarság érdekeit csendben, de érdemben szolgáljuk. Ebből a kooperációból született az izostrukturalitás vissza-visszatérő jelenségének felismerése.

Az utolsó szó jogán néhai szüleimre kell emlékezni. De lehet-e az anyai szeretetet szavakba öntve megköszönni? Ez maradjon bensőm titka. Édesapámról, néhai Kálmán Péterről azonban szólanom kell. Nem volt nadrágos ember, a Magyar Tudományos Akadémia erdőőre volt a rákoskeresztúri birtonkon, ahol a háború nehéz éve alatt szamurájhűséggel védte a nemzet legfelsőbb szellemi intézményének vagyonát a nyilasokkal, a katonasággal és az SS-legényekkel szemben. A Gestapo elhurcolta, de az erdőben dülő tíznapos csata ellenére visszaszökött szolgálati helyére. 1945 tavaszán azután az emberi felelőtlenség és kapzsiság elpusztította az Akadémia ezer hold erdejét, őt magát ismét csak a szerencse mentette meg a pusztulástól. Azután évek alatt gyökerekből az erdőt újratertette, s várta, hogy az államosított erdő egyszer majd visszakerül az Akadémia tulajdonába. Ezt meg nem érthette, s be sem következett, de ha naponta oda-vissza Rákoshegyről a Rózsadombra utazván ezen erdőn áthaladok, a levelek suttogásában érzem az édesapám szellemét.

Irodalom

1. Náray-Szabó, St.: *Z. Krist.*, 71, (1929) 103.
2. Náray-Szabó, St., Taylor, W. H., Jackson, W. S.: *Z. Krist.*, 73, (1930) 117.
3. Kálmán, A.: *Acta Cryst.*, 22, (1967) 501.
4. Náray-Szabó, I., Kálmán, A.: *Szilicatechnik*, 12, (1961) 316.
5. Jaffé, H. H.: *J. Phys. Chem.*, 58, (1954) 185.
6. Náray-Szabó, I.: *Szilikátkémiai Monográfiák III. A szilikátüvegek fizikai tulajdonságai*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962.
7. McMurdie, H. F.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 26, (1941) 489.
8. Eitel, W.: *Silicate Science*, Vol I. Silicate Structures p. 62, Academic Press, New York, 1964.
9. Bassi, G., Lajzerowicz, J.: *Bull. Soc. franc. Minér. Christ.*, 88, (1965) 342.
10. Liebau, F.: *Glast. Ber.*, 35, (1962) 362.
11. Cruickshank, D. W. J.: *J. Chem. Soc.*, (1961) 5486.
12. Náray-Szabó, I., Argay, Gy.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 39, (1963) 85.
13. Kálmán, A., Cruickshank, D. W. J.: *Acta Cryst.*, B26, (1970) 436.
14. Kálmán, A., Stephens, J. S., Cruickshank, D. W. J.: *Acta Cryst.*, B26, (1970) 1451.
15. Kálmán, A., Cruickshank, D. W. J.: *Acta Cryst.*, B26, (1970) 1782.
16. Siegel, S., Tani, B., Appleman, E. H.: *Inorg. Chem.*, 8, (1969) 1190.
17. Gundersen, G., Hedberg, K., Huston, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 52, (1970) 812.
18. Kálmán, A.: *J. Chem. Soc.*, (A) (1971) 1857.
19. Güdel, H. U., Ballhausen, C. J.: *Theor. Chim. Acta*, 25, (1972) 331.
20. Kálmán, A., Duffin, B., Kucsman, Á.: *Acta Cryst.*, B27, (1971) 586.
21. Kálmán, A., Sasvári K.: *Cryst. Struct. Commun.*, I, (1972) 243.
22. Cook, R. E. Click, M. D., Rigau, J. J., Johnson, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 93, (1971) 924.

23. Cameron, A. F. Hair, N. J., Morris, D. G.: *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1973) 1951.
24. Kucsman, Á., Kálmán, A., Kapovits, I.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 53, (1967) 97.
25. Kálmán, A.: *Atomcsoportok és molekulák strukturájának röntgendiffrakciós meghatározása és értelmezése.* (doktori értekezés) MTA, Budapest, 1974.
26. Kálmán, A., Párkányi, L., Schawartz, J.: *Acta Cryst.*, B33, (1977) 3097.
27. Kálmán, A., Czugler, M., Argay, Gy.: *Acta Cryst.*, B37, (1981) 868.
28. Bombicz, P., Czugler, M., Kálmán, A., Kapovits, I.: *Acta Christ.*, B 52 (1996) 720.
29. Musher, J. I.: *Angew. Chem. Int. (English)*, Ed. 8, (1969) 54,
30. Kapovits, I., Kálmán, A.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 649.
31. Kálmán, A., Sasvári, K., Kapovits, I.: *Acta Cryst*, B29, (1973) 355.
32. Sólyom, S., Sohár, P., Toldy, L., Kálmán, A., Párkányi, L.: *Tetrahedron Letters*, (1977) 4245.
33. Kálmán, A., Párkányi, L.: *Acta Cryst.*, B36, (1980) 2372.
34. Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Argay, Gy., Kálmán, A.: *J. Mol. Struct.*, 125, (1984) 331.
35. Kucsman, Á., Kapovits, I., Kövesdi, I., Kálmán, A., Párkányi, L.: *J. Mol. Struct.*, 127, (1985) 135.
36. Kucsman, Á., Kapovits, I., Czugler, M., Párkányi, L., Kálmán, A.: *J. Mol. Struct.*, 198, (1989) 339.
37. Párkányi, L., Kálmán, A., Kucsman, Á., Kapovits, I.: *J. Mol. Struct.*, 198, (1989) 355.
38. Lam, W. Y. Duesler, E. N., Martin, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981) 127.
39. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Fülöp, V., Czugler, M., Kálmán, A.: *Struct. Chem.*, 1, (1990) 305.
40. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A.: *Struct. Chem.*, 2, (1991) 529.
41. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Huszthy, P., Argay, Gy., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: *J. Mol. Struct.*, 300, (1993) 23.
42. Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D., Czakó, K., Kucsman, Á., Argay, Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1993) 847.
43. Kálmán, A., Párkányi, L., Szabó, D.: *J. Mol. Struct.*, 317, (1994) 279.
44. Kálmán, A.: *Croat. Chem. Acta*, 66, (1993) 519.
45. Lempert, K., Nyitrai, J., Zauer, K., Kálmán, A., Argay, Gy., Duisenberg, A. J. M., Sohár, P.: *Tetrahedron*, 29, (1973) 3565.
46. Kálmán, A., Argay, Gy.: *Kém. Közl.*, 71, (1991) 129.
47. Zinner, H.: *Chem. Ber.*, 83, (1950) 153.
48. Patterson, A. L., Groshens, B. P.: *Nature* (London) 173, (1954) 398.
49. James, V. J., Stevens, J. D.: *Cryst. Struct. Commun.*, 2, (1973) 609.
50. Poppleton, B. J.: *Acta Cryst.*, B32, (1976) 2702.
51. Czugler, M., Kálmán, A., Kovács, J., Pintér, I.: *Acta Cryst.*, B37, (1981) 172.
52. Glusker, J., Lewis, M., Rossi, M.: *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH publishers, Inc., New York, USA. (1984).
53. Kálmán, A., Argay, Gy., Fülöp, V., Ribár, B., Lazar, D.: *Acta Cryst.*, A43, (1987) 566.
54. Kálmán, A., Argay, Gy., Scharfenberg-Pfeiffer, D. Höhne, E., Ribár, B.: *Acta Cryst.*, B47, (1991) 68.
55. Kálmán, A., Argay, Gy., Zivanov-Stakie, Vladimirov, S., Ribár, B.: *Acta Cryst.*, B48, (1992) 812
56. Kálmán, A., Párkányi, L., Argay, Gy.: *Acta Cryst.*, B49, (1993) 1039.
57. Speier, G., Párkányi, L.: *J. Org. Chem.*, 51, (1986) 218.
58. Fülöp, V., Moir, J. W. B., Ferguson, S. J., Hajdu, J.: *Cell*, 81, (1995) 369.