

Kálmán Alajos

Kitüntetett, gyakori, ritka és rendhagyó szimmetriák

A 230 tércsoport egyenlőtlen megoszlása szerves molekulák kristályaiban

A klasszikus krisztallográfia 230 meghatározott szimmetriaösszefüggéseket mutató tércsoportot ismer. A kristályt alkotó molekulák atomjai e szimmetrialehetőségek közül választva helyezkednek el az elemi cellákban. Régóta ismert, hogy a természet bizonyos tércsoportokat gyakrabban használ kristályszerkezet felépítésére, mint másokat. A megoszlási arányok pontos megállapítása azonban csak a röntgen diffrakciós szerkezetmeghatározások eredményeit felölelő adatbázis számítógépes elemzésével volt lehetséges. A szerző először ezeket ismerteti. Majd az adatbázis mélyebb elemzésével kimutatja, hogy vannak olyan átmenetinek tekinthető kristályszerkezetek, amelyek szimmetriái a 230 tércsoportban nem értelmezhetők. A cikk, magyar nyelven elsőként, ezeket az új felismeréseket is bemutatja — a nem szakember olvasó számára átúgorható, de az azonosítás érdekében nem mellőzhető kristálytani jelölésektől eltekintve közérthető módon.

Nemrégiben egy spektroszkópos kollégám szakmai kérdése döbentett rá, hogy szerves vegyületek kristályszerkezetének általam három évtizede művelt vizsgálataim során közbenszerűen kristályosodó vegyülettel még nem találkoztam. Ez ösztönzött arra, hogy az általam vizsgált közel négyszáz szerves vegyület kristályrendszereit, illetve tércsoportok szerinti megoszlását elemezzem. Kitént, hogy a közreműködésemmel publikált 371 kristályszerkezet 89%-ban mindössze hat (egy triklin, három monoklin és két rombos) tércsoporttal leírható. Trigonális kristályhoz hat, tetragonálishoz három, hexagonálishoz pedig egy alkalommal volt szerencsém. Szerkezetmeghatározásaim során csupán 25 tércsoportot használhattam fel. Ezt valamelyest bővítik az izostrukturálisra vonatkozó vizsgálataim,^{1,2} de nem jelentősen. Ebből származott az ötlet, hogy e felkérésre írt tanulmányomban az alcimben megfogalmazott jelenséggel foglalkozzam. Természetesen dolgozatomhoz hasonló elemzések már készültek. Az úttörő W. Nowacki berni krisztallográfus volt, aki e kérdésről már 1942/43-ban közleményeket^{3,4} jelentetett meg. Azóta számos krisztallográfus, illetve kristálykémikus gazdagította a 230 tércsoportnak szerves vegyületek kristályaiban mutatkozó megoszlására vonatkozó ismereteinket. Saját szerény adatbázisom által is tükrözött egyenlőtlen eloszlás elemzése és okainak megválaszolása számos szerkezeti kérdésre adott kielégítő választ. Már A.I. Kitajgorodszkij felismerte (50-es évek), hogy egy-egy tércsoport gyakoriságát az „alakatlan”, leginkább krumplihoz hasonló szerves molekulák szoros illeszkedése,⁵ illetve az azt korlátozó szimmetriaformák alapvetően meghatározzák. Jelentős munkát végzett A. J. C. Wilson is, aki a hét kristályrendszer populációját sok szempontból vizsgálta. A témához kapcsolódó egyik, Kitajgorodszkij érdemeit méltató dolgozatát éppen magyar folyóirat⁶ közölte.

Magyar nyelven azonban ilyen értekezés még nem jelent meg. Ennek megírásához az első lépés a Cambridge Structural Database (CSD)⁷ (1997 októberi) állapotában regisztrált 175 092 kristályszerkezetének tércsoport szerinti osztályozása volt. Ebből kiindulva bemutatam azt az egyenlőtlen eloszlást, amit a CSD archivált anyagának mindössze 0,2%-át kitevő saját eredményeim már korábban körvonalaztak. Megkísérlem olvasóimat megismertetni a jelenség legkézenfekvőbb magyarázataival.⁸ Ezt követi saját legfrissebb kutatási eredményeim⁹ rövid bemutatása, amelyek szorosan kapcsolódnak az összes szerkezet 62%-át kitevő három legnépszerűbb centroszimmetrikus tércsoporthoz.

Krisztallográfiai alapfogalmak

A kristályok tengelyeik hossza és hajlásszöge szerint hét rendszerben értelmezhetők:

1 triklin (háromhajlású), 2 monoklin (egyhajlású) 3 rombos, 4 trigonális (háromszöges), 5 tetragonális (négyzetes), 6 hexagonális (hatszöges) és 7 köbös (szabályos) rendszer.

Szimmetria műveletek: (1) inverzió (ponton való tükrözés) (2) digir (kétfogású), (3) trigir (háromfogású), (4) tetragir (négyfogású), (6) hexagir (hatfogású) tengely. Önálló műveletek még az inverzió és a tengelyek kombinációi: tükörsík (m), valamint az inverziós giroidok 3 és 4

Pontcsoportok: A hét rendszerben a felsorolt nyolc szimmetriaműveletnek 32 független kombinációja van, ezeket *kristályosztályoknak* is nevezzük. A kristályrendszertan a maximális lapszámot mutató osztályokat *holoédere*s, míg azok felét mutatókat *hemiédere*s osztályoknak nevezi. *Hemimorf*nak nevezzük a csak tükörszimmetriákból, *enantiomorf*nak pedig a csak forgási szimmetriákból felépülő osztályokat, illetve tércsoportokat. Utóbbiakban kristályosodnak a tiszta, optikailag aktív vegyületek.

Transzláció: A kristályrács legfontosabb szimmetriája, mely végtelen (10^6 – 10^7) nagy számban ismétli meg az elemi cellákat a tér mindhárom irányában.

Helikogirek: a transzlációval kombinált forgástengelyek, másnéven csavartengelyek, ezek a következők: 2₁, 3₁, 3₂, 4₁, 4₂, 4₃, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄ és 6₅.

Csúszósíkok (tükrözés + 1/2 csúsztatás) tengely szerinti: *a*, *b*, *c*, diagonális *n* és az ún. gyémánt csúszósík *d*.

Centrálas: A hét rendszer primitív elemi cellájához, ha lehetséges, a szimmetriák optimális figyelembevételével céljából, térfogatuk megkétszerezésével, illetve négyszerezésével további hét többszörösén primitív, másnéven centrált cella rendelhető. Ezek fajtái: bázislapon centrált (jele: A, B, vagy C), minden lapon centrált (F) és tércentrált (I) elemi cella.

Homokirális vegyületek: A kristályráciban csak egyik optikailag aktív forma van jelen.

Heterokirális vegyületek: A kristályráciban mindkét optikai antipódot jelen van.

Akirális vegyületek: A molekulának saját tükörszimmetriája (beleértve az inverziót is) van.

A 230 tércsoport leírása és kezelése: Nemzetközi Táblázatok

A tércsoportok több mint egy évszázada a német *Schönflies*,¹⁰ az orosz *Fedorov*,¹¹ majd az angol *Barlow*¹² által történt levezetését e lap hasábjain megjelent korábbi dolgozatomban¹³ röviden ismerttettem. A 219 független szimmetria kombináció és a 11 enantiomorf pár feléből álló összesen 230 tércsoport levezetése azonban nem tisztázta azt a kérdést, hogy *Haüy* rácsot formáló elemi cellái (*Essai d'aune théorie sur la structure des cristaux*, 1784) hogyan és milyen belső rendben tartalmazzák az atomokat, pláne a molekulákat. Csak a röntgendiffrakció fölfedezése (1912), majd gyors elterjedése teszi lehetővé, hogy a tércsoportok a szerkezetmeghatározásokban értelmet nyerjenek. *P. Niggli* (1919) ismeri fel, hogy az általa homogén diszkontinuumnak¹⁴ nevezett kristályrácok szerkezetének meghatározásához és szabatos leírásához a 230 tércsoport nélkülözhetetlen. Ezt követően számos kutató foglalkozott a tércsoportok vizuálisan jól kezelhető leírásának kidolgozásával. *W.T. Astbury*, *K. Yardley Lonsdale*,¹⁵ továbbá *R.W.G. Wyckoff* munkásságának eredményeként elkészülnek az első tércsoportábrák és -táblázatok. A tércsoportok közötti összefüggéseket az alcsoportok levezetésével tárják fel. A pontcsoportokra (azaz a 32 kristályosztályra) jól alkalmazható, de a tércsoportok leírásában nehézkes

Schönflies-féle szimbólumok mellé a német C.H. Hermann és a francia C. Mauguin kidolgozza és bevezeti (1934) a primer szimmetriaműveletek egyértelmű jelölését. Mindezek 1935-ben elvezetnek a *Nemzetközi Táblázatok*¹⁶ első kötetének első kiadásához. Jelenleg a harmadik, Th. Hahn szerkesztette javított kiadást használjuk.¹⁷

Tércsoportmegoszlás a Cambridge Szerkezeti Adatbázisban

A CSD fent említett 175 092 archivált kristályszerkezetéből 979 esetben a tércsoport bizonytalan. Ezeket levonva a 174 113 szerves és fémorganikus vegyület kristályainak tércsoport szerinti megoszlását az 1. táblázat mutatja. E munka megírásához szükséges gyors lekérdezés miatt más szelekciót nem alkalmaztunk. Megállapítható azonban, hogy pl. a hibás tércsoportok revíziójának¹⁸ figyelembevétele stb. alig változtatna a megoszláson.

Az 1. táblázatból azonnal kitűnik, hogy összhangban saját adatbázisom eloszlásával, a 230 tércsoport populációja rendkívül egyenlőtlen. (A saját listámon is vezető hat tércsoport írja le a szerkezetek 80,6%-át). A legnépszerűbb szimmetriakombinációk ezen listáján a 230 tércsoport 10%-a szerepel, de az utolsó, a 23a/23b helyen álló páros populációja már csak 0,3% körül van. Ezért a további tércsoportok gyakoriságát már nem a táblázatból citáljuk. Úgy tűnik, hogy a CSD 0,2%-át kitevő saját vizsgálataim tércsoporteloszlása, sorrendi különbségektől eltekintve (pl. a második legnagyobb populációt (19%) mutató triklin C_1^1 -PT (No.2)'' tércsoport nálam a harmadik helyen áll), elég jól reprezentálja a világon publikált szerves kristályszerkezetek tércsoport szerinti megoszlását. Természetesen az 1. táblázat 10. tércsoportjától kezdve, ahol a CSD adatok is 1% alá csökkennek, a reprezentáció bizonytalanává válik. Tallózásomat egyes kitüntetett, vagy éppen népszerűtlen (szinte tiltott) tércsoport kiemelése helyett, a kristályokat felépítő szerves molekulák *homo-* és *hetero-* vagy éppen *akiralitásának* figyelembevételével kívánom elvégezni.

A *homokirális*, azaz optikailag aktív természetes anyagok stb. legszivesebben a rombos D_2^1 -P2₁2₁2₁ (No. 19) és a monoklin C_2^2 -P2₁ (No.4) tércsoportban kristályosodnak (9%, ill. 5,7%). Mindkettőt kizárólag kétfogású csavartengelyek építik fel. Ezzel szemben a tiszta kétfogású tengely (C_2) láthatóan igen kedvezőtlen. A C_2^1 -P2 (No. 3) és a D_2^1 -P222 (No. 16) tércsoportok (egyben *pontcsoportok*) összpopulációja 67 (0,04%). Nem sokkal nagyobb a három-, négy- és hatfogású tengelyek gyakorisága sem. A C_3^1 -P4 (No. 75), C_3^1 -P3 (No. 143) és a C_6^1 -P6 (No. 168) tércsoport csupán 13, 60, illetve 7 szerkezetben jön létre. Együttes részesedésük is csak 0,05%. Már ebből is kitűnik, hogy a *pontcsoportokkal* azonos tércsoportok, kivéve $P\bar{1}$ -t, szerves molekulakristályok felépítésében hátrányos helyzetben vannak.

Valamivel jobb a három-, négy- és hatfogású csavartengelyekkel (helikogírekkel) felépülő enantiomorf kristályok aránya. A C_4^2 -P4₁, C_4^3 -P4₂ és C_4^1 -P4₃ (No. 76—78) tércsoportot 207, 19, illetve 90 szerkezet képviseli (0,2%), a C_3^3 -P3₁ és a C_3^3 -P3₂ (No. 144—145) tércsoportok populációja 142, illetve 106 (összesen 0,1%), míg az ötféle hatfogású csavartengely (6₁—6₅) felépítette C_6^2 -C₆⁶ (No. 169—174) tércsoportok együttes részesedése ismét csak 0,2%. Figyelemre méltó, hogy P2₁2₁2₁ és P2₁ kivételével egyetlen enantiomorf tércsoport sem előzi meg a csupán „cella” translációval felépülő, a triklin rendszer hemiederes osztályával azonos C_1^1 -P1 tércsoportot (1698 szerkezet, 1%). Legjobban a centrált monoklin C_2^2 -C2 (No. 5) tércsoport közelíti meg 1423 szerkezettel (0,8%). Ugyanez igaz a következő négy tércsoportra. A D_2^3 -P2₁2₁2 (No. 18) tércsoport 823-szor, a centrált D_2^2 -C222₁ (No. 20) tércsoport 348-szor, a D_4^1 -P4₁2₁2 (No. 92) tércsoport 462-szer, míg az enantiomer párja D_4^3 -P4₃2₁2 (No. 96) 222-szer szerepel. Az utóbbi kettő zárja az 1. táblázatot. A többi harminchét enantiomorf tércsoport populációja összesen 0,7%.

A kítüntetett 6, illetve leggyakoribb 23 tércsoport (10%) populációinak egybevetése a CSD adatai és a szerző saját szerkezetvizsgálatai alapján

Sorszám	N.T. ^o No	Tércsoport szimbólum	CSD	%	Kálmán	%
1	14	$P2_1/c$	61 592	35,4	143	38,5
2	2	$P\bar{1}$	33 825	19,4	54	14,6
3	19	$P2_12_1$	15 782	9,1	69	18,6
4	15	$C2/c$	12 535	7,2	21	5,7
5	4	$P2_1$	9903	5,7	29	7,8
6	61	$Pbca$	6611	3,8	13	3,5
7	62	$Pnma$	2691	1,54	2	0,5
8	33	$Pna2_1$	2673	1,54	5	1,3
9	9	Cc	1750	1,00	5	1,3
10	1	$P1$	1698	0,98	8	2,2
11	60	$Pbcn$	1570	0,90	–	–
12	5	$C2$	1423	0,82	3	0,8
13	29	$Pca2_1$	1269	0,73	1	0,27
14	11	$P2_1/m$	1182	0,68	–	–
15	12	$C2/m$	901	0,52	1	0,27
16	13	$P2/c$	888	0,51	2	0,54
17	148	$R\bar{3}$	850	0,49	–	–
18	18	$P2_12_12$	823	0,47	1	0,27
19	7	Pc	643	0,37	1	0,27
20	56	$Pccn$	619	0,35	–	–
21	43	$Fdd2$	583	0,33	2	0,54
22	88	$I4_1/a$	564	0,32	1	0,27
23a	92	$P4_12_12$	462	0,26	1	0,27
23b	96	$P4_22_12$	222	0,13	–	–

^o Nemzetközi Táblázatok

A szerző által vizsgált kristályokban még az alábbi tércsoportok fordulnak elő: $C222_1$, $R3$, $P322_1$, $I4_1$, $P42_1c$ és $P6_1$

Heterokirális vegyületek (racémek) elsősorban centroszimmetrikus tércsoportokban kristályosodnak. Ezek közül kiemelkedően első helyen áll (35%) a $C_{2h}^5-P2_1/c$ (No. 14) tércsoport, ahol a c csúszósík a tengelyek megválasztásától függően lehet: a , b , és gyakran n . A szimmetriacentrumot generáló translációs $2_1/c$ operátorpárral egyetlen más szimmetriapár sem versenyezhet. A topológiai szempontból legközelebb álló, és az 1. táblázatban is szereplő $C_{2h}^2-P2_1/m$ (No. 11) és C_{2h}^1-P2/c (No. 13) tércsoportok népszerűsége csupán 0,7%, illetve 0,5%. Lényegesen jobb a populációja a monoklin C_{2h}^6-C2/c (No. 15) (7%) és a rombos $D_{2h}^{15}-Pbca$ (No. 61) (3,7%) tércsoportoknak, ugyanis az előbbi a $P2_1/c$ centráljának, az utóbbi pedig a három tengelyre (teljes tércsoport kiírás: $P2_1/b$, $2_1/a$, $2_1/c$) kiterjesztett változatának tekinthető. Ez a három centroszimmetrikus tércsoport a szerkezetek közel felét uralja.

Természetesen *heterokirális* vegyületek csak csúszósíkokkal (a , b , c , n) is kristályosodhatnak. A C_s^5-Pc (No. 7) tércsoporttal 643-szor (0,4%) találkozunk. További jelentős populációnövekedést eredményez a centrálás, C_s^1-Cc (No. 9): 1750-szer fordul elő. Tiszta tükörsík (m) viszont nem túl gyakori. Megköveteli ugyanis a saját tükörsíkkal bíró (*akirális*) molekulák beépülését. Ez tapasztalható a hemimorf kristályosztállyal azonos C_s^1-Pm (No.

6) tércsoport esetében is, mely összesen csak ötször fordul elő. Pm centrált formájánál, azaz a $C_5^3 - Cm$ (No. 8) tércsoportnál az akiralitás változatlan követelménye miatt a populáció (105) növekszik, de így is igen alacsony (0,06%).

A tükörsík (m) párosítása forgástengellyel párhuzamos, illetve merőleges elrendezésben ismét csak népszerűtlen tércsoportokat eredményez. Párhuzamos elrendezés (ami értelemszerűen rombos rendszert generál) különösen kedvezőtlen. A $C_{2v}^1 - Pmm2$ (No. 25), $C_{2v}^{14} - Amm2$ (No. 38) és $C_{2v}^{11} - Cmm2$ (No. 35) tércsoportok gyakorisága: 10, 10, illetve 2. Valamint javul a helyzet a $C_{2v}^{18} - Fmm2$ (No. 42) és $C_{2v}^{20} - Immm2$ (No. 44) tércsoportok esetében, populációjuk 24, illetve 17. Érdekes, hogy a merőleges esetben kapott centroszimmetrikus monoklin $C_{2h}^1 - P2/m$ (No. 10) tércsoport bár pontcsoport (monoklin holoéderes osztály) valamivel népszerűbb, 44 alkalommal szerepel. Lényegesen kedvezőbbek a tükörsíkok és a csavartengely kombinációi. A merőleges esetet jelentő $P2_1/m$ tércsoport viszonylag gyakori (1. táblázat). Nagyon érdekes a párhuzamosság három esete. Az első esetben [$C_{2v}^2 - Pmc2_1$ (No. 26)] a c tengely irányába mutató 2_1 csavartengely a tükörsíkban fekszik, a második esetben [$C_{2v}^7 - Pmm2_1$ (No. 31)] a 2_1 csavartengely a két tükörsík között foglal helyet, míg a harmadik eset [$C_{2v}^{12} - Cmc2_1$ (No. 36)] az első elrendezésből úgy kapható, hogy az ac sík diagonálisaiiban 1/4; 1/4; 1/4; 3/4 stb. pozíciókba újabb 2_1 csavartengelyeket helyezünk (centrálás). Az ábrázolt három tércsoport népszerűsége rendre 0,03%, 0,1%, 0,2%.

Ha tükörsíkot csúsósíkkal helyettesítünk, a kapott tércsoportok populációjára jelentősen növekszik. Ha a c tengely irányába mutató 2_1 helikogir az a tengelyt metsző b csúsósíkban fekszik, akkor a kapott $C_2^2 - Pbc2_1$ (No. 29) tércsoport [konvencionális jelölése: $Pca2_1$] populációjára ugrásszerűen 1269-re nő (0,7%). Ha a csavartengelyt ismét a két b csúsósík között vesszük fel, az egyik valóban népszerű, a $C_{2v}^9 - Pbn2_1$ (No. 33) [konvencionális jelölése: $Pna2_1$] tércsoporthoz jutunk, mely az 1. táblázatban a nyolcadik helyet foglalja el. Ha ehhez a poláros tércsoporthoz szimmetriacentrumot rendelünk, akkor a $D_{2h}^{16} - Pnam$ (No. 62) tércsoportot kapjuk, melynek konvencionális jelölése: $Pnma$. Ebben a 7. helyen álló (1. táblázat) tércsoportban is csak akirális molekulák kristályosodnak.

A Pm (No. 6) és a $Cmm2$ (No. 35) tércsoport öt, illetve két szerkezetével igen népszerűtlennek tűnik. Felmerül a kérdés, vannak-e még hasonlóan népszerűtlen tércsoportok? Nos, 32 olyan tércsoportot találtunk, mely ötnél kevesebb szerkezetben fordul elő. Köztük van négy olyan, mellyel még nem oldottak meg szerves kristályszerkezetet. Kérdés, van-e a Természet által valóban kirekesztett, avagy éppenséggel tiltott tércsoport? Választ az ELTE Ásványtani Tanszékén elérhető, a Szervetlen Vegyületek Kristályainak Adatbankjából (Fachinformationszentrum, Karlsruhe) kaptunk. A jelenleg (1997. II. félévi állapot) 37 850 szerkezetet tartalmazó adatbankban a szerves vegyületek köréből kirekesztett hexagonális $C_{6v}^2 - P6cc$ (No. 184) és $D_{3h}^1 - P6m2$ (No. 187.) valamint a köbös $O^2 - P4_32$ (No. 208) és $O^4 - P4_32$ (No. 214) tércsoport 5, 65, 12 és 10 alkalommal szerepel. Következtetés, bár a $P6cc$ tércsoport a szervetlen adatbankban is szerényen szerepel, a Természet által nem tiltott.”

Saját 371 publikált szerkezetmeghatározásom tércsoportmegoszlásának élén ugyanaz a hat tércsoport áll, mint a CSD archivált szerkezeteire nyert eloszlásban, eltérés csupán sorrendben mutatkozik. Így a királis rombos $P2_12_12_1$ (18,6%) a triklin $P1$ (14,6%), míg a monoklin $P2_1$ (7,8%) a centroszimmetrikus monoklin $C2/c$ (5,7%) tércsoportot előzi meg. Ugyanígy a királis $P1$ (2,2%) megelőzi a CSD táblázat szerint előbbre álló racém $Pnma$, $Pna2_1$ és Cc tércsoportokat. Ez azzal magyarázható, hogy hazai (gyógyszeripar) és külföldi együttműködésben (pl. kardiotóniás szteroid vizsgálatok) elvégzett kristályszerkezet-meghatározásainkban az optikailag aktív természetes anyagok nagyobb arányban szerepeltek, mint a világátlagban. Ha a királis molekulák reszolválása, illetve aszimmetrikus szintézise mindjobban elterjed, akkor évek múlva várható lesz az általam tapasztalt eltolódás a CSD archivált anyagában is. A továbbiakban a kitéüntetett tércsoportok kedvező tulajdonságaival ismerkedünk meg.

A kitüntetett tércsoportok gyakoriságának magyarázata

Kitajgorodszkij a kitüntetett tércsoportok populációját első közelítésben a molekulák szoros illeszkedésével, illetve arra való törekvésükkel magyarázza.⁵ Szerinte a szerves vegyületek kristályai szoros illeszkedésű rétegek rendszerének tekinthetők, a molekulák rétegenként ugyancsak igen szorosan, lehetőleg 6-os koordinációs számmal illeszkednek. Legszorosabb illeszkedésű az a réteg, melynek a vonatkozó cellaparaméterei a lehető legkisebbek. A szoros illeszkedésű rétegek (closed packed layers) szoros egymásra helyezése (closed stacking) vezetnek a legszorosabb illeszkedésű tércsoportokhoz.

A királis és reszolvált vegyületek a viszonylag nagy populációjú (1%) $P1$ tércsoport kivételével csak forgástengelyekkel (gírekkel) kristályosodhatnak. Fenti tallózásunk szerint erre a feladatra a 2_1 csavartengely a legalkalmasabb (tércsoport $P2_1$, 5,6%), mert a tengelyirányú $1/2$ -es translációja a molekulát körülvevő diszperziós erőkhöz (amelyek Zorkij¹⁹ szerint olyanok, mint az emberi testen a bunda) alkalmazkodva szoros illeszkedésű rétegeket képes létrehozni. Tiszta digír viszont a molekulák közé egy, atomok által el nem foglalható zónát generál, ami jelentősen rontja a térkitöltést. A kétfogású 2_1 csavartengely generálta szoros illeszkedésű rétegek, mint molekula-paplanok rendszerint egymáshoz is jól illeszkednek, amit a $P2_1, 2_1$ tércsoport még nagyobb populációja (9%) bizonyít. A három egymást nem metsző csavartengely többnyire mindhárom tengely irányában biztosítja az egymást keresztező rétegek szoros illeszkedését. A magasabb rangú 3_1 , 4_1 , 6_1 stb. csavartengelyek esetében tapasztalt drámai populációzuhanás (<0,1%) viszont annak tudható be, hogy a csigalépcsőket alkotó molekulák a kristályokban végtelen hengercsatornákat formálnak, amelyeken belül a térkitöltés meglehetősen korlátozott. Kétfogású szimmetriatengellyel (C_2) bíró királis molekulák szoros illeszkedése legjobban az 1. táblázat 12., 18., 21. és 23a/23b helyén álló $C2$, $P2_1, 2_1$, $Fdd2$ és az enantiomorf párt alkotó $P4_2, 2_1/P4_3, 2_1$ tércsoportokban biztosított. 348 szerkezettel ide kell még sorolnunk a $C222_1$ tércsoportot is.

A tiszta háromfogású tengely (C_3) különösen népszerű a fémorganikus vegyületek (pl. trifenil-trimetil-diszilán tiszta és vegyes germánium, továbbá tiszta ön $[Ph_3X-YMe_3]$ származékai) körében. De rendszerint racém formájukban alkotnak kristályokat, gyakorta a trigonális centroszimmetrikus $P3$,²⁰ de még gyakrabban a romboéderes $R3$ (1. táblázat) tércsoportban. E vegyületeknél jól tanulmányozható a szoros illeszkedés,²¹ s látható hogyan javítja az inverzió a molekulák komplementaritását. Ezzel el is jutottunk annak indoklásához, hogy miért olyan nagy a PT tércsoport populációja. Ma már bizonyítottnak tekinthető, hogy az inverziócentrum különösen kedvező a szoros illeszkedéshez, mert csökkenti a hasonló-a-hasonlóval kapcsolatokat, ugyanakkor kompatibilis a translációval. Ugyanis csak a molekulák irányát változtatja meg, de az orientációját nem. Egy-egy molekula pár a PT és a sok tekintetben hasonló $P2_1/c$ tércsoportban általában dímernek is tekinthető. Természetesen mindkét tércsoport kedvező a saját szimmetriacentrummal bíró akirális molekulák kristályosodásához is.

Ha a $P2_1$ tércsoportot inverzióval kombináljuk, topológiai szempontból két racionális alternatívát kapunk. Ha a szimmetriacentrum rajta ül a 2_1 helikogíren, akkor az 1. táblázatban a 14. helyen álló $P2_1/m$ tércsoportot kapjuk, ha viszont $1/4$ távolságra van a 2_1 csavartengelytől, akkor a leggyakoribb $P2_1/c$ tércsoporthoz jutunk. Ebben a viszonylagos helyzetben képes az inverzió a $P2_1$ tércsoportban bevezetett, szoros illeszkedéssel épült molekula-paplanokat a legszorosabban összetartani. Ebben a megközelítésben a c (vagy n) csúszosíkot tekintjük származtatott szimmetriának, mely a T inverzió és a 2_1 csavartengely említett viszonyából szár-

mazik. Más megfogalmazásban: a 2_1 csavartengely és a c csúszósík a monoklin rendszer szabadsági fokából adódóan (egy szög 90° -tól a legkedvezőbb illeszkedés biztosításához jelentősen eltérhet) általában kedvez a szoros illeszkedés feltételeinek. Ha a primitív $P2_1/c$ tércsoportot centráljuk, akkor megjelenik a tiszta digír is, ami a fentebb mondottak alapján kedvezőtlen térkitöltésű csatornát képez a molekulák között. Ez a jelenség magyarázza, hogy a ranglista negyedik helyén álló $C2/c$ gyakoriságát tekintve alig egyötöde (7%) a $P2_1/c$ tércsoportnak. Még rosszabb volna a helyzet, ha racém molekulák saját szimmetriatengelye nem esne gyakran egybe a digírral. Az általam vizsgált huszonegy $C2/c$ tércsoportú szerkezetben három alkalommal találkoztam a tércsoport digírével egybeeső C_2 molekula szimmetriával. Ezen esetekben az *aszimmetrikus* egységben, azaz az elemi cella szimmetriamentes hányadában lévő molekulák száma: $Z=0.5$ volt. Negyedik esetben egy általános és egy speciális helyzetű molekulát ($Z=1.5$) is találtunk²² az elemi cellában. A Z eloszlásnak a $C2/c$ tércsoportra történt vizsgálata azt mutatja, hogy 12 353 esetből 5092 esetben $Z=1$, míg 6811 szerkezetben $Z=0.5$, azaz érvényesül a molekulaszimmetria. 373 esetben $Z>1$, ebből 98 esetben $Z=1.5$, 223 esetben $Z=2$, míg 52 esetben annál is nagyobb. Meglepi viszont, hogy 99 esetben $Z=0.25$ tehát a molekula szimmetria még nagyobb: $2/m$. Ilyen szimmetriák megjelenésére fémkomplexeknél számíthatunk.

Brock és Dunitz⁸ szerint a csúszósíkok lényegesen kedvezőtlenebbek a szoros illeszkedés kialakításában mint a 2_1 csavartengely. Véleményüket a királis $P2_12_12_1$ tércsoportból szimmetriacentrummal képezhető *Pbca* populációjának jelentős csökkenésével magyarázzák. Szerintem a jelenség elfogadhatóbb magyarázata az, hogy a részletes $P2_1/b$ $2_1/c$ $2_1/a$ Hermann—Mauguin szimbólumban szereplő három csavartengely mindegyike egy-egy csúszósíkban fekszik, mégpedig abban, amelyiknek az $1/2$ -es translációja merőleges a szóban forgó tengelyre. Az 1. táblázatban hatodik legnépszerűbb tércsoport 3.7%-os gyakorisága azt sejteti, hogy bár a szimmetriaelemek koincidenciája rontja a populációt, (elvileg meghaladhatná a $P2_1/c$ csoport 35%-os populációját is) még mindig igen magas. Az 1. táblázat 11. és 20. helyen álló *Pbcn* és a *Pccn* tércsoportok tovább csökkenő populációja is csak a teljes tércsoport szimbólum (pl. $P2_1/b$ $2/c$ $2_1/n$) alapján értelmezhető, ugyanis a csavartengelyek fokozatos kicserélődnek a kedvezőtlen digírekre. Ez a $D_{2h}^2-P_2/n$ $2/n$ $2/n$ (No. 48) tércsoportnál (populáció: 10) válik teljessé. Gyakorisága alig jobb mint a pontcsoport $D_{2h}^1-P_2/m$ $2/m$ $2/m$ (No. 47) által mutatott nyolcas populáció.

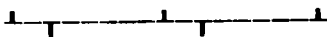
A korábbi megjegyzésekkel összhangban tükörsíkokon rendszerint akirális molekulák atomjai, gyűrűi, sőt esetenként teljes molekulák ülnek. A fel nem használt tükörsík kedvezőtlen,⁸ mivel a diszperziós erők alkotta „bunda zóna” két irányban végtelen kiterjedésű, így nagyon rontaná a szoros illeszkedést. A 14. helyen álló $P2_1/m$ populációjából 1027 esetben $Z=0.5$, azaz az akirális molekula a tükörsíkon ül. Ha viszont $Z=1$ (104 esetben) akkor két szimmetriafüggetlen molekula ül a tükörsíkon. Ezek a megállapítások érvényesek a 15. helyen álló $C2/m$ tércsoportra is. Összességében az akirális, C_s szimmetriával bíró molekulák a legkedvezőbb szoros illeszkedést a *Pnam* tércsoportban érik el (1. táblázat 7. hely).

A $2_1/c$ szimmetriapár pszeudo és rendhagyó formáinak felismerése

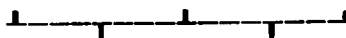
1994-ben egy heterociklikus vegyület szerkezetmeghatározása során felismertük,²³ hogy a kitüntetett $2_1/c$ szimmetriapár még a *PI* tércsoportú elemi cellában is megjelenhet. Mivel a triklin rendszerben ortogonális tengely nincs, a nyolc molekula ($Z=4$) között a $2_1/c$ pár pszeudoszimmetriaként értelmezhető, megkülönböztetésül ezeket a továbbiakban $\bar{2}_1$ -gal jelöljük. A CSD felhatalmásával megállapítottuk,⁹ hogy több olyan triklin elemi cella van, melyben a nyolc molekulát a

krisztallográfiai inverzió (I) mellett ugyancsak fellépő 2_1 és komplementer művelet \bar{C} kapcsolja össze. Feltűnt, hogy ezekben a szerkezetekben egyik, vagy másik pszeudoszimmetriának a krisztallográfiai inverzióra (origó!) vonatkozó relatív koordinátája gyakran eltér a $P2_1/c$ tércsoportban rögzített helyzetétől. Ilyen elmozdulások viszont a komplementer operátor rendhagyó translációját eredményezik. Általános érvényű szabály: ha 2_1 vagy \bar{C} eltolódása az elemi cella origót rögzítő síkjától d, akkor a komplementer művelet translációjája $2d$. Ilyen, a 230 tércsoportban nem értelmezhető szimmetriák feltehetően akkor keletkeznek, ha néhány molekula (vizsgált eseteinkben négy) kisebb-nagyobb konformációkülönbséggel épül be a kristályrácsba. Ilyen eset pl. a CSD-ben KIJZOE kóddal archivált pivaloil-glicil-glicin-ciklohexilamid.²⁴ Az aszimmetrikus egység $Z=4$ molekulája közül kettő-kettő konformációja közelítőleg azonos. Az egyik pár konformációja azonban a páron belül némileg eltér. Így mindkét molekulapárt külön-külön egy $2_1/c$ pár kapcsolja össze, azzal a sajátossággal, hogy a csúszósík a $P2_1/c$ tércsoport által definiált $y=1/4$ helyéről $3/16$ értékhez tolódik el. Ezt a csavartengely (mely helyét megtartja) változó $3/8 \rightarrow 5/8 \rightarrow 3/8$ léptékű translációval kompenzálja.

Ha a négy molekula közötti konformáció különbsége alig észlelhető (pl. KUG-WUE²⁵), akkor a pszeudoszimmetriák kapcsolatát teremthetnek mind a nyolc molekula között. Ennek kísérő jelensége, hogy eltolódásuk egyensúlyba jut, azaz mind 0 és $1/4$, mind pedig $1/4$ és $1/2$ stb. között a fél távolságot jelentő $1/8$, $3/8$ stb. értéket foglalják el. A komplementer művelet translációja ebben az esetben $1/4 \rightarrow 3/4 \rightarrow 1/4$, azaz a



motivummal írható le, szemben a 230 tércsoportban értelmezett racionális $1/2 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/2$



lépésekkel. Négy kristály esetében a triklin cella különböző jóságú fokkal centrált monoklin cellává volt transzformálható. Három rácsban az ortogonális tengely irányában csak 2_q és n_q szimmetria ismerhető fel, ezekben $q=1/4-3/4$. A $C2/c$ tércsoportot mutató DIYMED²⁶ esetében az ortogonális b tengely mentén $O.Y.1/8$ pozícióban fennmarad a 2_1 csavartengely. Pozíciója a c csúszósíkban automatikusan $1/4 \rightarrow 3/4 \rightarrow 1/4$ translációt eredményez. Mindebből arra lehetett következtetni, hogy az ortogonális tengely megjelenésével ezek a sajátos szimmetriák, mint a $P2_1/c$ tércsoport anomális esetei, topológiailag egzakt módon is megfogalmazhatók.

Kanonikus tércsoportok: (a) az inverzió \bar{I} rajta ül a csavartengelyen : $P2_1/m$

(b) \bar{I} rajta ül a csúszósíkon: : $P2/c$

(c) \bar{I} $1/4$ távolságra van a csavartengelytől : $P2_1/c$

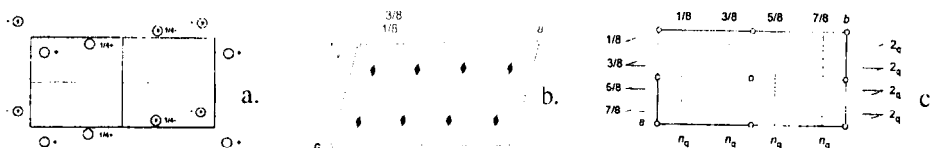
Átmeneti tércsoportok: (A) \bar{I} $1/8$ távolságra van a csavartengelytől : $P2_1/c_q$

(B) \bar{I} $1/8$ távolságra van a csúszósíktól (c, n) : $P2_q/c$

(C) \bar{I} $1/8$ távolságra van mind 2_1 -től, mind n -től : $P2_q/n_q$

ahol az $1/4$, illetve $1/8$ távolság az adott irányban vett tengelyhosszra vonatkozik (1. ábra). Az így levezetett három új, tökéletesen konzisztens tércsoport azonban a 230 tércsoportban nem értelmezhető.

A talált három centrált pszeudo-monoklin kristályban kizárólag az átmeneti $P2_q/n_q$ tércsoport elemei jelennek meg, melynek a Nemzetközi Táblázatokat követő ábrázolása az 1. ábrán látható. A szokatlan aszimmetrikus translációknál is lényegesebb a molekuláknak az a képessége hogy az $(2n-1)1/8$ eltolódásokkal az elemi cellában a



szimmetria operátorokat megosztott (megfelezett) funkcióval megduplázzák. Ennek felismerése további felvilágosítást adhat a kristályképződés kormányzó elvének, a szoros illeszkedésnek, azaz a molekulák komplementaritásának jobb megismeréséhez.

A szerző köszönetét fejezi ki *Argay Gyula* tudományos munkatársnak, *dr. Párkányi László* tudományos tanácsadónak, *Lovas Györgynek* (ELTE Ásványtani Tanszék) és *Tóthné Csákvári Györgynek* a munkában nyújtott értékes közreműködésükért. E dolgozat a T023212 számú OTKA téma támogatásával készült.

IRODALOM:

- 1 Kálmán A., Párkányi L., Argay Gy., Acta Cryst. B49, 1039 (1993)
- 2 Kálmán A., Párkányi L., Adv. Mol. Struct. Res. (JAI Press, Greenwich, Eds. M. Hargittai, I. Hargittai) 3, 189 (1997)
- 3 Nowacki W., Helv. Chim. Acta 25, 863 (1942)
- 4 Nowacki W., Helv. Chim. Acta 26, 459 (1943)
- 5 Kitaigorodskii A.I., Organic Chemical Crystallography Consultants Bureau, New York, 1961.
- 6 Wilson A.J.C., Acta Chim. Hung., 130, 183 (1993)
- 7 Allen F.H., Kennard O., Taylor R., Acc. Chem. Res. 16, 146 (1983)
- 8 Brock C.P., Dunitz J.D., Chem. Matter 6, 1118 (1994)
- 9 Kálmán A., Argay Gy., Acta Cryst. B54, 877 (1998)
- 10 Schönflies A., Kristallsysteme und Kristallstruktur, B.G. Teubner, Leipzig, 1891
- 11 Fedorov E.S., Trans. Imp. St. Petersburg, Min. Soc. 21, 1 (1885)
- 12 Barlow W., Z. Krist. 23, 1 (1894)
- 13 Kálmán A., Magyar Tudomány, CII, 1047 (1995)
- 14 Niggli P., Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Bonteaeger, Leipzig, 1919
- 15 Astbury W.T., Yardley K., Phil. Trans. Roy. Soc. London A224, 221 (1924)
- 16 Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (Ed. C. Hermann), Bonteaeger, Berlin, 1935
- 17 International Tables for Crystallography, Vol. A Space Group Symmetry (Ed. Th. Hahn) D. Reidel Publ. Co. Dordrecht, 1983
- 18 Marsh R. E., Acta Cryst., B51, 897 (1995)
- 19 Zorky P. M., Acta Chim. Hung., 130, 173 (1993)
- 20 Kálmán A., Párkányi L., Argay Gy., Acta Chim. Hung., 130, 279 (1993)
- 21 Párkányi L., Kálmán A., Sharma S., Nolen D.M., Pannell K.H., Inorg. Chem., 33, 181 (1994)
- 22 Párkányi L., Kálmán A., Kucsman Á., Kapovits I., J. Mol. Struct. 198, 355 (1989)
- 23 Kálmán A., Argay Gy., Fifteenth European Crystallographic Meeting (ECM-15) Book of Abstracts, p. 223, Dresden, 1994
- 24 Gellman S.H., Powell D.R., Desper J.M., Tetrahedron Lett., 33, 1963 (1992)
- 25 Chinnakali K., Sivakumar K., Natarajan S., Acta Cryst. C48, 1859 (1992)
- 26 Hutton A.T., Modro T.A., Niven M.L., Scaillet S., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2., 17 (1986)

JEGYZETEK:

- * A monoklin és rombos tércsoportok közötti tájékozódásra ajánlható a következő dolgozat: Kálmán A., Párkányi László, Gyakorlati módszer triklin, monoklin és rombos szimmetriaösszefüggések (tércsoportok) elemzésére és leírására. *Kémiai Közlemények*, 38, 245–273 (1972)
- ** A molekula szimmetriákban járatosabb olvasóink számára minden új tércsoport szimbólum bevezetésénél megadjuk a 32 kristályosztály Schönflies-féle jelöléséből egyszerű számozással (felső index) levezetett formáit is. Ez mindig a kötőjellel kapcsolt kettős szimbólum bal oldala. A jobb oldalon található az ún. Hermann–Mauguin-féle, a *primer szimmetriaműveleteket* mutató jelölése. (No. X) alakban adjuk meg a tércsoportoknak a Nemzetközi Táblázatokban alkalmazott sorszámát.
- *** Említésre méltó, hogy a CSD-ben egy-egy szerkezettel szereplő két tetragonális $C_{4v}P4mm$ (No. 99) és $C_{3v}P4_2cm$ (No. 101) tércsoportnak a populációja a „szervetlen” adatbázisban meglehetősen eltérő. A pontcsoporttal egyenértékű $P4mm$ tércsoport 101 alkalommal (0.06%) jelenik meg, a másik azonban mindössze három szerkezetben jelenkedik. Ez adta az ötletet, hogy a közeljövőben a két adatbank tércsoportmegosztását egybevessük.