



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

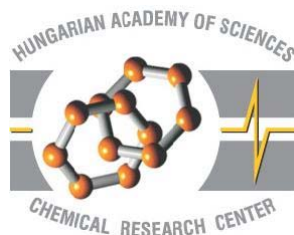
**Átmenetifém-komplexek oldatbeli szerkezetének tanulmányozása
röntgendiffrakcióval és molekuláris dinamikai szimulációval**

Ph. D. Tézis

Bálint Szabolcs

Témavezető: Dr. Megyes Tünde

Konzulens: Prof. Radnai Tamás



Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont
Szerkezeti Kémiai Intézet, Folyadékszerkezeti Laboratórium

2009

1. Bevezetés

A röntgensugárzás felfedezése óta számos vizsgálati módszert fejlesztettek ki az atomi szerkezet tanulmányozására különböző fázisokban. A röntgendiffrakció széles körben elterjedt direkt szerkezetvizsgálati eljárás, melyet folyadékok szerkezetvizsgálatára is kiterjesztettek. Rendkívül hatékony új kutatási eszköznél bizonyult a számítógépes szimulációs módszerekkel kombinált röntgendiffrakció, amely pontosabb leírását tesz lehetővé a folyadékok szerkezetére.

Intézetünkben komoly hagyománya van a folyadékok röntgendiffrakciós vizsgálatának. A módszert régóta eredményesen alkalmazzák szerves és nemszerves oldatok szerkezet-elemzésére, majd kiterjesztették összetettebb rendszerek vizsgálatára is. Jelentősen bonyolultabb szerkezetű oldott anyag esetén a röntgendiffrakciós módszer adatokat szolgáltat az oldatban lévő oldott anyag statikus szerkezetéről is,¹ így kiegészítve az NMR mérésekből származó információt. Ez vezetett el ahhoz a felismeréshez, hogy akár szupramolekuláris rendszerek (szupramolekulák alatt olyan nagy molekuláris rendszereket értünk, melyek maguk is molekulákból épülnek fel) oldatbeli szerkezetének tanulmányozása is lehetséges a módszerrel. A szupramolekulák fontos tulajdonságokkal rendelkeznek (például nem-lineáris optikai tulajdonságok, méret és/vagy alak szelektivitás, hogy csak a legfontosabbakat említsük), ezért szerkezetük felderítése egyre fontosabbá vált. Az oldatbeli szerkezet megismerésére való törekvést különösen indokoltá teszi, hogy ezek a molekulák önszerveződők.

A szupramolekulák méretéből következően, hogy a számítógépes szimulációk csak egy bizonyos köre alkalmazható a tanulmányozásukra, mint például a klasszikus molekuláris dinamikai szimuláció. Célok a tiszta folyadékok és oldatok modellezése az egyszerű rendszerektől kezdve a bonyolultabb, összetettebb szupramolekulákat tartalmazó oldatokig. Valamint, a szimulációkból származó eredmények és a röntgendiffrakciós mérések eredményének összehasonlításával pontosabb képet kaphatunk az adott folyadék szerkezetéről.

A cél elérése érdekében azokkal az oldószerekkel kezdtük a munkát, melyek várhatóan jó oldószerei a tanulmányozandó komplexeknek: nitrometán, diklórmetán, metanol, ecetsav. Ezek közül is kiemelendő a nitrometán és a diklórmetán, mivel gyakran alkalmazzák őket oldószerként a fémtartalmú szupramolekulák szintézise során. A nitrometánt széleskörűen tanulmányozták molekuláris dinamikai szimuláció segítségével,² mint a nagy energiatartalmú robbanóanyagok legegyszerűbb modellvegyületét, de tudomásunk szerint sosem végeztek a folyadék röntgendiffrakciós mérést. A diklórmetán fontos szerepet tölt be számos kémiai reakcióban mint oldószerek. Az eddig megjelent szimulációs tanulmányok főként a klasszikus párpotenciálok fejlesztését célozták meg, de nem vizsgálták a folyadék szerkezetét. A párpotenciálok tesztelését a rendelkezésre álló spektroszkópiai adatok segítségével végezték.³ Egyetlen tanulmány található csak az irodalomban, mely a folyadék röntgendiffrakciós szerkezetének elemzésével foglalkozik, azonban az ott leírt adatok minősége megkérdőjelezhető a kis mérési tartomány miatt.⁴

Mivel arany(I) párpotenciálok nem álltak rendelkezésre az irodalomban, ezért klasszikus párpotenciál paraméterek illesztésével folytattuk munkánkat. Az így nyert potenciálok teszik lehetővé az arany(I) tartalmú szupramolekula oldat mérési és szimulációs eredményeinek összehasonlítását. Az arany(I) sók igen rosszul oldódnak szerves oldószerekben, tehát a következő,

¹ E. Holló-Sitkei, G. Tárkányi, L. Párkányi, T. Megyes, G. Besenyey, Eur. J. Inorg. Chem. 1573 (2008)

² H. E. Alper, F. Abu-Awwad, P. Politzer, J. Phys. Chem. B **103**, 9738 (1999); D. C. Sorescu, B. M. Rice, D. L. Thompson, J. Phys. Chem. B **101**, 798 (1997); D. C. Sorescu, B. M. Rice, D. L. Thompson, J. Phys. Chem. A **105**, 9336 (2001); J. M. Seminario, M. C. Concha, P. Politzer, J. Chem. Phys. **102**, 8281 (1995)

³ M. Ferrario, M. W. Evans, Chem. Phys. **72**, 141 (1982); H. J. Böhm, R. Aldrichs, Mol. Phys. **54**, 1261 (1985); G. R. Kneller, A. Geiger, Mol. Phys. **68**, 487 (1989); H. Torii, J. Mol. Liq. **119**, 31 (2005)

⁴ B. R. Orton, R. L. T. Street, Mol. Phys. **34**, 583 (1977)

legjobban oldódó só-oldószer párokat választottuk a potenciálok kifejlesztésére: arany(I)-klorid – nitrometán, kálium-dicianoaurát(I) – nitrometánban és metanolban. Ezeknek az oldatoknak a tanulmányozása során annak tesztelésére törekedtünk, hogy az illesztett potenciálok hogyan írják le a röntgendiffrakciós mérési eredményeket.

Az elsőként tanulmányozott nagyméretű komplex a tetrakis(μ_2 -acetáto-O,O)tetraplatina(II) jégecetes oldata volt. Ezt a komplexet Basato és munkatársai szintetizálták először.⁵ A $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ molekulájában négy platina(II) kötődik egymáshoz síknégyzetes elrendezésben, amelyhez az acetát ionok axiális és ekvatoriális pozícióban koordinálódnak. Számunkra ez a komplex azért érdekes, mert reakciókészsége révén (az acetát ionok könnyen cserélhetőek) lehetőség van olyan komplexek előállítására, melyek vízben jól oldódnak.

Az eddig tanulmányozott rendszerek szerkezetének ismeretében elvégeztük a bis(μ_2 -xantfosz-P,P)diarany(I)dinitrát (arany(I)xantfosz) szupramolekula⁶ nitrometános oldatának szerkezetvizsgálatát röntgendiffrakciós mérés és molekuláris dinamikai szimuláció segítségével. Összehasonlítottuk az oldatban található tömbfázisú oldószer, valamint a szolvátburok és a tiszta oldószer szerkezetét, továbbá az ionpárképződést is tanulmányoztuk. A szupramolekula szolvátburkának elemzése a szupramolekula oldatban mutatott lumineszcens tulajdonságaira szintén magyarázatot nyújt.

Ezek az eredmények, melyeket az irodalomban elsőként publikáltunk, támasztják alá az összetett rendszerek tanulmányozására általunk alkalmazott módszerek együttes alkalmazásának hatékonyságát.

2. Alkalmazott módszerek

A méréseket Philips X'Pert MPD diffraktométerrel végeztük $\theta - 2\theta$ mérési elrendezésben, Bragg-Brentano geometriával, pirográfit monokromátort alkalmazva a szórt nyalámban. A mintákat MoK_α sugárzás segítségével mértük kapilláris mintatartóban, szobahőmérsékleten. A szórési szög-tartomány minden esetben $1.28^\circ < 2\theta < 130.2^\circ$, mely $0.2 \text{ \AA}^{-1} < k < 16.06 \text{ \AA}^{-1}$ hullámszám-tartománynak felel meg a reciprok térben. A 150 mérési pontból álló diffraktogram minden pontjában több mint 100 000 beütésig mértünk. Az így kapott elegendő statisztikai pontosságú nyers adatokat a már többször leírt adatfeldolgozási módszerekkel értékeltük.⁷

A molekuláris dinamikai szimulációkat a DL_POLY 2.15 programmal végeztük. Az összegyűjtött trajektóriákat saját fejlesztésű programokkal elemeztük. Az így előállított eredményeket minden esetben összevetettük a megfelelő röntgendiffrakciós mérési eredményekkel, hogy meggyőződjünk, a szimuláció mennyire helyesen írja le az adott rendszert. Így sikerült minden esetben igazolni, hogy a szimulált rendszer mérete és a szimulációs paraméterek értékei körültekintően voltak megválasztva.

Az ab initio számításokat a Gaussian 03 Rev. B05 programcsomaggal végeztük. A számított geometria természetét minden esetben infravörös rezgési spektrumszámítással tanulmányoztuk, és az irodalomban már publikált kísérleti adatokkal vagy a korábbi számítások eredményeivel összevetve következtettünk a számításaink helyességére.

⁵ M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, A. Venzo, P. Ganis, F. Benetollo, Inorg. Chim. Acta **355**, 399 (2003)

⁶ A. Deák, T. Megyes, G. Tárkányi, P. Király, G. Pálincás, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12668 (2006)

⁷ T. Radnai, Az alkáli kloridok vizes oldatainak szerkezetvizsgálata röntgendiffrakcióval, Magyar Fizikai Folyóirat, **28**, 339, (1980);

3. Új tudományos eredmények

3.1. Folyékony nitrometán szerkezete

A kvantumkémiai számítások segítségével két konformert tudunk megkülönböztetni, a nyitott- és a fedő állású konformereket. A két konformer egymásba alakulása közötti energiagát értéke kisebb, mint 0,01 kcal/mol, tehát az NO₂ csoport szobahőmérsékleten szabadon tud forogni a C–N kötés tengelye körül. A nitrometán dimer optimalálása során azt kaptuk, hogy az a monomerek eltolásával és antiparallel beállításával írható le. Az így előálló CH \cdots O kölcsönhatás természetét megvizsgálva azt kaptuk, hogy az nem H-kötésű kölcsönhatás.

A molekuláris dinamikai szimuláció első közelítésben nem mutatja dimerek jelenlétét az oldatban, azonban részletesebben megvizsgálva a kapott trajektóriákat azt találtuk, hogy az első koordinációs szférában található molekulák kis hányada tükrözi a nitrometán dimer kvantumkémiai számításának eredményét. A szomszédos C–N kötések által leírt vektorok kismértékben antiparallel beállást mutattak. A folyadékban CH \cdots O típusú gyenge H-híd kötések nem mutathatók ki a szimuláció alapján.^[1.]

Az MD szimulációból, valamint a röntgendiffrakciós mérésből adódó radiális eloszlási függvények jó egyezést mutattak. A kismértékű eltérést a nem polarizálható potenciál alkalmazása a szimulációban és a mérés bizonytalanságának együtteséből származtathatjuk, ugyanakkor az elméleti és a kísérletileg meghatározott szerkezeti paraméterek jó egyezést mutattak.

3.2. Folyékony diklórmetán szerkezete

A kvantumkémiai számítások alapján kijelenthetjük, hogy a diklórmetán dimerek szerkezetét meghatározó elektrosztatikus erők (dipól-dipól, kvadrupol-kvadrupol) és a van der Waals kölcsönhatások közel azonos mértékben hatnak.

A molekuláris dinamikai szimulációkat három különböző – egymástól csak az atomokra helyezett töltésekben eltérő – kölcsönhatási potenciál paraméterkészletet alkalmazva végeztük. A szimulációkból származó parciális radiális eloszlási függvények összevetésével igazoltuk, hogy a folyékony diklórmetán szerkezete nem érzékeny a molekulán belüli töltéseloszlás kismértékű megváltoztatására. A parciális páreloszlások további analízise rávilágított arra, hogy a diklórmetán molekula első koordinációs szférája nem jól definiált, valamint a folyadékban nem mutatható ki H-kötés jellegű kölcsönhatás.

A szomszédos molekulák a párhuzamossal szemben inkább az antiparallel vagy láb-láb elrendezést részesítik előnyben. A C \cdots C 4.0 Å-nél nagyobb távolságokban azonban ez az elrendeződés hirtelen eltűnik és a párhuzamos fej-láb illetve az L-alakú elrendeződés kerül előtérbe. Azaz, kismértékű orientáció figyelhető meg az egymástól távolabb eső molekulapárok között is.

Az szimulációból valamint az röntgendiffrakciós mérésből nyert radiális eloszlási függvények jó egyezést mutattak és az elméleti valamint a kísérletileg kapott szerkezeti paraméterek egymással összhangban vannak.^[2]

3.3. Arany(I)–nitrometán párpotenciál kifejlesztése

A számításokat MP2 és HF szinten végeztük, LANL2DZ bázist alkalmazva az arany(I)-re és D95V báziskészletet a többi elemre. A két elméleti szinten számított és BSSE korigált kölcsönhatási energiák között nincs számottevő különbség, így a számításokat HF elméleti szinten folytattuk. Az ion–oldószer kölcsönhatást növekvő számú oldószermolekulákkal tanulmányozva azt állapítottuk meg, hogy a második koordinálódott oldószer molekula után minden egyes molekula hozzáadásával a kölcsönhatási energia közel lineárisan változik. Így az arany(I)–oldószer kölcsönhatási potenciálját az arany(I) ionhoz koordinált két nitrometán molekulából álló szupermolekula és egy nitrometán oldószer molekula között határoztuk meg illesztéssel.

Az elméleti és kísérleti radiális eloszlások jó egyezést mutatnak az AuCl nitrometános oldatában, mely igazolja, hogy a potenciálfüggvény illesztésekor jó paraméterkészletet sikerült előállítani.^[3]

3.4. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ –nitrometán párpotenciál kifejlesztése

Az alkalmazott elméleti szintet és báziskészleteket az előző pontban tárgyaltak szerint választottuk ki. A fent bevezetett eljárás alapján azt kaptuk, hogy az anionhoz koordinált oldószer molekulák száma és a BSSE korrigált kölcsönhatási energia között közel lineáris az összefüggés. Így az analitikai függvény paramétereit csupasz anionok és egyetlen oldószermolekula között fellépő kölcsönhatás alapján illesztettük. A $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ nitrometános oldatának szimulációs és röntgendiffrakciós méréseiből származó radiális eloszlási függvényei jó egyezést mutatnak. A kation–anion kölcsönhatási potenciálpárparamétereket az anion–oldószer kölcsönhatáshoz hasonlóan határoztuk meg.^[4.]

3.5. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ –metanol párpotenciál kifejlesztése

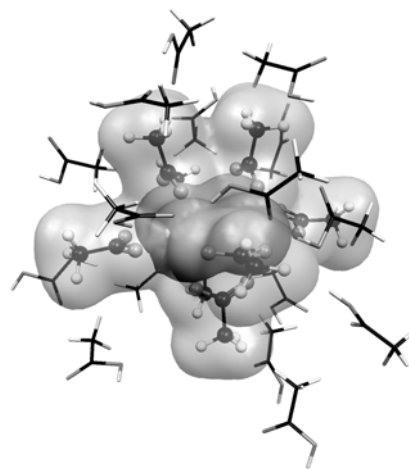
A számításokat MP2 szinten végeztük, az Au(I) ionra az EMSL basis set exchange library-ből származó pszeudopotenciált,⁸ az összes többi elemre pedig aug-cc-pVDZ bázist alkalmaztunk. A BSSE korrigált kölcsönhatási energiák segítségével illesztett potenciálpárparaméterekkel elvégzett szimuláció jó egyezést mutatott a röntgendiffrakciós mérés eredményével.

3.6. A $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ jégecetes oldatának szerkezete

Az ecetsav általunk elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kapott eredményei jó összhangban vannak a korábbi röntgen- és neutron diffrakciós mérésekkel meghatározott adatokkal.⁹ Folyadékfázisban az ecetsav molekulák láncokat alkotnak, a molekulákat a H-kötések kötik össze. A tiszta oldószer és az oldat röntgendiffrakciós méréseiből meghatározott különbségi szerkezeti függvények segítségével meghatározott $2.56 \pm 0.01 \text{ \AA}$ Pt–Pt kötő- és $3.53 \pm 0.05 \text{ \AA}$ Pt...Pt nemkötő távolságok megerősítik, hogy a $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ komplex nem változtatja meg a szerkezetét az oldatban.^[5.]

Az röntgendiffrakciós mérés és a molekuláris dinamikai szimuláció radiális eloszlási függvényei jó egyezést mutatnak. A kismértékű eltéréseket az alkalmazott potenciál valamint a mérési bizonytalanságok okozhatják, ugyanakkor a mindkét módszerből meghatározható szerkezeti paraméterek jó összhangban vannak.

A tiszta oldószer és az oldat parciális páreloszlásainak elemzése megmutatta, hogy a komplex első koordinációs szférájában jelentősen változik az oldószer molekulák elrendeződése a metil csoportok körül a tiszta oldószerben tapasztaltakhoz képest (1. ábra). A folyadék halmazállapotú ecetsav hidrogén kötéses szerkezete azonban nem változik meg az oldatban.



1. Ábra Az oldószermolekulák elrendeződése a $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ komplex felületén (szimuláció)

3.7. Az Au(I)xantfosz nitrometános oldatának szerkezete

A két módszer (molekuláris dinamikai szimuláció és röntgendiffrakciós mérés) együttes alkalmazásával nem csupán a komplex szerkezetét tanulmányoztuk eredményesen, hanem a nitrometánban oldott Au(I)xantfosz szolvátburkát, továbbá a tömbfázisbeli oldószer molekulák szerkezetét is le tudtuk írni.^[6]

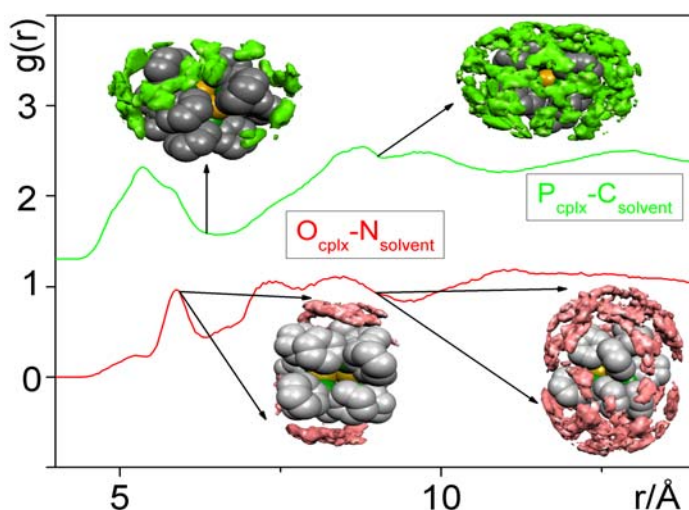
⁸ K. A. Peterson, C. Puzzarini Theor. Chem. Acc. 114, 283 (2005)

⁹ D. J. Frurip, L. A. Curtiss, M. Blander, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2610 (1980); H. Bertagnolli, H. G. Hertz, Phys. Status Solidi, A Appl. Res. **49**, 463 (1978); H. Bertagnolli, Chem. Phys. Lett. **93**, 287 (1982)

A röntgendiffrakciós mérés bebizonyította, hogy az Au(I)xantphos kationjának szerkezete nem változik meg az oldódás során, ezért az oldat szimulációja során az egykristály mérésből kapott geometriát alkalmaztuk.

A röntgendiffrakciós mérés és a szimuláció között jó egyezést kaptunk. A komplex szolvátburka kismértékben torzult, követvén a komplex kation alakját. Megállapítottuk, hogy az oldószer molekulák eloszlása a felületen jó közelítéssel véletlenszerű (2. ábra). A komplex dipólusmomentuma merőleges az Au–Au kötés tengelyére. Ennek köszönhetően a nitrát ionok az Au(I)xantphos pozitívabb térfelén helyezkednek el. A parciális radiális eloszlási függvények, valamint a szomszédos nitrometán molekulák orientációjának analízise alapján azt találtuk, hogy a nitrometán molekulák a nitro csoportjukkal közvetlen koordinálódhatnak a központi fémionhoz, melynek a kölcsönhatási energiája -10 kcal/mol. Ez lehet a magyarázata az Au(I)xantphos szupramolekula nitrometán oldatban mutatott lumineszcenciájának.

Ha az aranyhoz közvetlenül koordinálódó nitrometán molekulát nem vesszük figyelembe, a szolvátburokban található oldószermolekulák nem mutatnak rendezettséget. A szolvatált komplexek közötti térben elhelyezkedő nitrometán oldószermolekulák azonban a tiszta oldószerekhez hasonló szerkezetet mutatnak.



2. Ábra $P_{\text{cplx}-\text{C}_{\text{solvent}}}$ és $O_{\text{cplx}-\text{N}_{\text{solvent}}}$ parciális radiális eloszlási függvények (MD szimuláció) mutatják, ahogyan felépül az Au(I)xantphos komplexnek nitrometánban a szolvátburka. A $P_{\text{cplx}-\text{C}_{\text{solvent}}}$ el van tolvá felfelé 1,3-del.

4. Tézisek

-Megmutattam, hogy a folyékony nitrometánban a $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ kölcsönhatás nem H-kötéses kölcsönhatás. A legközelebbi szomszédos molekulák a kismértékben eltolt antiparallel elrendezést részesítik előnyben.

-Igazoltam, hogy a diklórmétán folyadékszerkezete nem érzékeny a molekulán belüli kismértékű töltéseloszlás megváltozására.

-Kimutattam, hogy a diklórmétán első koordinációs szférája gyengén definiált és az egymással szomszédos molekulák a kvantumkémiai számításokból kapott minimum dimer konfigurációkat kismértékben tükrözik.

-Elsőként fejlesztettem ki arany(I) potenciált nitrometánban és metanolban.

-Bizonyítottam, hogy a tetrakis(μ_2 -acetáto-O,O)tetraplatina(II) ($[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$) nem változtatja meg geometriáját az oldódás során. Oldatban az oldószer hidrogénkötéses szerkezete a tiszta oldószerben lévőhöz képest nem változik.

-Kimutattam, hogy az bisz(μ_2 -xantfosz-P,P)diarany(I)dinitrát (Au(I)xantfosz) nitrometánban nem változtatja meg a szerkezetét. Az oldószer molekulák véletlenszerű eloszlást mutattak a szupramolekula felületén.

-Bebizonyítottam, hogy a nitrometán molekulák közvetlenül az aranyhoz koordinálódnak az oldatban, míg a nitrát ionok inkább a molekula felszínén, annak dipólusmomentuma irányában helyezkednek el.

-Kimutattam, hogy az Au(I)xantfosz nitrometános oldatában a szupramolekulák közötti térrészben a tiszta oldószerre jellemző szerkezetű folyadékfázis található.

Az értekezés témájában megjelent közlemények:

[1.]Megyes, T.; **Bálint, S.**; Grósz, T.; Radnai, T.; Almásy, L.; Bakó, I.: *Structure of Liquid Nitromethane: Comparison of Simulation and Diffraction Studies*, J. Chem. Phys. **126**, 164507, 2007;
HF: 3,044, I: 2

[2.]**Bálint, S.**; Bakó, I.; Grósz, T.; Megyes, T.: *Structure of Liquid Methylene Chloride: Molecular Dynamics Simulation Compared to Diffraction Experiments*, J. Mol. Liq. **136**, 257, 2007,
HF: 1,1; I: 1

[3.]Injan, N.; Megyes, T.; Radnai, T.; Bakó, I.; **Bálint, S.**; Limtrakul, J.; Spangberg, D.; Probst, M.: *Potential Energy Surface and Molecular Dynamics Simulation of Gold(I) in Liquid Nitromethane*, J. Mol. Liq., **147**, 64, 2009,
HF: 1,188

[4.]Injan, N.; Megyes, T.; Radnai, T.; Bakó, I.; **Bálint, S.**; Limtrakul, J.; Probst, M.: *Au(CN)₂⁻ in nitromethane: energetics, X-ray diffraction and molecular dynamics simulation*, J. Mol. Liq. 2009 beküldve,
HF: 1,188

[5.]Megyes, T.; **Bálint, S.**; Grósz, T.; Kótai, L.; Bakó, I.: *Solution structure determination of tetranuclear platinum (II) cluster complex in acetic acid: X-ray diffraction and molecular dynamics simulation study*, J. Mol. Liq. **143**, 23, 8, 2008,
HF: 1,188

[6.]Megyes, T.; Bakó, I.; **Bálint, S.**; Grósz, T.; Pálinkás, G.: *Complete Structural Characterization of Metallacyclic Complexes in Solution-Phase Using Simultaneously X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 9206, 2008,
HF: 8,091

Előadások és poszterek:

(1.)**Bálint, S.**; Bakó I.; Grósz T.; Megyes, T.; *Structure of Liquid Methylene Chloride: Molecular Dynamics Simulation Compared to Diffraction Experiments*; poszter, EMLG Annual Meeting, Fukuoka, Japán, 2007

(2.)**Bálint S.**, Megyes T., Grósz T., Radnai T., Bakó I., Pálinkás G.; *Structure of K[Au(CN)₂] in solution: an X-ray diffraction and theoretical study*; poszter, ICSC30, Perth, Ausztrália, 2007

(3.)**Bálint, S.**, Megyes, T., Bakó, I., Radnai, T.; *Solution structure study of transition metal complexes*; előadás, MTA Doktori Iskolai Beszámoló, Budapest, Magyarország, 2007

(4.) **Bálint S.**, Megyes T., Grósz T., Radnai T., Bakó I.; *Structure of liquid nitromethane: X-Ray and neutron diffraction studies compared to molecular dynamics simulations*; poszter, EMLG06, Spanyolország, Barcelona, 2006

Egyéb közlemények:

(1.) Megyes, T.; **Bálint, S.**; Bakó, I.; Grósz, T.; *Solvation of Calcium Chloride in Formamide: Comparison of Simulation and Diffraction Studies*, J. Phys. Chem. B 2009; beküldve, HF: 4,086

(2.) Megyes, T.; **Bálint, S.**; Bakó, I.; Grósz, T.; Sipos, P.: *The Structure of Gallium in Strongly Alkaline, Highly Concentrated Gallate Solutions: X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation*, J. Phys. Chem. B 2009; beküldve, HF: 4,086

(3.) Bakó, I.; Megyes, T.; **Bálint, S.**; Chihaiia, V., Bellissent-Funel, M. C., Krienke, H.; Kopf, A.: *Hydrogen bonded network properties in liquid formamide*, J. Chem. Phys. A közlésre elfogadva 2009; HF: 3,149

(4.) Megyes, T.; Bakó, I.; Grósz, T.; **Bálint, S.**; H. Krienke: *Solution structure of NaNO₃ in water: diffraction and molecular dynamics simulation study*, J. Phys. Chem. B, **113**, 4054, 2009; HF: 4,189

(5.) Bakó, I.; Megyes, T.; **Bálint, S.**; Chihaiia, V.: *Water-methanol Mixtures: Topology of Hydrogen Bonded Network*, Phys. Chem. Chem. Phys. **32**, 5004, 2008; HF: 4,064, I: 2

(6.) Megyes, T.; **Bálint, S.**; Bakó, I.; Grósz, T.; Radnai, T.; Sipos, P.: *The Structure of Sodium Hydroxide Solutions – a Combined Solution X-ray Diffraction and Simulation Study*, J. Chem. Phys. **128**, 044501, 2008; HF: 3,149, I: 7

(7.) Megyes, T.; Bakó, I.; **Bálint, S.**; Grósz, T.; Radnai, T.: *Ion pairing in aqueous calcium chloride solutions: molecular dynamic and diffraction study*, J. Mol. Liq. **129**, 63, 2006; HF: 1,106 I: 10

(8.) Megyes, T.; **Bálint, S.**; Bakó, I.; Grósz, T.; Radnai, T.; Pálincás, G.: *Solvation of calcium ion in methanol: Comparison of Diffraction Study and Molecular Dynamics Simulation*, Chem. Phys., **327**, 415, 2006; HF: 1,934 I: 2