

A hároméves tervidőszak eredményei az anyag- és molekula-
szerkezet-kutatásban.

Az anyag- és Molekulászerkezeti kutatásoknak általában kettős célkitűzése van: 1. konkrét szerkezeteik megállapítása és 2. a szerkezetvizsgálati módszer elméleti összefüggéseinak kutatása. A 2. célkitűzés szerinti kutatásoknak Magyarországon hagyományai vannak. Az olyan elméleti jellegű munkák, melyek nem igényeltek különösebb műszerezettséget, nemzetközi mértékkel mérve is igen szin vonalasak voltak és azok ma is, hasonlóképpen magas nívót értek el azok a kutatások, melyek egy meglevő műszer adottságait használták ki. Ezek a kutatások tehát, természetükönél fogva, "műszercentrikusak" voltak, azaz a kutatások teljesítőképességét a műszer teljesítőképessége szabályozta. Ugyane műszerek körül indultak meg az 1. célkitűzés szerinti szerkezetvizsgálatok, amelyeknek sok helyen még meglevő "műszercentrikussága" azonban korántsem nevezhető egészséges jelenségnek. A modern szerkezetkutatás általában komplex vizsgálatot igényel, több módszer egyidejű alkalmazását, vagy egy jól föl szerelt laboratórium igénybevételevel, vagy élénk és eredményes kooperációval.

Az utolsó hároméves tervidőszak ez utóbbi tekintetben jelentős előrelépésről tanúskodik. A szerkezetkutatások legtöbbjében valamiféle kooperáció valósult meg hazai kutatóhelyek vagy hazai és külföldi kutatócentrumok között. Az Anyag- és Molekulászerkezeti Munkabizottság e kooperációkat, tehát a komplex szerkezetvizsgálatok kifejlesztését óhajtotta támogatni mindenkor, és ezt tükrözi a tudományos téma k témacsaládokba sorolásának módja is, amennyiben a téma k at nem az alkalmaszt módszerek, hanem a vizsgálatok célkitűzése szerint csoportosította.

Különösen ki kell emelnem a külföldi kooperációk jelentőségett, mert a legtöbb esetben ezek vagy egyedi lehetőséget teremtettek tehetséges hazai kutatóknak kutatásukhoz szükséges nagy teljesítményű műszerek használatára, vagy elméleti munkák számára biztosítottak az itthon elérhetőnél lényegesen nagyobb számítógépkapacitást. Egy új tudományterület megismerésére vagy egy elismert külföldi iskola módszereinek elsajátítására irányuló kül-

földi tanulmányutak jelentőségét csak azért nem kívántam e helyen kiemelni, mert ezek alapvetően fontosak minden tudományterület továbbfejlesztésében, tehát nem karakterisztikusak az anyag- és molekulászerkezetkutatásokra.

A tudományos kutatások kapacitás-kérdésével kapcsolatban fontosnak tartom megemlíteni, hogy még ma is nagy előnyben vannak az akadémiai kutatóintézetek és kutatócsoportok egyetemi tanszékekkel, de különösen ipari kutatóintézetekkel szemben. Egyetemeken az oktatási terhelés, ipari kutatóintézetekben pedig az intézet gazdaságos működése érdekében végzett rutinjellegű munkák igen erősen csökkentik a tudományos kutatás lehetőségeit.

A megállapított három témacsaládban a különböző kutatóhelyek a következő témacsoportokat jelentették be, majd tartottak beszámolót a munkabizottság előtt:

1. Az összefüggő fázis szerkezetének kutatása.

a/ Röntgendiffrakciós kristályszerkezeti vizsgálatok. Kutatóhely KKKI. Tervezett kutatólétszám 3,5.

b/ Allotrop módosulatok fázisátalakulásának vizsgálata elektron-diffrakcióval és más módszerekkel. Kutatóhely KSzKL. Tervezett kutatólétszám 1.

c/ A Mössbauer-effektus kémiai alkalmazása. Kutatóhely ELTE Fizikai kémiai és Radiológiai tanszék. Tervezett létszám 1.

d/ Müanyagok szerkezetvizsgálata. Kutatóhely MüKI.

2. Szerves molekulák szerkezetvizsgálata.

a/ Szerves molekulák szerkezetvizsgálata fizikai kémiai módszerekkel. Kutatóhely KKKI. Kutatólétszám 8,2.

b/ Szerves és kénorganikus vegyületek molekulászerkezetének vizsgálata elektronendiffrakcióval. Kutatóhely KSzKL. Tervezett létszám 2.

c/ Tömegspektrométeres szerkezetvizsgálat a hazai szerves kémiai kutatás szempontjából fontos vegyületek köréből. Kutatóhely KSzKL. Tervezett létszám 3.

d/ Szénvegyületek elektron- és térszerkezetének vizsgálata. Kutatóhely ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport.

e/ Átmeneti fémek egyszerű és komplex vegyületeinek szerkezetvizsgálata fizikai kémiai módszerekkel. Kutatóhely JATE Gáz-

reakciókinetikai Kutatócsoport.

f/ Többatomos szerves vegyületek molekulászerkezetének vizsgálata. Kutatóhely BME Fizikai kémiai tanszék. Tervezett létszám 6.

g/ Szerves vegyületek szerkezetvizsgálata. Számos be nem jelentett téma a BME, ELTE és KLTE Szerves kémiai tanszékein és a Gyógyszeripari Kutatóintézetben, valamint a MÁFKI-ban.

3. Molekulák kötéseinek és kötésviszonyainak elméleti és kísérleti vizsgálata.

a/ A normálkoordinátaanalízis és intenzitásszámítás módszereinek továbbfejlesztése.

b/ Mágneses rezonanciaspektrumok elméleti és kísérleti vizsgálata.

c/ Molekulák és makromolekulák kvantumkémiai vizsgálata. Mindhárom téma kutatóhelye KKKI. Tervezett létszám összesen 10,5.

d/ Molekulák erőállandóinak számítása és értelmezése. Kutatóhely SzKCs.

e/ Átmeneti fémionok komplex vegyületeinek elméleti vizsgálata a kristálytér, ligandumtér és MO módszerekkel. Kutatóhely JATE Gázreakciókinetikai Kutatócsoport. Tervezett létszám 1.

f/ Többatomos szerves vegyületek molekulászerkezetének vizsgálata. Kutatóhely BME Fizikai kémiai tanszék. Tervezett létszám 6.

g/ Sziliciumorganikus vegyületek kvantumkémiai vizsgálata. Kutatóhely BME Szervetlen kémiai tanszék.

h/ A Mössbauer-effektus kémiai alkalmazása. Kutatóhely ELTE Fizikai kémiai és Radiológiai tanszék. Tervezett létszám 1.

i/ Normálkoordinátaanalízis. Be nem jelentett téma a KFKI-ban és a VVE-n.

A bejelentett témaiban elért eredményekről, a kutatómunka állásáról és az aktuális problémákról minden kutatóhely beszámolt, kivéve a 3c/ és 3h/ /azonos az 1c/-vel/ témaikat, mivel a beszámoló kitüött időpontjában a témavezető külföldön tartózkodott. E téma irodalmi publikációja azonban bőséges volt.

Az anyagszerkezeti kutatások műszerellátottsága

Bár az elmúlt két évben az anyagszerkezeti kutatások műszerellátottsága teriletében komoly előrehaladás volt, mert a KKKI

Röntgenspektroszkópiai Osztályára uj és korszerü berendezés érkezett, a Kémiai Szerkezetkutató Laboratóriumba pedig kettős fokuszálású tömegspektrométert szereztek be. Sajnos nem került már sor a tömegspektrometriás berendezés kiegészítéseként a nagyteljesítményű, preparativ munkára is alkalmas gázkromatográf beállítására, bár tudtunkkal folyamatban vannak tárgyalások GC-MS kombináció beszerzésére.

Van már az országban nagyteljesítményű klasszikus elven működő infravörös spektrométer is. A Bizottság ugy látja azonban, hogy elsősorban a molekularezgésekkel elméleti vizsgálatában az infravörös spektrométerek kiegészítése céljaira szükség volna legalább egy laser-Raman készülék és esetleg interferometriás elven működő távoli IR készülék beszerzésére.

Kétségtelen azonban, hogy legnagyobb pillanatnyi műszerezzettségi elmaradásunk az anyagszerkezeti kutatások terén a nagyteljesítményű, több magra is használható magmágneses rezonancia terén van. Az országban pillanatnyilag nagyteljesítményű 100 MC-s vagy annál nagyobb frekvenciával működő készülék nincs, mert a debreceni Alkaloida Kutatócsoport ill. a KLTE Szerves Kémiai Intézetében lévő 100 MC-s Minimár készülék specifikációja messze nem éri el azt, amit ma egy 100 MC-s készüléktől el kell várni, és üzembiztonsága sem megfelelő.

A Bizottság ezen kívül indokoltnak látja annak felvetését, hogy a rendelkezésre álló infravörös spektrofotométerek és nagyobb teljesítményű ultraibolya regisztráló fotométerek tekintélyes része tiz évnél idősebb, és hamarosan cserére fognak szorulni, különösen azokon a kutatóhelyeken, ahol a spektroszkópiai produktivitás viszonylag nagy, mert itt a készülékek erkölcsi körpásán kívül a készülékek fizikai kopása már nagymértékü. Igy pl. a Peptidkémiai Kutatócsoport tulajdonában lévő SP 700 már generáljavítással sem lesz olyan állapotba hozható, hogy optimális specifikációs adatait megbizhatóan teljesíteni tudja.

Éppen azok a kutatóhelyek, ahol a legnagyobb multra vagy eredményekre tekinthet vissza az anyagszerkezeti kutatás, kénytelenek elavult vagy saját konstrukciójuk, kisebb teljesítményű /pl. BME Fiz Kém tszék Raman és infravörös spektrométer, KSzKL Elektron-

diffrafciós berendezés/ készülékekkel dolgozni, míg most induló kutatóhelyek megfelelő tapasztalat hiányában készülékeiket vagy nem tudják teljes mértékben kihasználni, vagy egyes esetekben tul nagy igénytelenséggel vagy tévesen specifikálnak.

Indokoltaknak látszik, hogy a Természettudományi I. Főosztály az egyes tudományos bizottságokkal szorosabb kapcsolatot építse ki és folytassa azt a munkát, amit az átszervezés előtt az Akadémiai Kémiai Tudományok Osztálya keretén belül működő Műszer-bizottság megkezdett.

A következőkben ismertetjük a felsorolt témákban elérte fontosabb eredményeket, megjelölve az odavonatkozó irodalmat. A felsorolt irodalom nem teljes, inkább illusztrativ.

Anyagszerkezeti kutatások az 1969-1971-es tervidőszakban

A MTA Fizikai Kémiai Szakbizottsága az Anyag- és Molekulászerkezeti Munkabizottság javaslatára a hazánkban folyó anyagszerkezeti kutatásokat három téma-csoportba sorolta. Ezek a következők:

1. Az összefüggő fázis szerkezetének kutatása
2. Szerves molekulák szerkezetvizsgálata
3. Molekulák kötéseinek és kötésvízszonyainak elméleti és kísérleti vizsgálata.

1. Az összefüggő fázis szerkezetének kutatása

A kristályos fázis szerkezetkutatása főleg a Röntgen-diffrakció felhasználásával folyik. Speciális problémák földerítésére azonban e helyen meg lehet említeni kiegészítő módszerekként az elektronendiffrakciót, az elektronmikroszkópiát és a termoanalizist.

Kristályos fázis szerkezetmeghatározása a Röntgen-diffrakció felhasználásával a MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében és az ELTE Kisérleti Fizikai Tanszékén folyt. A beszámolási időszakban a hazánkban már eddig is komoly hagyománynak számító Röntgen-diffrakciós szerkezetvizsgálatok volumene ugrásszerűen megnőtt. Uj vonás a szerves vegyületek kiterjedt vizsgálata.

Szervetlen kristályok vizsgálata

A KKKI-ben a tetraéderes oxi-anionok szerkezetének felderítésére, illetve finomítására Kálmán Alajos és munkatársai a következő vegyületeket tanulmányozták: K_2SeO_4 , Na_2SeO_4 , $NaIO_4^{1-4}$. Folyamatban van a Na_2GeO_3 és a K_2TeO_{4-x} vizsgálata. A meghatározott és irodalmi adatok felhasználásával egyszerü egyenletet sikerült találni, amelynek segítségével az XO_4^{n-} tetraéderes anion $X-O$ kötésstávolsága az n negativ töltésszám függvényében kifejezhető.

Az ELTE Kisérleti Fizikai Tanszékén Csordás László⁵ tioszulfátok korábbi vizsgálatainak befejezéseként a $K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$ szerkezetét határozta meg.

Szerves vegyületek vizsgálata

A KKKI-ben Sasvári Kálmán és munkatársai több, gyakorlati szempontból fontos szerves vegyület szerkezetét határozták meg. Közöttük két gyógyhatású vegyület, a diklór-dulcít és a dibróm-dulcít $C_6H_{12}O_4X_2 / X = Cl, Br/$, valamint a 3-karbetoxi-6-metil-4-oxo-1,5-homopirimidazol $C_{12}H_{12}N_2O_3$, és folyamatban van a 3-karbetoxi-6-metil-4-oxo-6,7,8,9-tetrahidro-1,5-homopirimidazol $C_{12}H_{16}N_2O_3$ vizsgálata. Meghatározták a gyökkopolimerizációhoz iniciátorként alkalmazott azo-bisz-izobutironitril $C_8H_{12}N_4$ szerkezetét, és folyamatban van a 2,4,6-tribenzoi-loxi-propiofenon $C_{30}H_{22}O_7$ vizsgálata. A három szék-konfigurációja ciklohexán gyűrűből felépülő p-ter-ciklohexán $C_{18}H_{32}$ esetében sikerült meghatározni az egész molekula konfigurációját.

Kálmán Alajos és munkatársai folytatták az N-acil-szulfiliminek szerkezetének földerítését. Ezek a kutatások az emlitett vegyületek komplex fizikai vizsgálatához tartoznak.⁶ Az S,S-dimetil-N-metilszulfonil-szulfilimin /I./⁷ vizsgálatának folytatásaként meghatározták az S,S-difenil-N-tolilszulfonil-szulfilimin⁸ / $C_6H_5/2 SNSO_2C_6H_4CH_3$ /II/ és az S,S-dietil-N-diklóracetil-szulfilimin / $C_2H_5/2 SNCOCHCl_2$ /III/ szerkezetét.⁹ Az /I/-hez hasonlóan a /II/-ben is delokalizált S/IV/-N/ sp^2 /-S/VI//VII-kötésrendszert találtak. Mindhárom esetben az S/IV/ atomnak a két ekvivalens csoportnak kialakított kötése közül az egyik lényegen rövidebb a másiknál és a számított egyszeres kötésnél. Az

/I/-hez hasonlóan /II/-ben és /III/-ban is az S/IV/ atom kötései-nek konfigurációja trigonális piramisos.

Az ELTE Kisérleti Fizikai Tanszékén Menczel György és munkatársai meghajtották a 3-nitro-fenilhidrazon-aceton és a 4-nitro-fenilhidrazon-aceton $C_9H_{11}O_2N_3$ szerkezetét.¹⁰

Egyéb vizsgálatok

A Műanyagipari Kutatóintézetben Bodor Géza és munkatársai műanyagok kristályossági fokát határozták meg Röntgen-diffrakciós módszerrel.¹¹

A KKI-ben Péter Tiborné agyagásványok szerkezetét vizsgálta Röntgen-diffrakcióval.¹² Az agyagásvány-összetevők kristálytani különbsége alapján mezőgazdasági talajok és azok frakciójának kválitativ és kvantitatív ásványi összetételét határozta meg.

A MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumában Ibrányiné Árkosi Klára halloysit-tartalmú agyagásványokat vizsgált, Röntgen-diffrakcióval, elektronmikroszkóppal és derivatográfiában. A derivatográfiás és elektronendiffrakciós vizsgálatok egy része arra irányult, hogy a hőkezelés hatására bekövetkező változásokat tanulmányozza. Kaolinok fázisátalakulásának hőmérsékletét és a kristályszerkezet változását elektronendiffrakcióval vizsgálta.¹³

Ugyanitt Morlin Zoltán ionkristályok fázisátalakulását tanulmányozta elektronendiffrakcióval és elektromos vezetőképesség alapján.¹⁴⁻¹⁵ Ugyancsak elektronendiffrakcióval TlCl és CsCl kristályok elektroneleszlását vizsgálta. Vizsgálatai szerint a TlCl nem tisztán ionos, mert a szóró-potenciál értéke sehol sem nulla.

A KKI-ben Czárán Lászlóné elektronmikroszkóppal a hordozós fémkatalizátorok diszperzitását vizsgálta a hordozó és a kiindulási fémkomponens minőségének függvényében, valamint a hőkezelés és redukció befolyását a kialakult fémkristallitok szemcseméretere.¹⁶

Vértes Attila és munkatársai az ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai tanszékén, föltételezve, hogy a gyorsfagyasztás során az oldatok szerkezete közel változatlan marad, a Mössbauer-effektust használták fel oldatok szerkezetének vizsgálatára. Vas-, ón-, európium- és antimón-sűk hidratációját és hidroliziséét tanulmányozták, tehát elsősorban a Mössbauer-atom elektronszerkezetében vég-

bemenő változások szempontjából.¹⁷⁻²⁶

E vizsgálatok egy részét a következő intézetekkel együttműködve folytatták: Moszkvai Kémiai Fizikai Intézet, Moszkvai Magfizikai Intézet²⁴, Newcastle-i Egyetem Mössbauer Laboratóriuma.²⁶

2. Szerves molekulák szerkezetvizsgálata

Szerves molekulák szerkezetmeghatározására leghatékonyabbak az optikai spektroszkópiai, a mágneses rezonancia, az elektron-diffrakciós és a tömegspektrometriás módszerek.

Optikai spektroszkópiai vizsgálatok

A BME Fizikai Kémia Tanszékén Kiss Árpád és munkatársai pirido-pirimidin-származékok elektrongerjesztési szinképeit vizsgálták, szerkezet megállapítása céljából.^{27,28} Számos benzaldehid származékban a karbonil csoport spektrális viselkedését vizsgálták, különböző szubsztitució esetén.²⁹ Az $n \rightarrow \pi^*$ és $\pi \rightarrow \pi^*$ sávok helyzetének változását a szubsztituensek donor, illetve akceptor sajátságaival sikerült értelmezni, megállapítva, hogy a fluor donor, a klór és bróm akzeptorként viselkedik.

A József Attila Tudományegyetem (Italános és Fizikai Kémiai Tanszékén szubsztituált amin-, etilén-diamin- és különböző Schiff-bázis tipusu vegyületek nikkel(II)-komplexeinek látható és közeli infravörös szinképét tanulmányozva Császár József és munkatársai összefüggést kerestek a ligandum-szubsztituensek jellege, helyzete és száma, valamint a komplexek összetétele és szerkeze közt.^{30,31} Több, mint 350 vegyület szinképét tanulmányozták, a legtöbb esetben oldatban és szilárd állapotban egyaránt.

Láng László a BME Szerves Kémiai Tanszékével közösen heteroaromás vegyületek szerkezete és elektronszinképo közötti kapcsolatát vizsgálta az 1,2,4-triazinok és kondenzált származékaik³², valamint pirimidinek és kondenzált származékaik³³ spektrumai alapján. Az Ahsorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region c. sorozatban ebből a téma körből eddig kb. 300 szinképet közöltek.

Lényegesen elterjedtebb módszer volt az infravörös spektroszkópia. A felmérő időszakot megelőzően már több, mint egy évtizede működtek Magyarországon infravörös spektrométerek, melyek körül kialakult néhány kutatási centrum. A kutatások két fő irányban folytak: egyrészt szimmetrikus egyszerűbb felépítésű molekulák

erőállandóinak számítása volt a kutatások célkitűzése, másrészt az infravörös spektroszkópia szerves kémiai szerkezetkutatásokbeli alkalmazása. A kutatások színvonala igen változó. Néhány kutató centrumból igen sok és nívós publikáció lát napvilágot, ugyanakkor a kutatóhelyek nagyobb részénél csak rutin-módszerként alkalmazzák az infravörös spektroszkópiát. A vizsgált szerkezeteket rövid összefoglalásban adjuk meg.

MTA KKKI: Holly Sándor és munkatársai egyes izokinolininvázas vegyületek szerkezetét állapította meg a Chincin gyárral együttműködésben.³⁴ Polietilén szigetelésű kábelekben az amorf és kristályos polietilén hatását tanulmányozták a tg δ' -ra. A Kőbányai Gyógyszerárugyár részére szteroidék szerkezetét vizsgálták. A BME Szerves Kémiai Tanszékével együttműködésben N-fenil-N-tritilciánamid N-fenil-N'-tritilkarbodiimidé való átrendeződésének kinetikáját vizsgálták.³⁵

A Gyógyszerkutató Intézetben Sohár Pál és munkatársai tiazin- és tiazolin-származékok szerkezetét állapították meg.³⁶⁻³⁹ Kéntartalmú cukorszármazékok szerkezetét és konformációját analizálták. Csoportelméleti alapon tisztázták ferricinium komplex sók térszerkezetét.⁴⁰ Megállapították imidazo-pirimidonok szerkezetét és tautoméria-viszonyát. Elméletileg értelmezték Varsányi Györggyel együttműködésben mukonsav- és adamantán származékok és általában szimmetrikus molekulák infrevörös spektrumát.⁴¹ A BME Szerves Kémiai Tanszékével együttműködve mono- és biciklikus izocitozin-származékok tautomer szerkezetét⁴², aszimmetrikus triazino-/3,1/-benzoxazepinek szerkezetét, hidントinok, tiohidantoинok⁴³⁻⁴⁵ és származékaik tautoméria problémáit, β -oxo-savszármazékok tautomériáját⁴⁶ és oxo-csoportot tartalmazó kinolizidin-származékok hidratációjának, illetve acetál képzésének lehetőségét tisztázták.⁴⁷⁻⁴⁸ Az ELTE Szerves Kémiai Intézetével együttműködve ftalazin-származékok szerkezetét és tautomériját valamint indén-származékok térszerkezetét vizsgálták.^{49,50} A Rajnai Frigyes Vilmos Egyetem Szerves Kémiai Intézetével kooperációban β -enamino-észterek csoportfrekvenciáinak tulajdonságait, szerkezetét és konformációját állapították meg. A Növényvédelmi Kutató Intézet részére ditiokarbonsav-származékok szerkezetét és

tautomériáját^{51,52}, a József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke részére kalkon- és acetofenon-származékok szerkezetét, a József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke részére karboxi-cikloalkanolok térszerkezetét állapították meg. A felsorolt témákban a szerkezetek meghatározásához az optikai spektroszkópiai és NMR módszereket együttesen használták.

Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén Ruff Ferenc és munkatársai, NMR vizsgálatokkal kiegészítve szerves kénvegyületek elektron- és térszerkezetét^{53,54}, reakciókészséget, izobenz piriliumsók szerkezetét és aromás jellegét, valamint ftálsavhidrazid-származékok szerkezetét határozták meg.⁵⁵⁻⁵⁷

A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén Varsányi György tovább folytatta a benzol-származékok rezgési spektrumában rejlő törvényiségek feltárását.^{58,59} Részletesen asszignálta 700 benzol-származék rezgési spektrumát. Munkatársaival szubsztituált 2-fenil-benztriazol-származékok, szubsztituált azo-benzolok, szubsztituált 5,11-didehidro-benztriazolok-/2,1a'/-benztriazolok és hasonló szerkezetű planáris molekulák, valamint szubsztituált, elsősorban nitrált 2,2;2''-trifenil-trisz-triazolo-benzolok szerkezetét határozták meg.

A BME Szerves Kémia Tanszékén infravörös spektroszkópiai módszert dolgoztak ki karbamidok és tiokarbamidok szerkeztfelderítéséhez.⁶⁰

A Kecsketh Lajos Tudományegyetem Szerves Kémia Tanszékén flavonoidok és származékaik⁶¹, mákkaloidok és származékaik, O- és N-glükozidok és származékaik⁶², heterociklusos cukorszármazékok, egyes antibiotikumok, valamint virusellenes hatóanyagok és színtézisük köztitermékeinek szerkezetét határozták meg.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén, illetve a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézetben fém-karbonil-vegyületek térszerkezetét⁶³⁻⁷², kobalt komplexek szerkezetét vizsgálták⁷³⁻⁷⁷ és komplex elegyek analiziset dolgozták ki, a komponensek szerkezete és spektruma közötti összefüggések alapján.

Metodikai fontosságánál fogva itt említendő meg a KKKI-ben a Neszmélyi András és Imre Lajos által kidolgozott módszer magas

hőmérsékleten vizsgált minták infravörös emissziójának detektálására⁷⁸⁻⁷⁹, melynek elméleti értelmezését, valamint automatizált kikiszöbölésének lehetőségét Varsányi György dolgozta ki.⁸⁰

Mágneses rezonancia

Bár a hazai kutatások ugyészűlőn a nemzetközi kutatásokkal egyidőben, mintegy két évtizede megindultak, az elméleti NMR spektroszkópia területén /KFKI/, az alkalmazott kutatások a környező országokhoz mérten is elmaradottak voltak a fölmért időszakban. Ennek az az oka, hogy 1968-ban minden össze hat NMR spektruméter működött az országban, s technikailag ezek közül is csak egyetlen egy /GyKI/ felelt meg a minimális nemzetközi nívónak. Számottevő NMR szerkezetkutatások csak a Központi Kémiai Kutató Intézetben és a Gyógyszerkutató Intézetben folytak, illetve néhány további intézetben, elsősorban egyetemi tanszékekben, a KKKI-vel, illetve a GyKI-vel együttműködésben.

A KKKI-ben Radics Lajos és munkatársai a Kőbányai Gyógyszerárugyár részére tropánvázas származékok konformációs analizisét dolgozták ki.⁸¹ Az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár részére diazepin-származékok konformációs analizise során meghatározták a konformációs energiát és az oldószer effektusokat tanulmányozták. A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete részére kvaterner tetrahidro-izokinolinium sók térszerkezetét^{82,83} és konformációját, továbbá azetidin és származékainak konformációját tanulmányozták. A Kőbányai Gyógyszerárugyár részére vinkrisztin és származékainak szerkezetét határozták meg. A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete részére morfinvázas vegyületek térszerkezetét állapították meg és meghatározták az 5J tipusu long-range kapcsolási állandókat.⁸⁴⁻⁸⁶ Ezen kívül meghatározták tetrazolo-piridin-származékok szerkezetét, valamint tertszubsztituált etánszármazékok konformációját.

A Gyógyszerkutató Intézetben és az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén komplex infravörös és NMR spektroszkópiai szerkezetvizsgálatokat folytattak. /ld. az előző pontot./

Az elektronspinrezonancia területén a Központi Fizikai Kutató intézetben a jólismert difenil-pikril-hidroxil stabilis szabad gyök különböző cddig nem ismert származékeit kutatták. Kvantum-

kémiai spinsürűségszámításokkal kapott kapcsolási állandók felhasználásával számítógépi uton szimulálták a folyadékfázisban mért ESR spektrumokat.

A Központi Kémiai Kutatási Intézetben felállított ESR készülékekkel több különböző területen folytak vizsgálatok. 1. Különböző gyökök hatását vizsgálták izopropil-fenil-nitrogén-oxid gyökre folyadékfázisban. A vizsgálatok céljára speciális módszert kellett kidolgozni, amely egyidejűleg lehetővé teszi az un. vonalszűkitő eljárás és a mágneses tér nagypontosságu mérését. 2. Vizsgálták fenazinból, fentiazinból és különböző azovegyületekből elektrokémiai uton előállított gyökök szerkezetét. 3. Kobalt-komplexek koordinációs viszonyait és 4. N-vinil-karbazolban gamma besugárzás hatására keletkező gyök szerkezetét és kinetikáját vizsgálták az utópolimerizáció során.⁸⁷ Végül 5. Réz-szalicilaldoxim, valamint szubsztituált szalicilaldoxim komplexeiben a "back-koordinációt" vizsgálták, és általában a rézkomplexek koordinációs szerkezetét és X és Q sáv felhasználásával.

Erre a célra kidolgoztak egy számítógép-programot, amelynek segítségével a kísérleti spektrumok szimulálhatók.

Elektronendiffrakció

A MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumában a kénatom sztereokémijának tanulmányozása céljából Hargittai István újra-vizsgálta a tionilklorid SOCl_2 ⁸⁸ és a szulfurilklorid SO_2Cl_2 molekula szerkezetét. Szovjet kutatókkal /Moszkvai Állami Egyetem/ közös munka a volfram-trioxid gőzök molekulászerkezetének vizsgálata a volfram-oxidok ipari redukciójával kapcsolatban. Megállapították, hogy az alapvetően jelenlevő $/W\text{O}_3/_{\frac{3}{3}}$ molekulák hatos gyűrűs felépítésük.⁸⁹

Folytatva a kén sztereokémijának vizsgálatát Hargittai István és munkatársai megvizsgálták a tio-bisz/dimetilamin/⁹⁰ $/\text{CH}_3/_{\frac{2}{2}}\text{NSN/CH}_3/_{\frac{2}{2}}$ és a szulfinil-bisz/dimetilamid/⁹¹ $/\text{CH}_3/_{\frac{2}{2}}\text{NSON/CH}_3/_{\frac{2}{2}}$ szerkezetét. A kötésstávolságok, kötésszögek, egyes közepes rezgési amplitudók, valamint az alapvető forgási formák meghatározásán kívül, sikeres bizonyos összefüggéseket is megfigyelni a kénatom és a nitrogén atom sztereokémijára vonatkozón.

A KSzKL vizsgálatai közé tartozik három további szerves vegyület molekulaszerkezetének földerítése, norvég /Oslói Egyetem kémiai Intézete/ és amerikai /Oregoni Állami Egyetem kémiai tanintézet/ kutatókkal együttműködve. A gyógyszerálapanyag adamantán $C_{10}H_{16}$ vizsgálata a geometriai paraméterek, elsősorban igen pontos C-C kötéstudolságok meghatározását eredményezte, és a hőmozgás tanulmányozásával azt is megállapították, hogy a kalitkaszerű molekula viszonylag merev szénatom-vázzal rendelkezik. A brómbutadiint C_4HBr a pontos kötéstudolság meghatározása és a hőmozgás vizsgálata⁹², a kloropropanolt C_3H_7ClO pedig a konformációs analízis céljából tanulmányozták.

Tömegspektrometria

A fenti időszakban három hazai kutatóintézetben folyt, illetve indult meg rendszeres molekula-szerkezetkutatás: a MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumában, az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén, valamint a Gyógyszerkutató Intézetben. A MTA KSzKL-ben átépített tömegspektrométerrel mintegy négy éve megindult kutatások fő célkitűzése bizonyos, eddig nem vizsgált elemorganikus és szerves vegyületekre a tömegspektrum és a molekula-szerkezet közötti összefüggések megállapítása. Tamás József és munkatársai által a sziliciumorganikus vegyületek terén eddig végzett vizsgálatok, amelyek részben a MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjával együttműködésben folytak, számos eredményre vezettek, melyek felhasználásával polisziloxánok és polimetoxi-szilánok számos ismeretlen pirolizis-termékére sikeres döntő szerkezeti jellemzést adni.⁹³⁻⁹⁶

Germánium-organikus vegyületek terén hasonló vizsgálatok indultak meg, együttműködésben a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Szerves Kémiai Intézetével.

Az elemorganikus vegyületek vizsgálata mellett számos szerves vegyület, elsősorban fontos hazai gyógyszerek, vagy a gyógyszerkutatás szempontjából jelentős vegyületek tömegspektrometriás vizsgálatára került sor, együttműködésben különböző hazai intézményekkel. E vizsgálatok eredményei tétraciklin-származékok, szulfonamidok, homopirimidazol- és kinokalin-származékok, tiazolinok és analóg tiazinok⁹⁷, azok származéka, timin-származékok, továbbá

biológiaiailag aktiv fenilalkilaminok, indolalkaloidák és néhány tropánvázas vegyület esetében döntő módon járultak hozzá számos szerkezeti kérdés megoldásához. E vizsgálatok többsége ugyanakkor fontos korrelációk megállapítását, érdekes atomatrendeződési és hasadási folyamatok tisztázását eredményezte.

Az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén a két éve megindult tömegspektrométeres molekula-szerkezetkutatás elsősorban energetikai adatok meghatározására irányult.

A Gyógyszerkutató Intézetben 1970. nyarán megkezdődött tömegspektrometriás kutatások a gyógyszerkutatás, illetve a gyógyszeripar szempontjából fontos vegyületekkel kapcsolatos szerkezeti kérdések vizsgálatára irányulnak. Az eltelt rövid idő alatt az alábbi vegyületcsoportokban folytak vizsgálatok, részben az intézet, részben a Kőbányai Gyógyszerárugyár számára: cukorszármazékok, különböző típusú antibiotikumok, természetes és szintetikus peptidek, valamint szteroidok, továbbá gyógyszermetabolizmusok termékeinek, illetve a gyógyszergyártás során keletkező melléktermékek szerkezetvizsgálata.

3. Molekulák kötéseinek és kötésviszonyainak elméleti és kísérleti vizsgálata

E témacsalád területére sorolhatók az elméleti jellegű spektroszkópiai kutatások, melyek a spektrum és a molekulák fizikai vagy kémiai tulajdonságai közötti összefüggések feltárására irányulnak, a molekulák kötésszerkezete és egyéb fiziko-kémiai tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata, valamint a kvantumkémiai kutatások.

Rezgési erőállandók számítása

Az elmult hároméves kutatási tervperiódusban erőállandó számítások a MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében, Központi Fizikai Kutató Intézetében, Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjában, a BME Fizikai Kémia Tanszékén és a Veszprémi Vegyipari Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén folytak.

Az erőállandókra nézve kísérleti adatokból, elsősorban a rezgési spektrumból nyerhetünk információkat. Ilyen irányú munkák közé sorolhatók Mink Jánosnak /KKKI/ ⁹⁸⁻¹⁰¹ néhány szervetlen vegyü-

letre vonatkozó számításai. Vizi Béla /VVE/¹⁰²⁻¹⁰⁹ munkáiban, valamint Fogarasi Géza /SzKKCs/¹¹⁰ dolgozataiban a rezgési szinképeken kívül a közepes rezgési amplitudókat is tekintetbe vette. Billes Ferenc /BME/ több dolgozatban ismertette a normálkoordináta-analízis során fellépő redundáns koordináták kiküszöbölésére vonatkozó eredményeit.¹¹¹ Ugyanitt Sztraka Lajos egyidejűleg több, nagyamplitudójú, gátolt belső mozgást végező molekulák potenciál-gájtjait számította.¹¹²

Török Ferenc és munkatársai /SzKKCs/¹¹³⁻¹²⁰ az erőállandók számítására paraméteres módszert dolgoztak ki, amelynek segítségével az összes, erőállandóktól függő, kísérleti adatok egységesen kezelhetők. A módszert kristályok erőállandóinak vizsgálatára is alkalmazták. Szőke Sándor és munkatársai /KKKI/ eredményesen vizsgálták izoelektronos molekulák erőterét.¹²¹⁻¹²³ Az erőállandók megbizhatóbb meghatározását teszi lehetővé Nemes László és munkatársainak /KKKI/ munkája, akik a rezgési sávok rotációs szerkezetének szimulálásával az erőállandóktól függő konstansok meghatározását tették lehetővé.¹²⁴⁻¹³⁰ Itt említhetők meg Varsányi György és Paál Éva /BME/ számításai, aszimmetrikus pörgettyümolekulák sávkonturjainak közelítő szimulálására, az átmeneti momentum irányának meghatározása céljából.¹³¹

Az erőállandók meghatározásának másik utja: azok kiszámítása kvantumkémiai módszerekkel. Ezen a területen igen jelentős eredményt ért el Pulay Péter /SzKKCs/¹³², aki külföldi tanulmányutja során eljárást dolgozott ki, amellyel elsőként tudta kisebb molekulák erőállandóit ab initio módszerrel racionális idő alatt, igen jó közelítésben számítani. Szőke Sándor és munkatársai /KKKI/ a kétfelületes molekulák erőállandójának, potenciális energia-görbéjének számítására dolgoztak ki eljárást, ezenkívül extended Hückel, valamint CNDO kvantumkémiai módszerrel számítottak erőállandókat.¹³³⁻¹³⁵ Számos eredmény született külföldi kooperációban.

Mössbauer-spektroszkópia

Vértes Attila és munkatársai az ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai tanszékén mintegy 20 vas- és ónkomplex Mössbauer-spektrumát megvizsgálva következtetéseket vontak le azok elektronszerkezetről^{136,137}, illetve korrelációt találtak a ligandumok nefelauxeti-

kus hatása és a Mössbauer-paraméterek között¹³⁸, együttműködve a Hallei Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékével és az ELTE Analitikai és Szervetlen Kémiai Tanszékével. Ezen kívül fölvettek kb. 60 különböző vas/III/-oldat Mössbauer-spektrumát a folyékony hélium hőmérsékletén. E mérések alapján megállapították, hogy a vasatom és az oldatban levő belső ligandumszférája közti kémiai kötés kovalenciájára jellemző az S = $\frac{5}{2}$ -hez tartozó belső mágneses tér erőssége, mely a spinrelaxációval van összefüggésben.

Elméleti NMR és ESR kutatások

A nagyfelbontású magrezonanciával kapcsolatos hazai munkák a MTA Központi Kémiai Kutató Intézetére koncentrálódtak elméleti vonatkozásaiakban. A Neszmélyi András, Radics Lajos és munkatársaik által elért eredmények következők: 1. az egykvantumos dipolátmenetek elméletében direkt spektrumanalízis /10 spinig/¹³⁹, iterációs paraméterfinomítás /7 spinig/ és szimmetrikus molekulák analizise /permutáció és szimmetriaprogramok/. 2. Többkvantumos átmenetek vizsgálata.¹⁴⁰ 3. Kettős-rezonancia spektrumok szintézise /spin-lecsatolás szimulálása is/. 4. Számítógépes módszerek fejlesztése terén erősen degenerált esetek saját érték problémájának és igen nagyméretű mátrixok saját érték problémájának megoldása /250-ed rendüig/. 5. Sávos spektrumok kialakulásának vizsgálata. 6. Időben átlagolt spektrumok kiértékelési módszerei.

A jelenlegi és jelenleg előre látható szerkezetvizsgálati problémák megkövetelik, hogy az elméleti vizsgálatokat kiterjeszze a ¹³C rezonancia területére is, valamint a heteronukleáris többszörös rezonancia kiaknázására.

Az elméleti ESR kutatások területén a Központi Kémiai Kutató-intézetben a spektrométer torzító hatásait analizálták.¹⁴¹ Módszereket dolgoztak ki a spektrométerek érzékenységének és felbontóképességének növelésére. Ezen kívül megoldották a hiperfinom kölcsönhatás elméletének relativisztikus tárgyalását.¹⁴²

Kötéserősségek és fiziko-kémiai sajátságok összefüggései

Itt emlitendők meg az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén folyó tömegspektrometriás vizsgálatok. Alkil-szubsztituált szíloxánokban a Si-O, illetve a Si-C kötés disszociációs energiájának változását vizsgálták különböző szubsztituensek ese-

tén. Vinil-szubsztitucióban a Si-O kötés erősségének relativ meg-növekedésére következtettek s ezt felhasználták vinil-szubsztituált metilsziloxánok egyensúlyi reakcióinak értelmezéséhez.

Varsányi György az átmeneti komplexum rezgéseinek pontosabb analizise alapján pontosabb számítási módszert dolgozott ki az aktiválási entrópia meghatározására.¹⁴³

Kvantumkémiai kutatások

Az ELTE Szerves Kémiai Intézetében Mezei Pál és munkatársai az 1-aryl-izobenzpirilium sók elektronszinképét értelmezték, különös tekintettel az 1-es helyzetű aromás gyűrű sikjának, valamint a heterociklusos gyűrű alkil szubsztituenseinek hatására. A vegyületek elektronszerkezetének leírására és az ultraibolya színképek értelmezésére az extended Hückel és a PPP módszert használták.

Ugyancsak a PPP, valamint a CNDO módszereket alkalmazták Szőke Sándor és munkatársai a KKI-ben az ultraibolya színkép értelmezésére és a dipólusmomentum számítására, elsősorban izo-elektronos molekulák esetén.¹²² Kiss Árpád István /BME Fizikai Kémia Tanszék/ sok benzolszármazék π -elektronszerkezetét és színképét számította PPP módszerrel. Szőke Józseffel /KFKI/ jó eredményeket kaptak a szingulett gerjesztési energiákra, a polarizációs irányokra, a töltéssürűségre és a kötésrendre. Hasonló tipusu molekuláknál Kiss Árpád a MIM módszer teljesítőképességét vizsgálta az elektronátmenetek energiájának a kiindulási paramétereiktől való függése alapján.

Kiss Árpád István és Martin Antal piridin és szubsztituált piridin ligandumot tartalmazó nikkel(II)-komplexelektrongerjesztési színképe alapján a ligandumtér- és RACAH-paramétereket számították oktaéderes modellt feltételezve. Módszert dolgoztak ki a Dq számítására a piridin ligandum sávja alapján.^{27,28}

A József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémia Tanszékén Bán Miklós és munkatársai fontos felvilágosítást kaptak $3d^3$, $3d^6$ elektronu Cr(III)- és Co(III)-ionok O_h , D_{4h} , C_{4v} , valamint $3d^8$ elektronu Ni(II)-ion oktaéderes O_h szimmetriacsoporthoz molekuláira alkalmazott ligandumtér-számítások eredményeként a ligandumtér erősségre, a kötéstipusra, és a molekulák terzulá-

sának fokára. A számítások kiterjedtek a tetraéderes $T_d/Ni/II/-$ és $Co/II/-$ komplexekre is.¹⁵⁹ Hasonló módon vizsgálták egy sor átmeneti fém izomer vegyületének, valamint különböző Reinecke-só adduktum elnyelési szinképét és számították ki a ligandumteret.

A BME Szervetlen Kémiai Tanszékén Nagy József és munkatársai folytatták szilicium-organikus vegyületek π -elektronjainak PPP és σ -elektronjainak Del Re módszerével való vizsgálatát.¹⁴⁷⁻¹⁵¹ A σ -elektronok esetében az eredeti Del Re féle paramétereket sikkerrel ugy módosították, hogy alkalmassá váltak a szerves szilicium vegyületek leírására is. Sok szerves szilicium vegyületre vonatkozó számítások eredményei alapján sikkerrel értelmeztek azok ultraibolya és infravörös szinképeit és dipólusmomentumait.

A MTA Peptidkémiai Kutató Csoportjában több szemiempirikus módszer programja készült el d-pályákat is tartalmazó rendszerekre. Az elkészült programokat sikkerrel alkalmazták kén-nitrogén kötést tartalmazó molekulák elektrónszerkezetének és konformációjának vizsgálatára.

A MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében Ladik János és munkatársai a DNS témaiban City College New-York Fizikai intézete University of California Lawrence Radiation Laboratory-val kooperációban nagykapacitásu számítógépekkel bonyolult, illetve Mg^{2+} szennyezést tartalmazó periodikus DNS modellek sávjait számították az általuk kifejlesztett PPP kristálypálya módszer segítségével.¹⁵²⁻¹⁶⁵ A kapott eredmények alapján következtetni lehetett a reális DNS sáv szerkezetére és a DNS különböző fizikai tulajdonságait lehetett meghatározni, illetve a kísérleti értékekkel összvetve értelmezni.

A csoport ezen kívül új, extended Hartree-Fock módszereket dolgozott ki ab initio és különböző szemiempirikus formában mind molekuláakra, mind kristályokra a City College Fizikai Intézetével kooperációban.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ Folytatták a fémek felületi állapotainak vizsgálatára is alkalmas szilárd test fizikai módszer kidolgozását is, a CNR nápolyi kibernetikus laboratóriumával.

Varsányi György
a kémiai tudományok doktora,
az Anyag- és Molekulászerkezeti
Munkabizottság elnöke.

Irodalom.

1. Kálmán A.: J.Chem.Soc.A 1971, 1857
2. Kálmán A., Stephens J.S., Cruickshank D.W.J.: Acta Cryst., B26, 1451 /1970/.
3. Kálmán A., Cruickshank D.W.J.: Acta Cryst., B26, 436 /1970/.
4. Kálmán A., Cruickshank D.W.J.: Acta Cryst., B26, 1782 /1970/.
5. Csordás L.: Acta Chim. Hung., 62, 371 /1969/.
6. Kucsmann Á., Ruff F., Kapovics I., Kálmán A., Tanács B.: Kémiai Közlemények, 32, 195 /1969/.
7. Kálmán A.: Acta Cryst., 22, 501 /1967/.
8. Kálmán A., Duffin B., Kucsmann Á.: Acta Cryst. B27, 586 /1971/.
9. Kálmán A., Sasvári K., Kucsmann Á.: Vegyészkonferencia, /1971/.
10. Menczel Gy.: Acta Chim. Hung., 62, 41 /1969/.
11. Bodor G., Nagy A.: Chem.Vl. 18, 146 /1968/, 19, 42 /1969/.
12. Péter É.: Cem. Cenrc.Res. 1, 105 /1971/.
13. Ibrányiné Árkosi Klára: Magyar Kémiai Folyóirat, 75, 31 /1969/.
14. Morlin Z.: Acta Phys., 24, 75, 277 /1968/.
15. Gaál I., Morlin Z., Tarján I.: Acta Phys., 27, 25-33 /1969/.
16. Jutasi E., Bayer H., Czárán E.: Acta Chim Ac.Sc.Hung. 58, 427 /1968/.
17. Vértes A., Dézsi I., Suba M.: Magy.Kém. Foly. 76, 133 /1970/, Acta Chim. Hung., 64, 347 /1970/.
18. Vértes A., Burger K., Suba M.: Magy. Kém. Foly. 75, 317 /1969/, Acta Chim. Hung. 63, 123 /1970/.
19. Vértes A.: Magy. Kém.Foly. 75, 175 /1969/ Acta Chim. Hung. 63, 9 /1970/.
20. Vértes A., Kiss L., Varsányi M.: Magy. Kém.Foly. 76, 145 /1970/, Acta Chim. Hung. 65, 67 /1970/.
21. Vértes A., Burger K., Bognár L.: Magy. Kém.Foly. 76, 470 /1970/, Acta Chim. Hung. 66, 269 /1970/.
22. Vértes A., Suba M., R.-Komor M.: Magy. Kém.Foly. 76, 625 /1970/, Rádiochem. Rádióanal. Letters 3, 365 /1970/.
23. Dézsi I., Vértes A., Komor M.: Inorg.Nucl.Chem.Letters 4, 649 /1968/.
24. Dézsi I., Gorobchenko V.D., Lukashewich T.T., Vértes A.: Chem.Phys.Letters 2, 665 /1968/.
25. Vértes A., Szilágyi-Győri E., Gál M., Suba M.: Magy.Kém. Foly. 77, 190 /1971/.
26. Greenwood N.N., Turner G.E., Vértes A.: Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 389 /1971/.
27. Martin A.: Magy.Kém. Foly. 77, 211 /1971/.
28. Martin A., Szabó G.T., Dézsi I., Kiss Á.I.: Acta Chim Hung. 52, 215 /1967/.
29. Kiss Á.I., Horváth G.: Acta Chim. Hung. 66, 431 /1970/.
30. Kiss Á.I.: Horváth G.: Acta Chim. Hung. 66, 431 /1970/.
31. Császár J., Horváth E.: Acta Chim. Hung. 61, 13 /1969/.
32. Ágai B., Hornyák G., Láng L., Lempert K., Sohár P.: Per. Polytech. 15, 43 /1970/.
33. Hornyák G., Láng L., Lempert K., Menczel G.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 61, 93 /1969/.
34. Korbonits D., Holly S., Harsányi K.: Chem. Ber. 103, 3605 /1970/.

35. Lempert K., Puskás J., Imre L.: Acta Chim. Hung. 60, 409 /1969/.
36. Toldy L., Sohár P.: Tetrahedron Letters 2, 181 /1970/.
37. Toldy L., Sohár P., Faragó K., Tóth I., Bartalits L.: Tetrahedron Letters 25, 2167, 2177 /1970/.
38. Toldy L., Sohár P., Faragó K.: Tetrahedron Letters 25, 2183 /1970/.
39. Tóth G., Toldy L.: Tetrahedron Letters 27, 1967 /1971/.
40. Sohár P., Kuszmánn J.: J. Mol. Structure 3, 359 /1969/.
41. Sohár P., Zubovics Z., Varsányi Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat 75, 427 /1969/.
42. Sohár P., Nemes A.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 56, 25 /1968/.
43. Sohár P., Nyitrai J., Zauer K., Lempert K.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 58, 165 /1968/.
44. Lempert K., Sohár P., Zauer K.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 63, 87 /1970/.
45. Sohár P., Nyitrai J., Zauer K., Lempert K.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 65, 189 /1970/.
46. Szántay Cs., Novák L., Sohár P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 57, 335 /1968/.
47. Novák L., Sohár P., Szántay Cs.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 54, 161 /1967/.
48. Sohár P., Kósa I.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 57, 411 /1968/.
49. Lempert K., Sréter M., Sohár P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 54, 203 /1967/.
50. Körnedy K., Ruff F., Sohár P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 65, 433 /1970/.
51. Tóth G., Tóth I., Toldy L.: Tetrahedron Letters 60, 5299 /1969/.
52. Toldy L., Sólyom S., Koczka I., Tóth G., Tóth I.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 69, 221 /1971/.
53. Ruff F., Kucsmann Á.: Acta Chim. Hung. 62, 437 /1969/.
54. Ruff F., Kucsmann Á.: Acta Chim. Hung. 65, 107 /1970/.
55. Körnedy K., Sohár P., Pfiszther-Freud Á., Ruff F.: Acta Chim. Hung. 60, 151 /1969/.
56. Sohár P., Körnedy K., Pfiszther-Freud Á., Ruff F.: Acta Chim. Hung. 60, 275 /1969/.
57. Körnedy K., Ruff F., Sohár P.: Acta Chim. Hung. 65, 433 /1970/.
58. Varsányi Gy.: Vibrational Spectra of Benzene Derivatives.: Academic Press New York, London /1969/.
59. Varsányi G.: Acta Chim. Hung. 57, 51 /1968/.
60. Katrizky A.R., Keogh H.J., Lempert K., Puskás J.: Tetrahedron 25, 2265 /1969/.
61. Dávid R.É., Rákosi M., Bálint J., Bognár R.: Acta Phys. et Chim. Debr. 11, 163 /1969/.
62. Dávid R.É., Bognár R., Tókés A.: Acta Phys. et Chim Debr. 10, 145 /1968/.
63. Simon Á., Nagy-Magos Z., Palágyi J., Pályi G., Bor G., Markó L.: J. Organometal. Chem. 11, 634 /1968/.
64. Szabó P., Fekete L., Nagy-Magos Z., Bor G., Markó L.: J. Organometal. Chem. 12, 245 /1968/.
65. Nagy-Magos Z., Bor G., Markó L.: J. Organometal. Chem. 14, 205 /1968/.
66. Palágyi J., Markó L.: J. Organometal. Chem. 17, 453 /1969/.

67. Vizi-Orosz A., Papp L., Markó L.: Inorg. Chim. Acta 3, 103 /1969/.
68. Markó L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 59, 389 /1969/.
69. Vizi-Orosz A., Bor G., Markó L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 59, 417 /1969/.
70. Bor G.: J. Organometal. Chem. 11, /1/, 195 /1968/.
71. Bor G.: Inorg. Chim. Acta 3, 191, 196 /1969/.
72. Bor G.: Inorg. Chim. Acta 3, /1/, 69 /1969/.
73. Speier G., Markó L.: Inorg. Chim. Acta 3, 126 /1969/.
74. Speier G., Markó L.: J. Organometal. Chem. 21, 46 /1970/.
75. Ötvös I., Speier G., Markó L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 66, 27 /1970/.
76. Pályi G., Piacenti F., Markó L.: Inorg. Chim. Acta Reviews 4, 109 /1970/.
77. Pályi G., Piacenti F., Bianchi M., Benedetti E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 66, 127 /1970/.
78. Neszmélyi A., Imre L.: Spectrochim. Acta 24 A, 462 /1968/.
79. Varsányi G., Neszmélyi A., Imre L.: Opt. Spek. 24, 462 /1968/.
80. Varsányi G.: Acta Chim. Hung. 65, 125 /1970/.
81. Scheiber P., Neszmélyi A., Kraiss G., Nádor K.: Kém. Közl. 32, 227 /1969/.
82. Bernáth G., Kóbor J., Radics L., Kajtár M.: Tetrahedron Letters 2, 225 /1968/.
83. Kóbor J., Bernáth G., Radics L., Kajtár M.: Acta Chim. Hung. 60, 255 /1969/.
84. Bognár R., Makleit S., Radics L.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 64, 273 /1970/.
85. Makleit S., Bognár R., Radics L.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 66, 455 /1970/.
86. Bognár R., Makleit S., Radics L.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 67, 63 /1971/.
87. Azori M., Tüdős F., Mohos B.: Izotoptechnika 1971, 364.
88. Hargittai I.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 57, 403 /1968/, 59, 351, 60, 231 /1969/.
89. Hargittai I., Hargittai M., Spiridonov V.P., Erokhin E.V.: J. Mol. Struct. 8, 31 /1971/.
90. Hargittai I., Hargittai M., Hernádi J.: Magy. Kém. Foly. 76, 63 /1970/.
91. Hargittai I., Vilkov L.V.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 63, 143 /1970/.
92. Almenningen A., Hargittai I., Kloster-Jensen, Stolevik R.: Acta Chem. Scand. 24, 3463 /1970/.
93. Tamás J., Ujszászy K.: Acta Chim. Hung. 56, 125 /1968/.
94. Tamás J., Ujszászy K., Székely T., Bujtás G.: Acta Chim. Hung. 62, 335 /1969/.
Magyar Kémiai Folyóirat, 75, 148 /1969/.
95. Tamás J., Ujszászy K., Bujtás Gy.: Acta Chim. Hung. 64, 305 /1970/.
Magyar Kémiai Folyóirat, 76, 131 /1970/.
96. Garzó G., Tamás J., Székely T., Ujszászy K.: Acta Chim. Hung. 69, 273 /1971/.
97. Tamás J., Toldy L.: Tetrahedron Letters 25, 2173 /1970/.
98. Mink J., Mink L., Pentin J.: Zsurnal Prikl. Szpekt. 9, 129 /1969/.

99. Mink J., Pentin J.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 65, 273, 66, 283 /1970/, 67, 435 /1971/.
100. Mink J., Pentin J.: Organometallic Chem. 23, 293 /1970/.
101. Mink J., Nemes L.: Organometallic Chem. 28, 939 /1971/.
102. Müller A., Krebs B., Elvebredd I., Vizi B., Cyvin S.J.: J.Mol. Struct. 2, 149 /1968/.
103. Elvebredd I., Vizi B., Cyvin S., Müller A., Krebs B.: J.Mol. Struct. 2, 158 /1968/.
104. Vizi B., Brunvoll J., Müller A.: Acta Chem. Scand. 22, 1279 /1968/.
105. Müller A., Krebs B., Fadini A., Glemser O., Cyvin S.J.: Z. Naturforschung 23a, 1656 /1968/.
106. Vizi B., Cyvin S.J.: Acta Chem. Scand. 22, 2012 /1968/.
107. Cyvin S.J., Vizi B.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 59, 85 /1969/.
108. Vizi B., Cyvin S.J.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 59, 91 /1969/, 64, 341
109. Cyvin S.J., Vizi B., Müller A., Krebs B.: J.Mol. Struct. //1970/. 3, 173 /1969/.
110. Fogarasi G.: Acta Chim. Acad. Sc.Hung. 63, 167 /1970/, 66, 87 /1970/.
111. Billes F.: Acta Chim. Hung. 51, 295 /1967/, 56, 131 /1968/, 62, 7 /1969/.
112. Sztraka L.: Acta Chim. Hung. 65, 311 /1970/, 66, 99 /1970/. Kémiai Közl. 32, 243 /1969/.
113. Török F., Pulay P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 56, 285 /1968/, 61, 39 /1969/.
114. Török F.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 57, 141 /1968/, 60, 97 /1969/.
115. Pulay P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 57, 373 /1968/.
116. Török F., Hun B.Gy.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 59, 303 /1969/.
117. Mezey M., Pulay P.: Acta Chim. Ac.Sc. Hung. 56, 167, 331 /1968/.
118. Pulay P., Sawodny: J. Mol. Spectr. 26, 150 /1968/.
119. Pulay P., Borossay Gy., Török F.: J. Mol. Struct. 2, 336 /1968/.
120. Török F., Pulay P.: J. Mol. Struct. 3, 1, 283 /1969/.
121. Szőke S., Jalsovszky G.: J. Mol. Struct. 2, 93 /1968/.
122. Szőke S., Vajna Z., Jalsovszky G.: Acta Chim. Hung. 63, 59 /1970/.
123. Szőke S., Varsányi G., Baitz E.: Acta Chim. Hung. 53, 347 /1967/, 54, 145 /1967/.
124. Nemes L.: Acta Chim. Hung. 52, 169, 179, 189 /1967/, 56, 153 /1968/, 59, 75 /1969/, 64, 59 /1970/.
125. Nemes L.: J. Mol. Spectr. 28, 59 /1968/, 30, 123 /1969/.
126. Nemes L.: Spectrochim Acta 24A, 300 /1968/.
127. Nemes L., Kémenczy M.: Acta Chim. Hung. 53, 359 /1967/.
128. Jalsovszky G., Ladd J.A., Orwill-Thomas W.J.: J. Mol. Struct. 8, 1 /1971/.
129. Jalsovszky G., Nemes L.: Acta Chim. Hung. 68, 65 /1971/.
130. Jalsovszky G., Orville-Thomas W.J.: Trans Farad. Soc. 67, 1894 /1971/.
131. Paál É., Varsányi G.: Acta Chim. Hung. 61, 391 /1969/, 62, 51 /1969/.
132. Pulay P.: Mol. Physics 17, 197 /1969/, 18, 197 /1970/.
133. Szőke S.: Acta Chim. Hung. 58, 399 /1968/, 68, 345 /1971/.
134. Szőke S., Baitz E.: Acta Chim. Hung. 57, 129 /1968/.
135. Szőke S., Baitz E.: Can. J. Phys. 46, 2563 /1968/.