REDOXI-AKTÍV BIOINSPIRÁLT KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE, SZERKEZETVIZSGÁLATA ÉS FELHASZNÁLÁSA

PhD Tézisek

CSENDES ZITA

Témavezetők: DR. PÁLINKÓ ISTVÁN
DR. SIPOS PÁL

Kémia Doktori Iskola

Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport
Szerves Kémiai Tanszék
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar | Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2014

1. Bevezetés és célkitűzés

A katalizátorkutatás általános célja olyan anyagok készítése, melyek nagy aktivitással és szelektivitással rendelkeznek. A cél elérése érdekében a kutatók többféle módszerrel próbálkoznak. Egy ígéretes út lehet a természet leghatásosabb katalizátorainak az enzimek aktív centrumainak lemásolása. Az élő organizmusok több ezer enzimet tartalmaznak, alapvetően az összes elképzelhető kémiai reakcióra. Bár aktivitásuk és szelektivitásuk felülmúlhatatlannak látszik, így direkt laboratóriumi alkalmazásuk kézenfekvőnek tűnhet, azonban nagyon érzékenyek a kísérleti körülményekre: szűk nyomás- és hőmérséklettartományban, valamint fiziológiás oldatban működnek optimálisan. Az előnyös tulajdonságok megtartása mellett, ezeket a hátrányokat kiküszöbölhetjük az enzim aktív centrumának funkcionális vagy szerkezeti modelljének előállításával.

Eddig nagyszámú homogénfázisú, illetve heterogenizált enzimutánzó anyagot állítottak elő, és használtak fel szerves molekulák oxidálására. Ezekben a biomimetikus katalizátorokban a központi fémion redoxi-aktív átmeneti fémion, a ligandumok pedig aminosavak vagy olyan molekulák, melyek tartalmaznak koordinációra képes (donor) csoportokat.

Az irodalomban publikált és csoportunk korábbi eredményei alapján a következő célokat tűztem ki:

1. a különböző típusú szuperoxid dizmutáz enzimek aktív centrumait használva modellként, Mn(II)–, Fe(III)–, Co(II)–, Ni(II)– és Cu(II)–C-védett aminosav komplexek rögzítése kovalens kötéssel, klórpropilezett szilikagélen,
2. a felületi komplexek szerkezetvizsgálata kémiai és műszeres módszerekkel,
3. az immobilizált komplexek szuperoxid dizmutáz aktivitásának meghatározása egy biokémiai tesztreakcióval,
4. a heterogenizált komplexek felhasználása „valós” katalizátorként a ciklohexén epoxidálása/oxidálása során.

2. Kísérleti rész

Felhasznált anyagok és a szintézis módszerei

A szintézisekhez, C-védett (metilészter) L-hisztidint, L-tirozint, L-ciszteint és L-cisztint alkalmaztam ligandumként. A $MnCl_2{\cdot}5H_2O$, $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ és $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ sók fémionja szolgáltatta a központi fémiont. Hordozóként klórpropilezett

szilikagélt (SG − részecskeméret: 230–400 mesh, BET felület: 500 m^2/g, funkcionalizáltság: 8%) használtam. Oldószerként 2-propanolt alkalmaztam.

Az első lépésben a megfelelő védett aminosavat kötöttem meg a szilikagélen. A kovalens kötés a C-védett aminosav N-alkilezésével jött létre, lúgos körülmények között, a szuszpenzió, az oldószer forráspontján történő 24 órás kevertetésével. A kapott szilárd anyagot szűrtem és több részletben mostam, ezzel eltávolítottam a felületről a nem kovalensen kötött, aminosavat. Ezután a rendszerhez a központi fémion 2-propanolos oldatát hozzáadva, szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül kevertettem a szuszpenziót. Szűrés és mosás után két részre osztottam a kapott anyagot. Az egyik felét félretettem − ez a ligandumban szegény körülmények között készített felületi komplex (a komplexképzéshez csak felületen kötött ligandumok álltak rendelkezésre). A másik feléhez a megfelelő védett aminosav 2-propanolos oldatát adtam, és a szuszpenziót 24 órán keresztül, szobahőmérsékleten kevertettem − ez a ligandumban gazdag körülmények között készített felületi komplex (aminosav felesleg alkalmazásával lehetőséget adtam a ligandumban szegény körülmények között szintetizált felületi komplex átrendeződésére). A szilárd anyagot mostam, szűrtem és szárítottam.

Egyfajta és kétfajta aminosavat tartalmazó felületi komplexeket állítottam elő. Két módszert alkalmaztam a vegyes ligandumú rögzített komplexek előállításához. Az *'A'* módszer esetén, az első lépésben a kiválasztott védett aminosavat kötöttem a szilikagél felületére, majd a fémsó 2-propanolos oldatának hozzáadásával kialakítottam a felületi komplexet ligandumszegény körülmények között. Ezután egy másik aminosavat hozzáadva biztosítottam a ligandumban gazdag környezetet. A *'B'* módszer esetén az első lépésben a szilikagél felületére két védett aminosav 1:1 mólarányú keverékét rögzítettem. Ezután komplexképzéssel létrehoztam a felületi komplexet ligandumban szegény környezetben. A kapott anyag feléből 1:1 mólarányú aminosavkeverék hozzáadásával kialakítottam a ligandumban gazdag körülmények között rögzített komplexet.

Szerkezetvizsgálati módszerek

A minták fémiontartalmát ICP−MS-sel, nitrogéntartalmát a Kjeldahl módszerrel határoztam meg.

A Ni(II)-tartalmú minták optikai jellemzéséhez, UV−Vis diffúz reflektancia spektroszkópiát (UV-Vis DRS) használtam. A Mn(II)-tartalmú mintákat ESR spektoszkópiával is vizsgáltam.

Röntgen abszorpciós spektroszkópia segítségével meghatároztam a fémionok koordinációs számát, geometriáját és azt, hogy a kénatom részt vesz-e a komplexképzésben.

Szerkezeti információt a szintézis lépéseiről távoli és közép infravörös spektroszkópia alkamazásával nyertem. A kiértékelés során a hordozó spektrumát kivontam. A távoli infravörös spektrumok közvetlen információt nyújtanak a fémion–donorcsoport kölcsönhatásról, azonban a megjelenő sávok asszignációja sokszor bizonytalan. Ezért elhatároztam, hogy készítek olyan fémion-komplexeket, amelyekben csak egyetlen csoport képes koordinációra, így a távoli infravörös spektrumban a sávhozzárendelés könnyebben elvégezhető. Ennek érdekében előállítottam az imidazol, az izopropilamin és a mononátrium-malonát Mn(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexeit, és felvettem a távoli infravörös spektrumaikat.

A katalitikus tesztreakciók

Az előállított anyagok szuperoxid dizmutáz (SOD) aktivitást a Beauchamp-Fridovich tesztreakcióval vizsgáltam. A reakcióhoz riboflavint, L-metionint és nitro blue tatrazóliumot (NBT) használtam. A tesztreakció megvilágítás hatására indul, és aerob körülmények között játszódik le, mely során a riboflavin oxidálja a metionint és oxigénmolekulákkal történő reakciójában szuperoxid gyökanionokat termel. Ezek reakcióba lépnek az NBT-vel, melynek színe sárgából kékre változik. A reakciót spektrofotometriásan követtem úgy, hogy 560 nm hullámhosszon mértem az abszorbancia értékeket. Ha az immobilizált fémkomplex jól működik, akkor az dizmutálja a keletkező gyökanionok egy részét, tehát az NBT redukcióját inhibiálja. Ebből az következik, hogy minél kisebb a színváltozás annál hatékonyabb a mért komplex.

A ciklohexén epoxidációja/oxidációja során egy „valós” reakcióban is teszteltem az előállított katalizátorokat. A ciklohexén megfelelő modellszubsztrát az oxidációs reakciók tanulmányozásához, mivel C=C és C–H kötést is tartalmaz. A 2-ciklohexén-1-ol és a 2-ciklohexén-1-on termékek keletkezése esetén az allil helyzetű oxidáció, míg a ciklohexén oxid keletkezése esetén a C=C kötésen történő epoxidáció az elsődleges reakció. A reakciót gázkromatográfia alkalmazásával követtem.

3. Új tudományos eredmények

T 1. A legtöbb fémion [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)]−védett aminosav [főleg C-védett hisztidin, tirozin, cisztein és cisztin] komplexet én rögzítettem először kovalens kötéssel szilika hordozón.

1.1 Az egyfajta ligandumot tartalmazó kovalensen kötött komplexek túlnyomó többsége is új, de vegyes aminosavat tartalmazó felületi komplexek előállításáról eddig még senki sem számolt be.

T 2. Új szintéziseljárást dolgoztam ki a kovalensen kötött komplexek előállítására.

2.1 Ligandumban szegény felületi komplexek előállítása: a védett aminosav vagy két védett aminosav 1:1 mólarányú keverékét kovalens kötéssel rögzítettem klórpropilezett szilikagélen (N-alkilezés, az aminosavfelesleg eltávolítása), majd hozzáadtam a fémsó 2-propanolos oldatát és 24 órán keresztül kevertettem a reakcióelegyet, végül a kapott anyagot mostam 2-propanollal és szobahőmérsékleten szárítottam.

2.2 Ligandumban gazdag felületi komplexek előállítása: a ligandumszegény körülmények között készített felületi komplexet 24 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem a védett aminosav vagy két védett aminosav 1:1 mólarányú keverékének 2-propanolos oldatával. Az eredeti felületi komplex gyakran átrendeződött, voltak azonban olyan esetek is, amikor a felületi komplex szerkezete változatlan maradt.

T 3. Egy többkomponensű protokollt dolgoztam ki a koordinálódó atomok vagy csoportok meghatározására.

3.1 A Kjeldahl módszer és ICP–MS segítségével meghatároztam az aminosav:fémion arányt. UV−Vis DRS és/vagy ESR és/vagy röntgen abszorpciós spektroszkópia alkalmazásával megadtam a fémion geometriáját. A közép IR spektroszkópia információt adott arról, hogy a karboxilát, karbonil és fenolátoxigének koordinálódnak-e, valamint röntgen abszorpciós és közép IR spektroszkópiai mérésekkel megvizsgáltam azt, hogy a tiolátkén részt vesz-e a komplexképzésben. A távoli infravörös mérések közvetlen információt szolgáltattak a fémion–koordinálódó atom (csoport) kölcsönhatásról.

T 4. A célirányosan készített komplexek (a felületi komplexek szintézise során alkalmazott fémionok és egyfajta koordinálódó csoportot tartalmazó ligandumok használata) előállítása és távoli IR spektrumainak kiértékelése segítségével direkt információt kaptam a fémion–koordinálódó csoport rezgéseiről; ezeket az eredményeket alkalmazni tudtam a szilikagélen rögzített fémion–védett aminosav komplexek távoli IR spektrumainak értékelése során (távoli IR korrelációs táblázatot állítottam elő).

T 5. A Beauchamp-Fridovich szuperoxid dizmutáz biokémiai tesztreakcióval, melyet először én alkalmaztam ezekre a szilikagélen rögzített komplexekre, megállapítottam, hogy az immobilizált komplexek képesek dizmutálni a szuperoxid gyökaniont, némelyikük nagy hatékonysággal.

5.1 Ugyan egyik komplex sem érte el a Cu,ZnSOD enzim hatékonyságát, azonban néhány rögzített Fe(III)-komplex [SG−Tyr-OMe−Fe(III), SG−Cys-OMe−Fe(III) és SG−His-OMe;Cys-OMe−Fe(III)−H-His-OMe;H-Cys-OMe] egy nagyságrendre megközelítette azt.

T 6. Az immobilizált komplexek (a Co(II)-komplexeket nem vizsgáltam) aktívak és szelektívek voltak a ciklohexén epoxidálása során. A rögzített komplex jelenlétében, a legtöbb esetben a konverziók nagyobbak vagy közel azonosak voltak, mint a nem katalizált (sztöchiometrikus) reakcióban, de ami még fontosabb, hogy minden esetben az epoxidszelektivitás jelentősen nagyobb volt, mint a sztöchiometrikus reakcióban.

6.1 A legnagyobb aktivitással és szelektivitással a Mn(II)- és Fe(III)-tartalmú komplexek rendelkeztek. Ám hatékonyságuk sorrendje nem egyezett meg a SOD-aktivitás mérésekor tapasztaltakkal.

6.2 Az epoxidszeletivitások függetlennek bizonyultak az alkalmazott fémiontól és ligandumtól. A reakciót valószínűleg sztérikus hatások kontrollálják.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Bár a bemutatott eredmények alapkutatási jelentőségűek, a klórpropilezett szilikagélen immobilizált komplexek hatékony katalizátornak bizonyultak a szuperoxid gyökanionok dizmutációs reakciójában és a ciklohexén epoxidációja során is. Az utóbbi reakcióban az aktivitások általában nagyobbak voltak, az epoxidszelektivitások pedig minden esetben jobbnak bizonyultak, mint az általánosan alkalmazott sztöchiometrikus reakcióban. Valószínűleg, egyéb finomkemikáliák előállítását célzó oxidációs reakcióban is eredményesen lehet használni ezeket az anyagokat.

5. Közlemények

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Aranyi, A., **Csendes, Z.**, Kiss, J.T., Pálinkó, I.:
   Covalently grafted, silica gel supported C-protected cysteine or cystine copper complexes − syntheses, structure and possible surface reaction studied by FT-IR spectroscopy,
   J. Mol. Struct. **924-926**, 166–169 (2009).
   Impakt faktor: 1.555_{2009} Idegen hivatkozás: 4
2. **Csendes, Z.**, Bugris, V., Lackó, L., Labádi, I., Kiss, J.T., Pálinkó, I.:
   Superoxide dismutase mimicking Cu(II)−mixed amino acid complexes covalently grafted onto silica gel − an FT-IR study,
   Anal. Bioanal. Chem. **397**, 549–555 (2010).
   Impakt faktor: 3.841_{2010} Idegen hivatkozás: 2
3. **Csendes, Z.**, Lajter, I., Bugris, V., Kiss, J.T. Pálinkó, I.:
   Structural characterisation of silica gel anchored, biomimetic, mixed ligand Co(II)−amino acid complexes,
   Vibr. Spectr. **53**, 132–135 (2010).
   Impakt faktor: 2.083_{2010} Idegen hivatkozás: 4
4. **Csendes, Z.**, Földi, N., Kiss, J.T., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Covalently grafted, silica gel supported mixed amino acid iron complexes – syntheses, structural characterization and catalytic testing,
   J. Mol. Struct. **993**, 203–207 (2011).
   Impakt faktor: 1.634_{2011} Idegen hivatkozás: 2
5. **Csendes, Z.**, Dudás, Cs., Varga, G., Bajnóczi, É.G., Canton, S.E., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Superoxide dismutase inspired Fe−amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel – Syntheses, structural characterization and catalytic activity,
   J. Mol. Struct. **1044**, 39–45 (2013).
   Impakt faktor: 1.404_{2012} Idegen hivatkozás: –
6. Varga, G., **Csendes, Z.**, Peintler, G., Berkesi, O., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Using far IR spectra for the unambiguous identification of metal ion–ligand coordination sites in purpose-built complexes,
   Spectrochim. Acta, A **122**, 257−259 (2014).
   Impakt faktor: 1.977_{2012} Idegen hivatkozás: –
7. **Csendes, Z.**, Varga, G., Nagy, N.V., Bajnóczi, É.G., Sipiczki, M., Carlson, S., Canton, S.E., Metzinger, A., Galbács, G., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn(II)–protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel,
   Catal. Today (nyomdában).
   Impakt faktor: 2.980_{2012} Idegen hivatkozás: –
8. **Csendes, Z.**, Varga, G., Schmehl, Timár, Z., Carlson, S., Canton, S.E., Bajnóczi, G.E., Elek, G., Sebők, D., Dékány, I., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Superoxide dismutase inspired immobilised Ni(II)–protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation, and catalytic activity with improved selectivity,
   J. Mol. Catal. A (benyújtás alatt).

5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

1. **Csendes, Z.**, Bugris, V., Sebők, P., Major, Zs., Kiss, J.T., Pálinkó, I.:
   Covalently immobilized, silica gel or resin-supported C-protected cysteine or cystine Fe and Ni complexes – synthesis and structural characterization with FT-IR spectroscopy,
   Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3085-3, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2009, pp. 54–61.
2. **Csendes, Z.**, Elek, G., Zahorán, K., Gyuris, K., Varga, G., Kiss, J.T., Pálinkó, I.:
   Co–protected amino acid complexes covalently grafted onto solid supports – syntheses, structural characterization and testing of catalytic activity,
   Proc. 10th Pannonian Int. Symp. Catal., ISBN: 978-83-929430-4-4, Cracow (Poland), 2010, pp. 37–44.
3. **Csendes, Z.**, Pálinkó, I.:
   Biomimetikus elektrontranszfer katalizátorok készítése (The preparation of biomimetic electron transfer catalysts),
   Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-96-3315-020-7, pp. 56–59 (2010).
4. **Csendes, Z.**, Csőr, Á., Szécsényi, Á., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Cu(II)–C-protected mixed amino acid complexes covalently immobilized onto silica gel – synthesis, structural characterization and catalytic activity,
   New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 41–52.
5. **Csendes, Z.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Biomimetic metal ion–amino acid complexes – functional modeling of superoxide dismutase enzymes,
   New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 431–441.
6. Varga, G., **Csendes, Z.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Egyfajta koordinálódó csoportot tartalmazó fémion-komplexek távoli IR spektrumai – kísérlet korrelációs táblázat összeállítására, (The far IR spectra of metal ion complexes containing ligands capable of coordination *via* one type of functional group),
   Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-963-315-099-3, pp. 135–137 (2012).
7. H. Dudás, Cs., **Csendes, Z.**, Bajnóczi, É.G., Canton, S.E., Sipos, P., Pálinkó, I.:
   Módosított szilikagél felületén kovalens kötéssel rögzített vas–aminosavkeverék komplexek készítése, szerkezeti jellemzése és katalitikus aktivitásának vizsgálata, (Synthesis, structural characterisation and catalytic activites of iron–mixed amino acid complexes covalently anchored on modified silica gel),
   Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-963-315-099-3, pp. 138–142 (2012).

8. Varga, G., **Csendes, Z.**, Peintler, G., Berkesi, O., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Using far IR spectra for the unambigous identification of metal ion–ligand coordination sites in purpose-built complexes,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3918-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2013, pp. 429–433.
9. **Csendes, Z.**, Bajnóczi, É.G., Canton, S.E., Carlson, S., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Structural details of bioinspired catalysts: Detailed description of the coordination speheres of Cu(II)–, Co(II)–, Ni(II)–, Mn(II)– and Fe(III)–amino acid complexes covalently grafted onto modified silica gel,
MAX-LAB Activity Report 2012 (Johansson, U., Nyberg, A., Nyholm, R., eds.), 2013, I811_1.
10. Timár, Z., **Csendes, Z.**, Sipos, P., Pálinkó I.:
Cu(II)–C-védett aminosav komplexek előállítása, szerkezetvizsgálata és felhasználása a ciklohexén oxidációjában (Synthesis and structural characterisation of immobilised Cu(II)-C-protected amino acid complexes and their use in the oxidation of cyclohexene),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-963-315-145-7, pp. 218–222 (2013).

5.3. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Pallagi, A., Dudás, Cs., **Csendes, Z.**, Forgo, P., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Structure and equilibria of Ca^{2+} complexes of glucose and sorbitol from multinuclear (^{1}H, ^{13}C and ^{43}Ca) NMR measurements supplemented with molecular modelling calculations,
J. Mol. Struct. **993**, 336–340 (2011).
Impakt faktor: 1.634_{2011} Idegen hivatkozás: 4
2. Lakatos, A., Gyurcsik, B., Nagy, N.V., **Csendes, Z.**, Wéber, E., Fülöp, L., Kiss, T.:
Histidine-rich branched peptides as Cu(II) and Zn(II) chelators with potential therapeutic application in Alzheimer's disease,
Dalton Trans. **41**, 1713–1726 (2012).
Impakt faktor: 3.806_{2012} Idegen hivatkozás: −
3. **Csendes, Z.**, Kiss, J.T., Kutus, B., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Ni-S(uper)O(xide)D(ismutase) inspired Ni(II)−amino acid complexes covalently grafted onto Merrifield's resin − synthesis, structure and catalytic activity,
Mater. Sci. Forum **730-732**, 1012–1017 (2013).
Impakt faktor: − Idegen hivatkozás: –
4. Pallagi, A., **Csendes, Z.**, Kutus, B., Czeglédi, E., Peintler, G., Forgo, P., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Multinuclear complex formation in aqueous solution of Ca(II) and heptagluconate ions,
Dalton Trans. **42**, 8460–8467 (2013).
Impakt faktor: 3.804_{2012} Idegen hivatkozás: –
5. Ruiz-Cabello, F.J.M., Trefalt, G., **Csendes, Z**., Sinha, P., Oncsik, T., Szilagyi, I., Maroni, P., Borkovec, M.:
Predicting aggregation rates of colloidal particles from direct force measurements,
J. Phys. Chem. B, **117**, 11853–11862 (2013).
Impakt faktor: 3.471_{2012} Idegen hivatkozás: −

6. Oncsik, T., Trefalt, G., **Csendes, Z**., Szilagyi, I., Borkovec, M.:
Aggregation of negatively charged colloidal particles in the presence of multivalent cations,
Langmuir **30**, 733-741, (2014).
Impakt faktor: 4.187_{2012} Idegen hivatkozás: −
7. Sipiczki, M., Ádám, A.A., Anitics, T., **Csendes, Z.**, Peintler, G., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
The catalytic epoxidation of 2-cyclohexen-1-one over uncalcined layered double hydroxides using various solvents,
Catal. Today (nyomdában).
Impakt faktor: 2.980_{2012} Idegen hivatkozás: –

5.4. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

1. Pallagi, A., **Csendes, Z.**, Forgo, P., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Structural features of some Ca(II)–sugar complexes studied by NMR spectroscopy and computation,
New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 442–451.

közlemények folyóiratban, összesen: 14	a dolgozathoz kapcsolódóan: 7
halmozott impakt faktor, összesen: 35.354	a dolgozathoz kapcsolódóan: 15.470
független hivatkozások, összesen: 16	a dolgozathoz kapcsolódóan: 12

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, és tudomásul veszem, hogy ezt a jövőben már nem tehetem meg.

…… ……

Dr. Pálinkó István Dr. Sipos Pál

Alulírott nyilatkozom, hogy Aranyi Anita és Varga Gábor a jelölt téziseit ismeri, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használta fel, és tudomásul veszi, hogy ezt a jövőben sem teheti meg.

……

Dr. Pálinkó István