

Szakmai zárójelentés

Synthesis and Characterization of Novel Ruthenium-Hydroxamate Complexes

Témavezető: Dr. Buglyó Péter, egyetemi docens

Futamidő: 2009. január 1. - 2013. december 31.

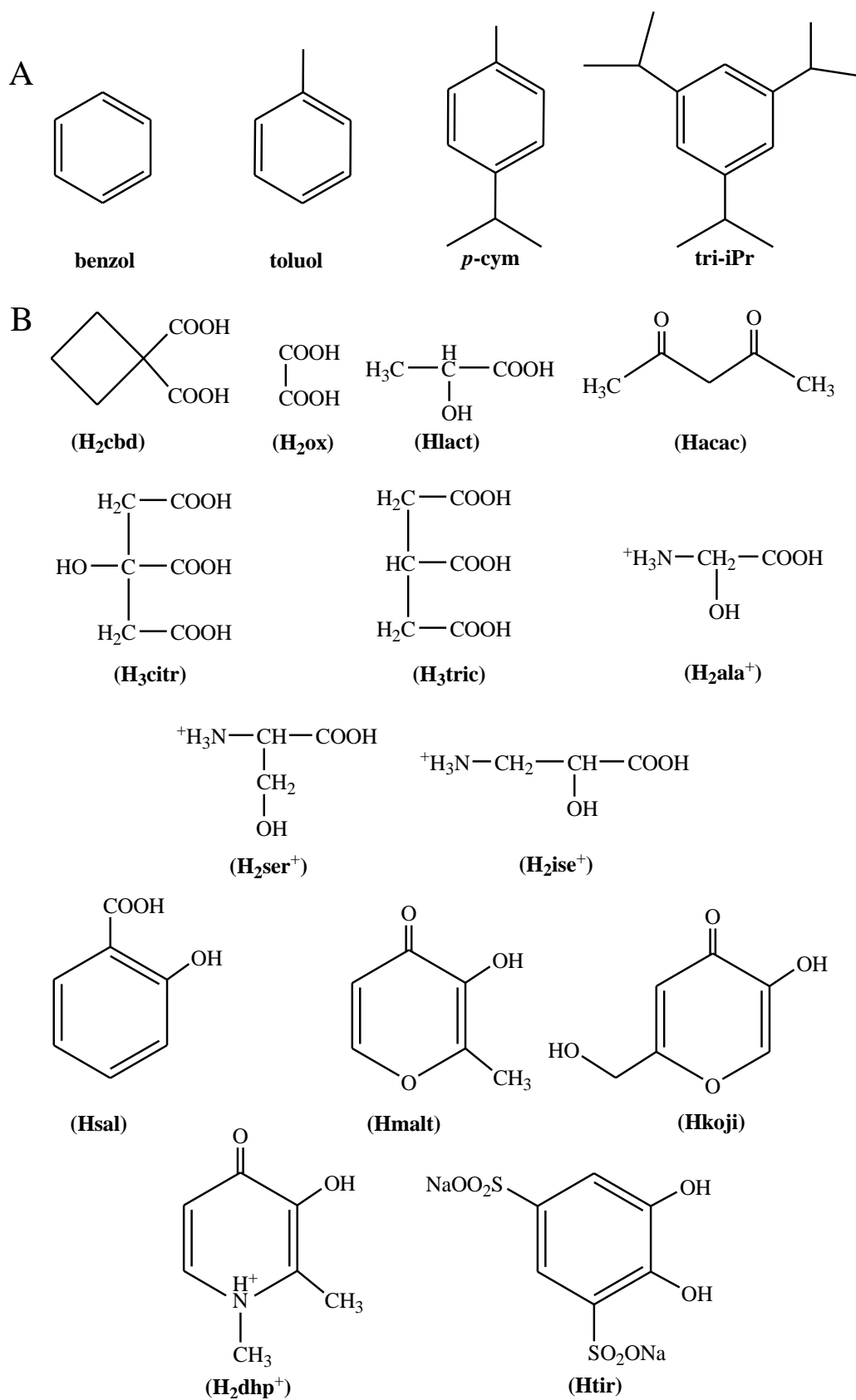
A pályázat összköltségvetése: 11.764.000 Ft

1. Bevezetés és célkitűzések

Számos félszendvics típusú, az $[(\eta^6\text{-arén})M]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$) molekularészletet tartalmazó vegyület illetve bizonyos hidroxámsavak is bizonyítottan rákellenes hatásúak, így ezek egy komplexben való kombinálása figyelemre méltó biológiai aktivitású molekulákat eredményezhet. Jelen záruló kutatás egyik célja az volt, hogy az elmúlt években létrehozott preparatív infrastruktúrát, valamint a Debreceni Egyetem Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportjában rendelkezésre álló több évtizedes oldategyenúlyi hagyományokat felhasználva új hidroxamát komplexeket állítsunk elő és jellemezzünk szilárd fázisban, feltérképezve, hogy a ligandumok szubsztituensei, a félszendvics egység fémionának minősége illetve a kapcsolódó aromás rendszer milyen hatással van a kialakuló fém-hidroxamát kölcsönhatásra. Ugyancsak terveink között szerepelt a hidroxamátok és más hasonlóan (O,O) koordinációra képes kismolekulák fémion-megkötésének oldatfázisú vizsgálata, a képződő részecskék stabilitásának és oldatszerkezetének felderítése. Mivel a fenti típusú fémionok hidrolízisére nem állt rendelkezésre adat az irodalomban, így ugyancsak terveztük az $[(\eta^6\text{-arén})M(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$) illetve - összehasonlítási céllal - az $[(\eta^5\text{-Cp}^*)M(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \text{pentametil-ciklopendadienil}$) kationok protondiszociációs folyamatainak részletes vizsgálatát 0,20 M KNO_3 illetve KCl ionerősség mellett. Adott potenciálisan rákellenes hatású félszendvics típusú komplex szerkezetbeli biotranszformációjának megértésére vizsgálni terveztük a modell $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ és kismolekulatömegű szérumkomponensek közötti kölcsönhatást is (1. ábra).

2. Vizsgálati módszerek

A szilárd állapotban előállított ligandumokat, fém prekursorokat és az új komplexeket NMR, IR, elemanalízis, ESI-MS valamint egykristály röntgendiffrakciós módszerekkel jellemeztük. Az oldategyensúlyi vizsgálatok során pH-potenciometriát, UV-VIS és NMR spektroszkópiát valamint tömegspektrometriát alkalmaztunk.



1. ábra. A vizsgált aromás (A) és a teljesen protonált kelátképző ligandumok (B) szerkezeti képletei.

3. Eredmények és értelmezésük

A Debreceni Egyetem Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportban a most záruló pályázat keretében indultak félszendvics szerkezetű, fémorganikus platinafémionok és hidroxámsavak valamint más (O,O) koordinációra képes kis biomolekulák közötti kölcsönhatások feltérképezésére irányuló vizsgálatok. Az oldategyensúlyi vizsgálatokat a csoportban felhalmozott ismeretekre, tapasztalatokra és a csoportbeli valamint intézeti mérőműszer parkra (pH-potenciometria, UV-VIS, NMR, ESI-MS), míg a szintézist arra az inert atmoszférás infrastruktúrára alapoztuk, amely az utóbbi években a témavezető irányításával került kialakításra.

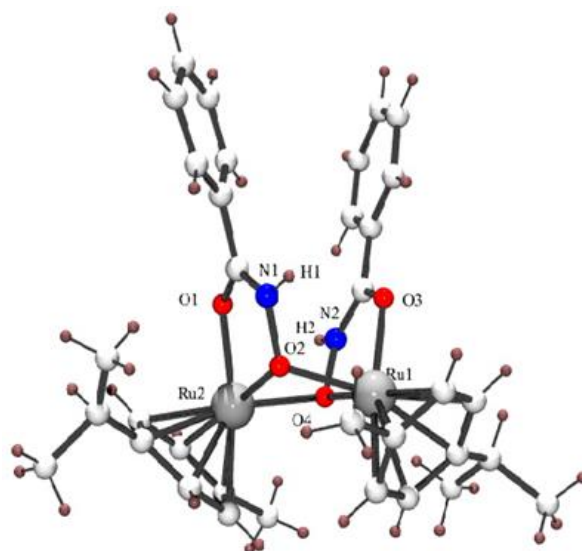
3.1. Új ruténium(II)-hidroxamát komplexek szintézise és vizsgálata

3.1.1. Kiindulási anyagok^[1]

A kutatási tervben foglaltaknak megfelelően elvégeztük néhány félszendvics típusú Ru(II) – illetve összehasonlítási célokkal – Os(II) prekursor szintézisét, valamint az előállításukhoz szükséges egyes ciklohexadién származékok szintézisének körülményeit is optimalizáltuk. Előállítottunk olyan modell hidroxámsavakat, amelyekben a funkciós csoport szén- és nitrogénatomjához kapcsolódó szubsztituenseket szisztematikusan változtattuk.

3.1.2. $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}]$ -hidroxamát komplexek előállítása^[1-3]

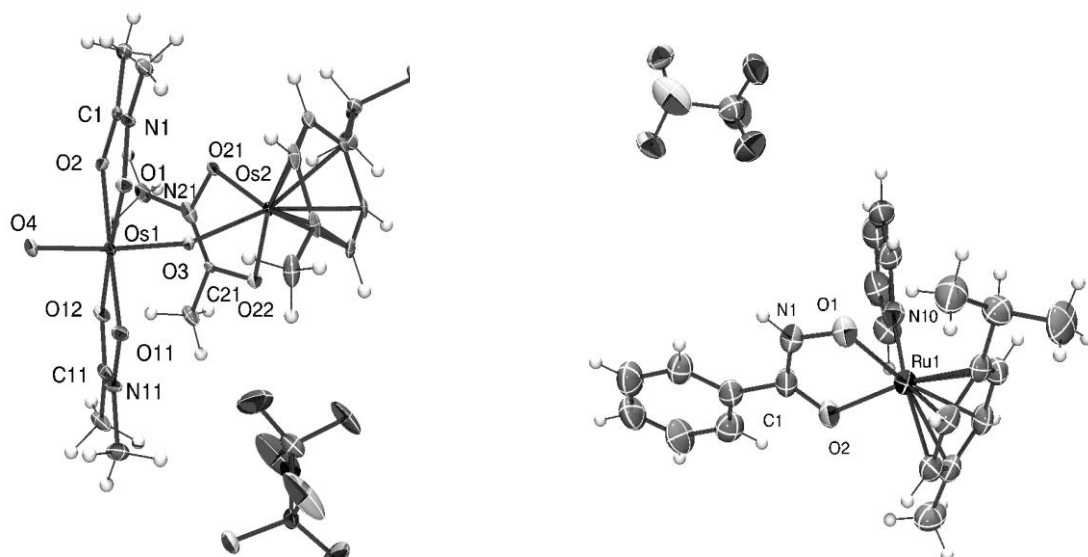
A prekursorok és hidroxámsavak reakciójával új, félszendvics Ru(II)-hidroxamátokat szintetizáltunk és ¹H-NMR, IR, elemanalízis valamint MS módszerekkel jellemeztük azokat. Noha az analitikai információk nem utaltak a képződő komplexek dimer szerkezetére, a benzohidroxámsavval (bhaH) és az N-metil-acetohidroxámsavval (meahaH) képződő vegyületek röntgenkristallográfiai vizsgálata is azt igazolta, hogy a komplexek kétmagvúak. A szerkezetek két félszendvics Ru(II) egységet tartalmaznak, amelyeket két hidroxamát oly módon kapcsol össze, hogy a karbonil oxigének egy-egy fémionhoz, míg a hidroxamát oxigének hidligandumként mindkét centrumhoz kapcsolódva kötik össze az egységeket (2. ábra). A pályázati céloknak megfelelően részletesen megvizsgáltuk oktaédes Ru-prekursorok (pl. $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$) valamint mono- és dihidroxámsavak reakciójával is fémvegyületek előállítását és vizsgálatát, de valamennyi esetben komplex reakcióelegy keletkezett és egységes, tiszta anyagot nem sikerült izolálnunk.



2. ábra. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\mu\text{-bha})]_2^{2+}$ komplex szerkezete.

3.1.3. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{M}(\text{hidroxamát})]^+$ típusú komplexek szerkezeti elemeinek hatása^[4-6]

A szilárd fázisú félszendvics $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{M}^{\text{II}}(\text{hidroxamát})]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) típusú komplexek összetételét és szerkezetét befolyásoló tényezők közül megvizsgáltuk a fémion változtatásának, a hidroxamát ligandum R_C és R_N szubsztituensei minőségének és méretének, továbbá a fémion harmadik koordinációs helyét elfoglalni képes egyéb monodentát ligandumoknak (kloridion, aromás N-donor) a szerepét. Az előállított és jellemzett vegyületekre kapott eredmények, illetve az egykristály röntgenszerkezetek alapján megállapítottuk, hogy (i) a Ru és Os között nincs számottevő eltérés $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{M}]^{2+}$ ionjaiknak szekunder hidroxamátokkal ($\text{R}_\text{N} \neq \text{H}$) való kölcsönhatása tekintetében, ugyanakkor (ii) a feltehetően könnyebben oxidálható $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]^{2+}$ és primer hidroxámsavak felhasználásával ezidáig nem sikerült egységes, tiszta szilárd anyag előállítása; (iii) az Os(II) oxidációs termékét is tartalmazó kétmagvú komplexet is sikerült jellemezni (3. a. ábra). (iv) A fémionokhoz ugyancsak kötődni képes monodentát ligandumokkal $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{M}(\text{O},\text{O})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, piridin) összetételű egymagvú komplexek képződnek (3. b. ábra), míg (v) nem koordinálódó ellenion esetén (pl. triflátion) dimer képződik, melyben két hidroxamátion két félszendvics fémiont hídligandumként köt össze.



3. ábra. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Os}(\text{meaha})](\mu\text{-O})\{\text{OsO}(\text{meaha})_2\}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (a) és a $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{bha})(\text{piridin})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (b) szerkezete.

3.2. Ruténium(II)-hidroxamát kölcsönhatások oldategyensúlyi viszonyai

A fenti potenciálisan rákellenes hatású komplexek szervezetbe kerülésükkor disszociálhatnak és kölcsönhatásba kerülhetnek más bioligandumokkal, így a félszendvics Ru(II) és monohidroxamátok közötti kölcsönhatás erősségének számszerű jellemzését is célul tűztük ki a kutatás keretében. Az oldatvizsgálatokhoz szükséges volt a ligandumok proton-disszociációs folyamatainak feltérképezése mellett a félszendvics típusú fémionok hidrolitikus folyamatainak a megismerése is. Az oktaéderes ruténium(III)ion hidrolitikus tulajdonságainak vizsgálatokor azonban az igen lassú egyensúlybeállítás nem tette lehetővé megbízható állandók meghatározását a rendszerbeli hidroxo komplexekre. Emiatt, továbbá az előzetes Ru(III)-hidroxamát próbamérések reprodukálhatatlan potenciometriás eredményei miatt, ebben az irányban nem folytattunk további vizsgálatokat.

3.2.1. A $[(\eta^6\text{-arén})\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) és az $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ionok hidrolízise^[7-11]

Mivel a fémion hidrolízisére vonatkozóan egyáltalán nem állt rendelkezésre információ az irodalomban, így munkánk során kombinált pH-metriás, NMR, UV-VIS és MS módszerekkel részletesen megvizsgáltuk a hidrolízist és meghatároztuk a képződő hidroxidokomplexek összetételét, stabilitási állandóit és a szerkezeti információk alapján javaslatot tettünk legvalószínűbb oldatszerkezetükre. Igazoltuk, hogy 0,20 M KNO_3

ionerősség mellett a $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kationból $[\{(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}\}_2(\mu^2\text{-OH})_3]^+$ hidroxidokomplex képződik. Kimutattuk, hogy 0,20 M KCl ionerősség jelenlétében savas körülmények között $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ és $[\{(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}\}_2(\mu^2\text{-Cl})_3]^+$ is jelen van a rendszerben, majd a pH emelésével kétmagvú vegyes hidroxido-klorido komplexek is képződnek $[\{(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}\}_2(\mu^2\text{-OH})(\mu^2\text{-Cl})_2]^+$ és $[\{(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}\}_2(\mu^2\text{-OH})_2(\mu^2\text{-Cl})]^+$ összetétellel. Kloridionok jelenlétében a fémion teljes hidrolízise, a $[\{(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}\}_2(\mu^2\text{-OH})_3]^+$ kialakulása csak nagyobb pH-n játszódik le.

Mivel az irodalomban számos egyéb nem ruténium félszendvics típusú komplex antitumor hatására vonatkozó eredmény is megjelent az utóbbi néhány évben, így a kutatási tervben vázoltakkal összhangban megvizsgáltuk az $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ és az $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ hidrolízisét 0,20 M KCl ionerősség jelenlétében. Eredményeink szerint savas körülmények között a megfelelő $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ és $[\text{M}_2(\mu^2\text{-Cl})_3]^+$ komplexek vannak jelen, majd a pH emelésével kétmagvú vegyes hidroxido-klorido komplexek is képződnek $[(\mu^2\text{-OH})\text{M}_2(\mu^2\text{-Cl})_2]^+$ és $[(\mu^2\text{-OH})_2\text{M}_2(\mu^2\text{-Cl})]^+$ összetétellel. A kloridionok jelenléte visszaszorítja a $[\text{M}_2(\mu^2\text{-OH})_3]^+$ képződését. Az analóg félszendvics típusú ruténiumhoz képest az irídium kationé csak kissé, míg az osmium(II) hidrolízisre való hajlama sokkal kifejezettebb.

A potenciálisan rákellenes hatású félszendvics $[(\eta^6\text{-arén})\text{M}(\text{XY})\text{Z}]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) komplexek aktiválódása a Z egyfogú ligandum vízre való cseréjével mehet végbe. Az így képződő vegyes akvakomplex pK_s értéke azért lényeges, mert ha fiziológiás pH-n a hidrolízis végbemegy, akkor inaktív részecske képződhet. Ennek a deprotonálódásnak a pH-tartományát az XY kelátképzőn kívül a hexahapto aromás ligandummal is szabályozni lehet. A kutatási tervvel összhangban így megvizsgáltuk eltérő elektronellátottságú aromás ligandumokat tartalmazó $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kationok hidrolitikus sajátosságait. Eredményeink szerint minél kifejezettebb a benzolgyűrűhöz kapcsolódó szénhidrogén csoport(ok) elektronküldő képessége, annál inkább tolódik a hidrolízis pH-tartománya a nagyobb pH-k felé.

3.2.2. Fémion-ligandum oldategyensúlyi vizsgálatok

3.2.2.1. Mono- di- és trihidroxámsavak komplexei^[2,12-13]

A fenti eredmények ismeretében meghatároztuk különböző mono-, di- és trihidroxámsavak és $[(\eta^6\text{-p-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ rendszereiben képződő részecskék sztöchiometriáját és stabilitási állandóit. A monohidroxamátokkal képződő 1:1 összetételű és nagy stabilitású részecske széles pH tartományban képes komplexben tartani a fémiont

(fiziológias pH is), majd a pH további emelkedésekor deprotonálódás történik a harmadik koordinációs helyen levő vízmolekulán. A trihidroxamát deszferrioxamin B-vel (DFB) emellett két és hárommagvú részecskék képződését is detektáltuk, míg a DFB modell dihidroxámsavakkal dinukleáris komplexek is képződtek. Ugyancsak megvizsgáltuk egy hiszton-deacetiláz inhibitor tulajdonságú hidroxámsav, a szuberoilanilid hidroxámsav fémionmegkötő képességét oldat- és szilárd fázisban.

3.2.2.2. Aminohidroxámsavak komplexei^[14]

A hidroxamátcsoporthoz mellett kelátképző helyzetben aminocsoportot is tartalmazó alanin- (AlaHA), β -alanin- és γ -aminovajsav hidroxamát származékainak fémionmegkötése azt mutatta, hogy az AlaHA esetén lassú reakcióban, $[\text{NH}_2, \text{N}]$ kötésmóddal nagy stabilitású komplexeket hoznak létre a félszendvics Ru(II)-vel. Az aminocsoport áthelyezésével a komplexképződési folyamatok felgyorsultak és csak a hidroxamát részen keresztüli koordináció volt kimutatható.

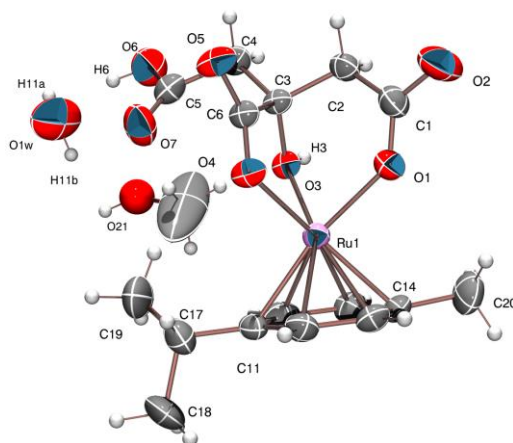
3.3. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kölcsönhatása (O,O) donor molekulákkal^[15]

A hidroxamátokhoz hasonlóan (O,O) koordinációra képes bioligandumok, valamint a modellül választott $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kation ($p\text{-cym} = 1\text{-izopropil-4-metil-benzol}$) közötti kölcsönhatást vizsgálva megállapítottuk, hogy a fémion koordinációs szférájából két vízmolekulát kiszorítva kötődő ligandumok változtatásával finomszabályozható a fémion harmadik koordinációs helyén maradó vízmolekula savassága azáltal, hogy (i) a képződő öttagú (O,O) kelátok stabilabbak, mint a hattagúak és egyidejűleg a vízmolekula deprotonálódása az előbbieken kedvezményezetlenebb, (ii) a kelát mentén kialakuló delokalizáció növeli a komplex stabilitását, (iii) a kis bázicitású ligandumok csak savas, míg a nagy bázicitású donoratomokat tartalmazók lúgos körülmények között is képesek a fémion hidrolízisének megakadályozására (ami inaktív rákellenes tulajdonságú részecskék képződését eredményezheti).

3.4. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kölcsönhatása szérumkomponens kismolekulákkal^[16-19]

A szervezetbe juttatott $[(\eta^6\text{-arén})\text{M}(\text{XY})\text{Z}]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) vegyületek szérumbeli kismolekulákkal való kölcsönhatásának modellezésére részletesen tanulmányoztuk a $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ kölcsönhatását citráttal, az aminosavak közül pedig az alaninnal, szerinnel és izoszerinnel.

Megállapítottuk, hogy a citrátion $[\text{MAH}]$, $[\text{MA}]^-$ és $[\text{MAH}_{-1}]^{2-}$ összetételű, nagy stabilitású komplexeket képez a fémionnal; utóbbi képes a fémion hidrolízisének teljes visszaszorítására. A hidroxilcsoportot nem tartalmazó trikarballilsavval, mint modellvegyülettel kapott eredmények a citrátion protonált OH csoportjának ($[\text{MA}]^-$) valamint a fémion jelenlétében annak deprotonálódásával kialakuló $[\text{COO}^-$, COO^- , O^-] kötémódú részecskében ($[\text{MAH}_{-1}]^{2-}$) az alkoholátcsoportnak a fémionmegkötésben való kulcsszerepét támasztják alá. Az előállított és szilárd fázisban jellemzett semleges $[\text{MAH}]$ komplex röntgenszerkezete is a $[\text{COO}^-$, COO^- , $\text{OH}]$ kötémódot igazolta (4. ábra).



4. ábra. A $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{citrH})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ szerkezete.

Amíg az aminosavak közül az alanin csak gyenge kölcsönhatásra képes a fémionnal, addig a $[\text{COO}^-$, NH_2 , $\text{OH}/\text{O}^-]$ koordinációra képes Ser és Ise $[\text{MA}]^+$ és $[\text{MAH}_{-1}]$ összetételű, nagy stabilitású komplexeket képez a fémionnal; utóbbi képes a fémion hidrolízisének a teljes visszaszorítására. A hidroxilcsoportot nem tartalmazó alaninnal kapott eredmények a Ser és főleg az Ise alkohol- ($[\text{MA}]^+$) illetve az alkoholátcsoportjának ($[\text{MAH}_{-1}]$) a fémionmegkötésben való kulcsszerepét támasztják alá.

3.5. Az OH/SH csere hatása a ligandumok $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -megkötőképességére^[17,20-21]

Az $-\text{OH}$ csoport $-\text{SH}$ -ra való cseréje megnövekedett biológiai aktivitást eredményez számos $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{S},\text{O})\text{Z}]$ komplexben. Ennek mélyebb feltérképezésére, hidroxikarbonsavak (almasav, borkósav) és kén analógjaik $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -megkötőképességét hasonlítottuk össze. Előzetes eredményeink szerint a háromfogú malát a citráttal analóg koordinációra képes, míg a négyfogú tartaráttal kétmagvú komplexek képződése is

kimutatható. A megfelelő kénvegyületekkel vízben kevésbé oldódó komplexek képződését tapasztaltuk. A szilárd formában jellemzett merkaptó komplexek közül – a röntgenszerkezeti információk alapján – a tiomalát egy olyan dimert hoz létre a $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -ionnal, melyben egy-egy tiolátcsoport hídként köti össze a félszendvics egységeket, míg a harmadik koordinációs helyekre egy-egy karboxilátcsoport köt.

3.6. A $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – piridin-2,5-dihidroxámát kölcsönhatások^[22]

Nemzetközi együttműködés keretében tanulmányoztuk a piridin-2,5-dihidroxámsav kölcsönhatását a $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ionnal és meghatároztuk a képződő komplexek összetételét, stabilitási szorzat értékeit és legvalószínűbb oldatszerkezetüket. Megállapítottuk, hogy a $(\text{N}_{\text{Py}},\text{N})$ kötésmódú $[\text{MAH}]^+$ mellett kétmagvú $(\text{N}_{\text{Py}},\text{N})(\text{O},\text{O})$ kötésmódú $[\text{M}_2\text{A}]^{2+}$ és egy hárommagvú $(\text{N}_{\text{Py}},\text{N})(\text{O},\text{O})(\text{O},\text{O})$ kötésmódú $[\text{M}_3\text{AH}_1]^{3+}$ is képződik a rendszerben.

4. Személyi feltételek, publikációk

A pályázatban tervezett kutatómunka megvalósításában három szenior kutató vett részt (a témavezető mellett Farkas Etelka egyetemi tanár és Bényei Attila tudományos főmunkatárs), és nagy részt vállalt a munkából Bíró Linda Ph.D. hallgató.

A lezáruló pályázat anyagi támogatásával végzett kutatások eredményeit 10 közleményben foglaltuk össze (összes impakt faktor: **27,454**). Az eredményekből hazai konferencián 9, nemzetközi konferencián ugyancsak 9 előadást tartottunk továbbá 12 posztert mutattunk be. A pályázati időszak alatt egy PhD értekezés (Bíró Linda: $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ fémorganikus kationok kölcsönhatása O-donor kismolekulákkal, Debreceni Egyetem, 2013) sikeres védésére is sor került. Emellett számos fiatal kapcsolódott be a kutatásba, tudományos diákköri, diploma- és szakdolgozati, illetve projektmunka keretében. A fenti területekhez kapcsolódóan a pályázat vezetőjének témavezetésével 6 tudományos diákköri dolgozat (összesen egy I., egy II. és egy III. helyezés a XXX. és a XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferenciákon), 3 diplomamunka és 9 szakdolgozat készült.

Hivatkozások

- [1] Bíró Linda, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, 2009
- [2] P. Buglyó, E. Farkas, *Dalton Trans.*, **2009**, 8063-8070
- [3] Buglyó P., *Magyar Kémikusok Lapja*, **2011**, 66, 37-39
- [4] Godó Attila, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, 2010
- [5] Balázs Norbert, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, 2010

- [6] A. J. Godó, A. C. Bényei, B. Duff, D. A. Egan, P. Buglyó, *RSC Advances*, **2012**, 2, 1486–1495
- [7] Bihari Zsolt, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2011
- [8] Nagy Renáta, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2011
- [9] L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 285-291
- [10] Mikó Diána, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2013
- [11] L. Bíró, A. J. Godó, Zs. Bihari, E. Garribba, P. Buglyó, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3090-3100
- [12] Kovács Tamara, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2010
- [13] D. M. Griffith, B. Szöcs, T. Keogh, K. Y. Suponitsky, E. Farkas, P. Buglyó, C. J. Marmion, *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, 105, 763-769
- [14] Parajdi-Losonczy Péter László, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2012
- [15] L. Bíró, E. Farkas, P. Buglyó, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10272-10278
- [16] Balogh Edina, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2010
- [17] Hüse Dániel, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2012
- [18] L. Bíró, D. Hüse, A. C. Bényei, P. Buglyó, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 116, 116-125
- [19] L. Bíró, E. Balogh, P. Buglyó, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 734, 61-68
- [20] Szőnyi Sándor, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2013
- [21] Rohács László, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2013
- [22] D. M. Griffith, L. Bíró, J. A. Platts, H. Müller-Bunz, E. Farkas, P. Buglyó, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, 291-300