



**Lipidkeverékek hidrogénezése vizes közegben
palládium(II)-alizarinvörös és ruténium(II)-karbén
komplex katalizátorokkal**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Csabai Péter

**Hydrogenation of lipid mixtures catalysed by
palladium(II)-alizarin red and ruthenium(II)-carbene
complexes in aqueous solutions**

PhD thesis

Péter Csabai

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2004

Bevezetés

A lipidek fontos szerepet játszanak a sejteket körülhatároló biológiai membránok felépítésében. A membránbeli telítetlen lipidek katalitikus hidrogénezésével döntően befolyásolhatók a sejt bizonyos tulajdonságai (hő- és fagyűrő képesség, transzport-folyamatok), melyek összefüggésbe hozhatók a membrán fluiditásával. Minél több telített lipidet tartalmaz a membrán, annál szorosabb illeszkedés valósul meg a molekulák között, így a membránszerkezet annál kompaktabb, merevebb.

Kutatómunkám legfőbb célja az volt, hogy olyan új vízzoldható katalizátorokat állítsak elő, melyek az élő sejtek számára is elviselhető enyhe körülmények között alkalmazhatóak lipidek hidrogénezésére. Élő rendszerek esetében kizárólag olyan katalizátorok jöhetnek szóba, melyek alacsony hőmérsékleten is kellő konverziót biztosítanak. A katalizátor vízzoldhatósága rendkívül fontos, a legtöbb más oldószer ugyanis a sejt pusztulásához vezet. Fontos továbbá, hogy a katalizátor szelektíven működjön, vagyis csak a zsírsavrészek $C=C$ kötéseit redukálja, a $C=O$ és egyéb telítetlen csoportok hidrogénezésében viszont inaktív legyen.

Választásom a napjainkban rohamosan fejlődő karbén-kémia tanulmányozását követően a Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexekre esett. Ezen vegyületekben a központi fémion és a ligandum karbén szénatomja közti fém-szén kötés jóval stabilisabb, mint a foszfin analógok fém-foszfor kötése. Így a karbén-komplexek általában vízre és oxigénre kevésbé érzékenyek mint a megfelelő foszfin vegyületek.

A sejtmembránokat számos eltérő típusú lipid építi fel. Az egyes lipid típusokba sorolható egyedi lipidek a zsírsavrészek hosszában és telítetlen kötéseinek számában különböznek egymástól. Az egyedi lipidek egymás mellett történő kimutatása, valamint az egyedi lipidek hidrogénezéssel szembeni reaktivitásának nyomon követése egyszerű, ám mégis megbízható analitikai módszer kidolgozását tette szükségessé. Az eddig használt analitikai eljárások nem adnak lehetőséget az egyedi lipidfeleségek lipidkeverékekben mutatott reaktivitásának tanulmányozására, az esetleges reaktivitás-különbségek felderítésére.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

Kis nyomáson (1 bar) a lipid hidrogénezési reakciókat Schlenk-edényben hajtottam végre, nagyobb nyomásokon (2-10 bar) nyomásálló üveg reaktort használtam. A lipidkeverékek egyedi lipidjeire vonatkozó konverziókat BRUKER-Biflex III MALDI-TOF tömegspektrométerrel határoztam meg 2,5-dihidroxi-benzoészav (DHB) mátrix alkalmazásával. Sokkomponensű lipidkeverékek (szójalecitin) esetében a hidrogénezés összkonverzióját HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográffal állapítottam meg. Gázkromatografiásan csak a lipideket felépítő zsírsavak aránya adható meg, az egyedi lipidek reaktivására vonatkozó információ nem nyerhető.

Ketonok, aldehidek és olefinek hidrogénezését, az allil-alkohol redox izomerizációját, valamint a 2-propanol és az acetofenon között lejátszódó hidrogén átviteli reakciót $^1\text{H-NMR}$ technikával követtem, BRUKER DRX 360 típusú NMR készülék használatával.

Az újonnan előállított Ru(II)-NHC-karbén komplexek szerkezetazonosítása ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR mérési technikák (BRUKER DRX 360), illetve BRUKER BIOTOF II ESI-TOF tömegspektrométer alkalmazásával történt. Az infravörös spektrumokat PE Paragon FT 1000 készüléken, KBr pasztillában vettem fel. A Ru(II)-karbén-foszfin komplexek kialakulását UV-látható spektrofotometriával követtem, Hitachi U2000 típusú készülékkel. A pH-potenciometrikus titrálásokat Metrohm 6.0234.100 kombinált üvegelektroddal felszerelt Metrohm 702 S14 automata titráló rendszerrel végeztem. A $[\text{RuCl}_2\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]$ (L: 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: *p*-cimol) komplex röntgen szerkezet-azonosítása Enraf Nonius MACH3 diffraktométerrel történt.

Rövidítések magyarázata

BMIMCl: 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid

DGDG: digalaktoszil-diacil-glicerol

DHB: 2,5-dihidroxi-benzoészav

DOPC: dioleil-foszfátidil-kolin

DOPE: dioleil-foszfátidil-etanolamin

ESI: elektron spray ionizáció

MALDI: mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció

MGDG: monogalaktoszil-diacil-glicerol

NHC-karbén: N-heterociklusos karbén

Pd(QS)₂: palládium(II)-alizarinvörös

PG: foszfátidil-glicerol

PTA: 1,3,5-triaza-7-foszfátadamantán

SL: szulfolipid

TOF: (Turnover Frequency):

óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum) (katalizátor x idő)⁻¹, mol/mol h

***m*TPPMS**: difenil-(3-szulfófenil)-foszfin

$[\text{RuCl}_2\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]$ ⇒

L: 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén

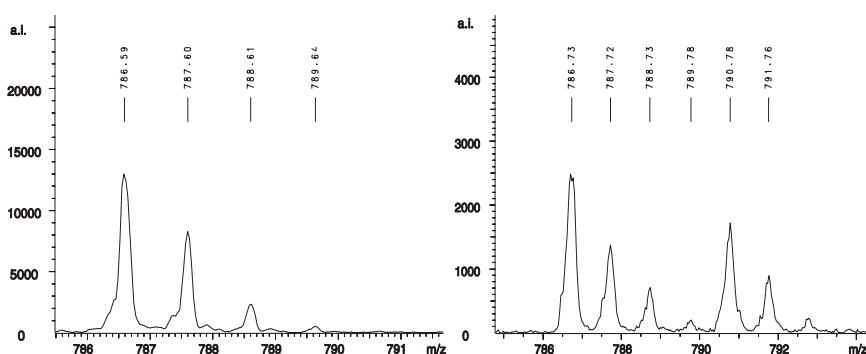
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: *p*-cimol (4-izopropil-toluol)

Új tudományos eredmények

Az elért új tudományos eredmények a következő *kilenc pontban foglalhatók össze*:

I. Gyors és megbízható módszert dolgoztam ki lipidek, illetve lipidkeverékek egyedi komponenseinek egymás melletti kimutatására és hidrogénezéssel szembeni reaktivitásának nyomon követésére.

A MALDI-TOF-MS technika alkalmazhatónak bizonyult a két telítetlen kötést tartalmazó DOPC (dioleil-foszfatidil-kolin) reaktivitásának meghatározására hidrogénezési reakciókban (*1. ábra*).



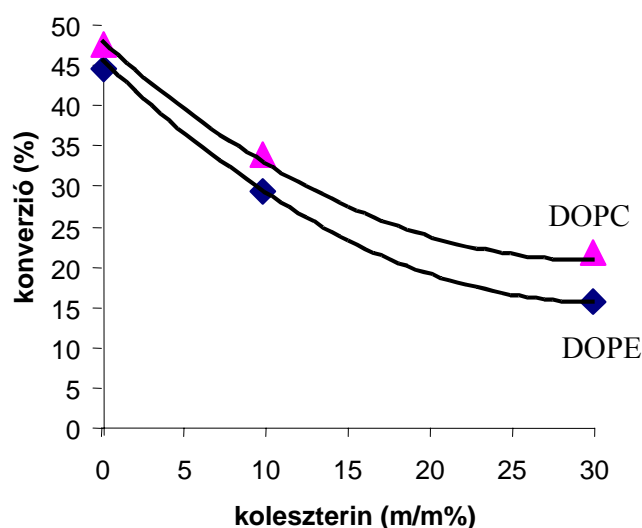
1. ábra DOPC hidrogénezés előtti és utáni MALDI-TOF-MS spektrumai
[Pd(QS)₂]=12,1 μM, [DOPC]=127 μM, T=30°C, p(H₂)=106 kPa, t=2 perc

A palládium(II)-alizarinvörös (Pd(QS)₂) által katalizált reakció során a félig telített termék (788 Da) csekély mennyiségben képződött a teljesen telített lipidhez (790 Da) képest.

Különböző arányú DOPE/DOPC lipidkeverékek, illetve a *Synechocystis PCC 6803* cianobaktérium tilakoid membránjából izolált lipidkeverékek egyedi lipidjeinek egymás mellett történő kimutatása nehézségekbe ütközik, mivel egyes lipidek (pl. DOPC) jelenléte megakadályozza a többi lipid kimutatását. Felismertem, hogy amennyiben DHB mátrix alkalmazása mellett a lipidek oldataihoz NaCl telített etanolos oldatát adjuk, akkor a spektrumban megjelenő [M+Na]⁺ jelek intenzitása összemérhető. Ezen az alapon kvantitatív eljárást dolgoztam ki egyedi lipidek reaktivitásának keverékekben történő meghatározására.

II. Megállapítottam, hogy különböző arányú DOPE-DOPC keverékek Pd(QS)₂-vel történő hidrogénezésekor a komponensek közel azonos konverziót szenvednek, míg *Synechocystis* PCC 6803 tilakoid lipidkeverék esetében reaktivitás-különbséget mutattam ki az egyes lipidfélések között.

Függetlenül attól, hogy a hidrogénezés során milyen volt a komponensek keverékbeli aránya, a DOPE (dioleil-foszfátidil-etanolamin) és DOPC (dioleil-foszfátidil-kolin) reaktivitása jelentősen nem különbözött. Koleszterin hozzáadásakor – a vezikulaszervezet merevebbé válása miatt – mindkét lipid esetében kisebb konverziókat kaptam. A DOPE és a DOPC reaktivitása közel azonos mértékben csökkent (2. ábra).

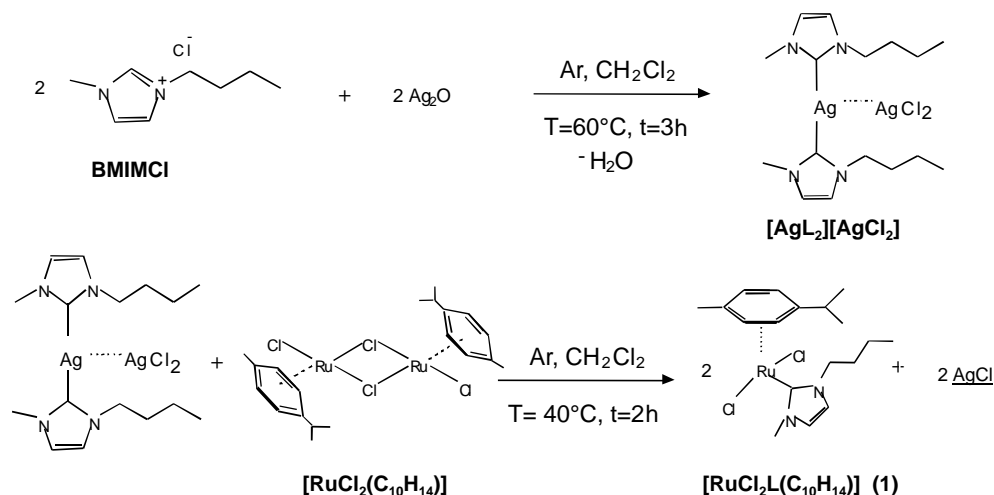


2. ábra DOPE-DOPC 1:1 arányú keverékének hidrogénezése koleszterin jelenlétében
 [Pd(QS)₂] = 12,1 μM, [lipid] ([DOPE]+[DOPC]) = 127 μM, T = 30°C, p(H₂) = 109 kPa, t = 5 perc

A *Synechocystis* PCC 6803 tilakoid membránjából izolált négy lipidféléseget tartalmazó keverék hidrogénezésekor az MGDG és a DGDG esetében rendre 23,0, illetve 24,4 %-os konverziót tapasztaltam, míg az SL 12,0, a PG 11,4 %-a alakult át.

III. Új ruténium(II)-N-heterociklusos karbén vegyületet {[RuCl₂L(C₁₀H₁₄)] (L: 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén, C₁₀H₁₄: p-cimol) (**1**)} állítottam elő. Azonosítottam az **1** vizes oldatában kialakuló komplexeket.

1-Butil-3-metil-imidazólium klorid (BMIMCl) és $[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]_2$, kétlépéses ezüst metatézises reakciójában (3. ábra) a vízoldható, stabilis **1** komplex keletkezik.



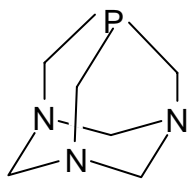
3. ábra $[\text{RuCl}_2\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]$ előállítása ezüst-metatézises módszerrel

A reakcióban a karbén-átvivő részecske szerepét az instabilis $[\text{AgL}_2][\text{AgCl}_2]$ tölti be.

1 vízben történő oldásakor a ^{13}C -NMR spektrum karbén-szénatom tartományában két szinglet jelet detektáltam, melyek a $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]^+$ (**2a** ; 169,8 ppm) és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]^{2+}$ (**2b** ; 169,5 ppm) komplex kationokhoz rendelhetők. 0,1 M KCl oldatban **2b** nincs jelen, az uralkodó részecsketípus **2a**. Töményebb KCl oldatokban (0,1-0,5 M) **2a** mellett a disszociálatlan **1** is kimutatható ESI-TOF-MS technikával.

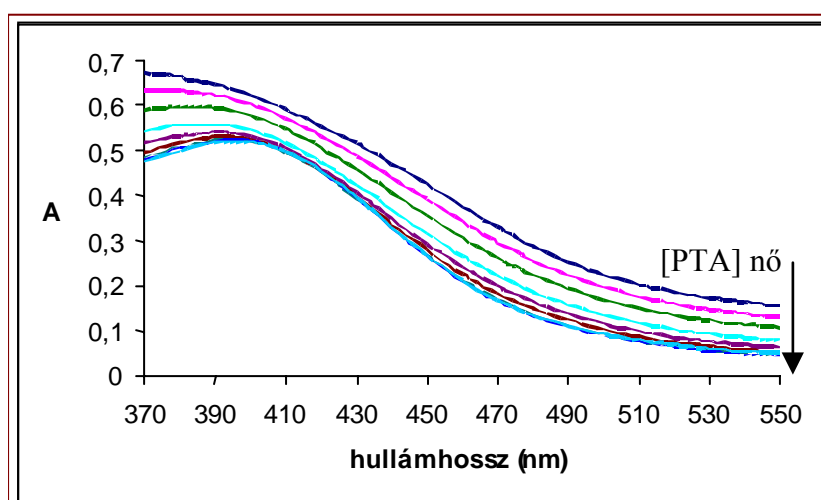
*IV. **1** vizes oldatában in situ állítottam elő új karbén-foszfín vegyes ligandumú komplexeket. A komplexképződési reakciókat spektrofotometriásan követtem.*

1 vizes oldatához egy ekvivalens mennyiségű PTA-t (4.a. ábra) adva $[\text{RuCl}(\text{PTA})\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]^+$ (**4a**) és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTA})\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]^{2+}$ (**4b**) képződését figyeltem meg. A komplexeket ^{31}P -NMR mérésekkel azonosítottam (-35,5 ppm ; **4a**, -36,1 ppm ; **4b**). 0,1 M KCl oldatban **4a** a domináns részecske.



4.a. ábra 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán (PTA) szerkezete

A színváltozással járó reakciót (a sárgás barna oldat sárga lett) spektrofotometriásan követtem. A PTA-t részletekben adagoltam, s az egyes részletek hozzáadása után 370-550 nm hullámhossz tartományban rögzítettem az oldat spektrumait (4.b. ábra).

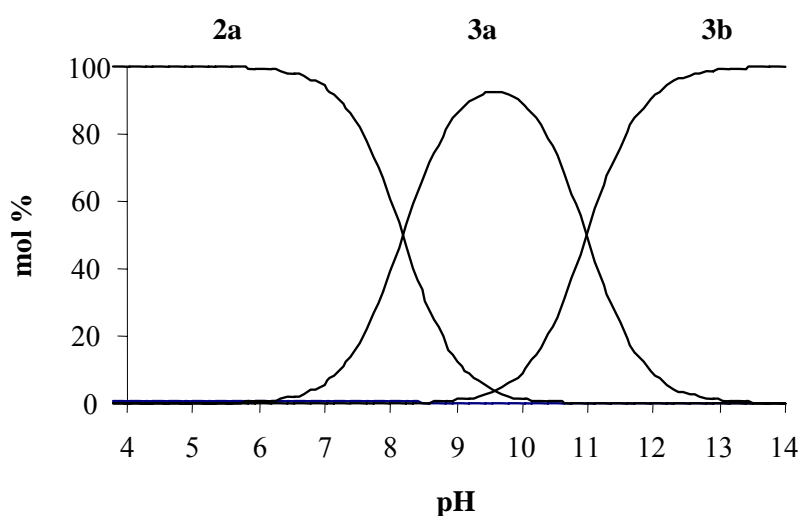


4.b. ábra Ru(II)-kARBÉN-PTA komplexek képződésének követése spektrofotometriásan
 $[Ru] = 0,98 \text{ mM}$, $[PTA\text{-törzsoldat}] = 16,25 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$

PTA hozzáadásakor az abszorbancia a vizsgált tartomány minden pontjában csökkent, egészen addig, míg a ruténium/foszfín arány el nem érte az 1-et. Ezután spektrális változás már nem következett be. A ligandumcsere reakcióban tehát molekulánként egy PTA épül be, a keletkező komplexek vizes oldatban stabilisak. Ez lehetőséget ad arra, hogy a katalitikus folyamatokban *in situ* előállított katalizátort használjunk.

V. Az **1** komplex sav-bázis sajátosságait pH-potenciometrikus titrálással vizsgáltam. A kapott adatok alapján meghatároztam az oldatban képződő részecskék eloszlását a pH függvényében.

Az **1** komplex pH-potenciometrikus titrálását 0,1 M KCl oldatban végeztem el, ahol az uralkodó részecsketípus **2a**. A ^{13}C -NMR mérések tanulsága szerint a Ru-C kötés a vizsgált pH tartományban (2-12) stabilis, polimerképződést, vagy kolloidális csapadék kiválást a titrálás során nem tapasztaltam.. Az 5. ábrán a titrálási adatok alapján számított részecske-eloszlási görbe látható.

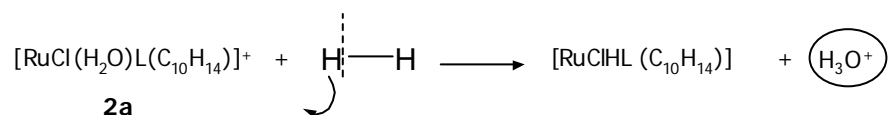


5. ábra Részecske-eloszlás a pH függvényében

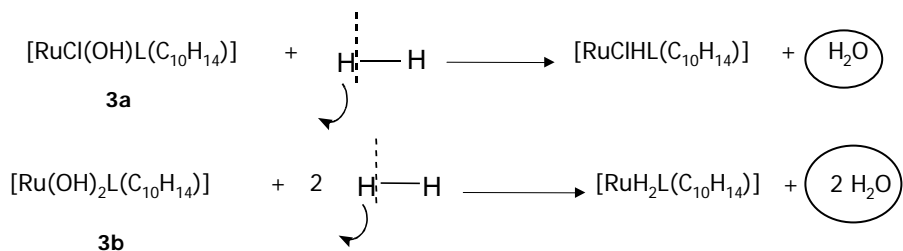
$[\text{KOH}] = 0,1950 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_{\text{össz}} = 0,1 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 3,67 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

pH 6-ig **2a** van jelen az oldatban. A lúg koncentrációjának növekedésével, pH 7 fölött megjelenik a $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ cserével, vagy a koordinált víz deprotonálódásával kialakuló $[\text{RuCl}(\text{OH})\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]$ (**3a**) komplex. pH 9 és pH 10 között ez a részecske található meg túlnyomórészt az oldatban. A pH további növelésével azonban ennek a koncentrációja is csökken, a klorid ligandum fokozatosan OH^- -ra cserélődik, és pH 12-n gyakorlatilag már csak a dihidroxo-komplex ($[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]$ (**3b**)) mutatható ki.

A pH-sztatikus titrálások alapján megállapítottam, hogy a hidrogén molekula heterolitikus kötés-hasadást szenved a komplexekkel való reakcióban, melyet semleges közegben (pH 7,5; az uralkodó részecsketípus **2a**) proton termelődés kísér:



Lúgos közegben (pH 10,8; **3a** és **3b** fordul elő az oldatban) nem figyelhető meg bruttó proton termelődés:



Munkám során elsőként tanulmányoztam átmenetifém – N-heterociklusos karbén komplexek sav-bázis sajátságait pH-potenciometrikus titrálással.

VI. Az előállított Ru(II)-NHC-karbén komplexeket sikerrel alkalmaztam ketonok, aldehidek és olefinok hidrogénezésére enyhe reakciókörülmények között.

A különböző telítetlen szubsztrátumok **1** és **4** (**1**+PTA: **4a** + **4b**) komplexekkel katalizált hidrogénezésének konverzióit és óránkénti katalitikus ciklusszámait (TOF) az *1. táblázatban* tüntettem fel.

1. táblázat Különbőféle szubsztrátumok hidrogénezése **1** és **4** katalizátorokkal

$p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 4,73 \text{ mM}$, $[\text{szubsztrátum}] = 667 \text{ mM}$, $t = 1 \text{ óra}$, $\text{pH} = 6,9$

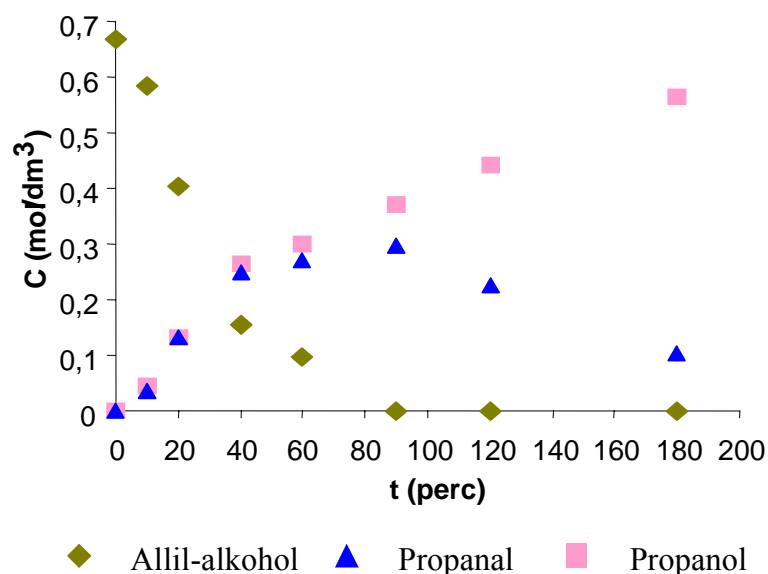
Szubsztrátum	Katalizátor			
	[RuCl ₂ L(C ₁₀ H ₁₄)] (1)		1 +PTA (4)	
	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
Aceton	33,6	47	98,2	139
Acetofenon	28,4	40	46,1	65
Allil-alkohol	85,6	121	95,6	135
Benzilidén-aceton	18,7	26	42,3	60
Fahéjaldehid	27,3	39	42,0	59
Propanal	78,3	110	86,2	122
4-sztirol-szulfonsav Na-só	3,5	5	27,4	39

80°C hőmérsékleten és 10 bar nyomáson minden kísérletben **4** bizonyult aktívabbnak. **4** szelektíven hidrogénezte benzilidén-aceton C=C kötését (konverzió: 42,3 %; szelektivitás: 91,9 %). **1** katalizátorral a konverzió mindössze 18,7 %-os, a szelektivitás 61,7 %-os volt. Megjegyzendő, hogy az **1**-el analóg szerkezetű foszfin-komplexek {[RuCl₂(PR₃)(C₁₀H₁₄)] (PR₃ = PTA, mTPPMS)} ketonok hidrogénezésében inaktívak.

VII. Elsőként alkalmaztam vízoldható átmenetifém – NHC-karbén komplexeket redox izomerizáció katalízisében. Részletesen vizsgáltam az allil-alkohol redox izomerizációs reakcióját, meghatároztam a reaktánsok időbeli koncentráció változását, tanulmányoztam a folyamat hőmérséklet függését.

Allil-alkohol hidrogénezésekor a termékelegyben két új komponenst, a hidrogénezés során kialakuló *propanolt* és a redox izomerizációval képződő *propanalt* mutattam ki. A propanal keletkezését kizárólag hidrogén jelenlétében tapasztaltam, így feltételezhető, hogy az izomerizáció valamilyen hidrid részecskéhez kötött.

Megfigyeltem, hogy a hidrogénezési reakció során kb. 90 %-os konverzióig a két termék közel 1:1 arányban keletkezik. Mindaddig, amíg nagyobb mennyiségű allil-alkohol van jelen a rendszerben, a propanal képződése gyorsabb, mint a redukciója. Az allil-alkohol elfogyását követően viszont már csak a propanal hidrogéneződése valósulhat meg.



7. ábra Allil-alkohol hidrogénezése és redox izomerizációja – reaktánsok koncentrációjának időbeli változása
 $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $[\mathbf{1}] = 4,73 \text{ mM}$, $[\text{allil-alkohol}] = 667 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6,9$

A reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatakor azt tapasztaltam, hogy az allil-alkohol **1** jelenlétében 40°C-on sem hidrogénnel való reakcióban, sem izomerizációs reakcióban nem vesz részt, míg 80°C-on csaknem a teljes mennyisége elreagál 1 óra alatt.

VIII. Az új Ru(II)-karbén komplexek katalizálják a 2-propanol és az acetofenon között lejátszódó hidrogén átviteli reakciót. Kísérleteim során tanulmányoztam a reakciókörülmények és az alkalmazott bázis hatását.

A 2-propanol és acetofenon között végrehajtott hidrogén átviteli reakcióban (katalizátor: **4**) KOH bázis jelenlétében nagyobb konverziót kaptam, mint K₂CO₃ esetében (2. táblázat). A KOH jelenlétében mutatott nagyobb reaktivitás minden bizonnyal a báziserősségre vezethető vissza, hiszen a folyamatban a bázis a hidrogén-donor (2-propanol) deprotonálásában játszik fontos szerepet.

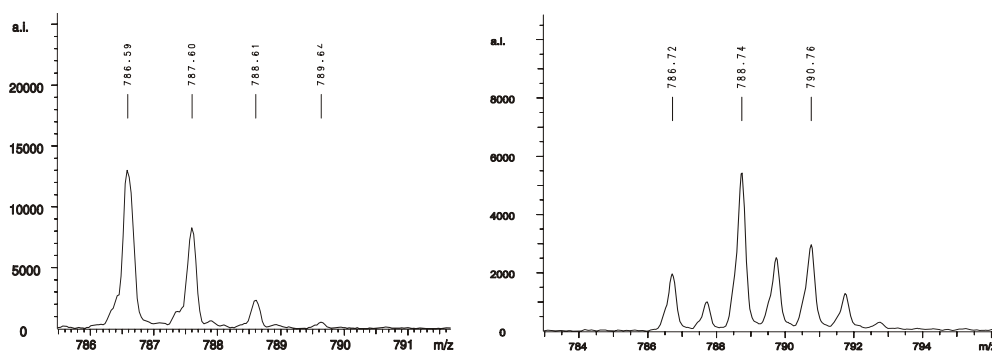
2. táblázat 2-Propanol és acetofenon közötti hidrogén átviteli reakció K₂CO₃ és KOH bázisokkal **4** katalizátor jelenlétében; t = 2,5 óra, [**4**] = 25,74 mM, [acetofenon] = 1,00 M, [bázis] = 475,54 mM, V_{reakcióelegy} = 1,12 ml, hozzáadott víz: 0,1 ml

Bázis	Hozzáadott víz	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
K ₂ CO ₃	-	67,97	9,44
K ₂ CO ₃	+	8,11	1,13
KOH	-	96,33	13,38
KOH	+	0,21	0,03

Vizet adva a reakcióelegyekhez a hidrogén átviteli reakciók konverziói visszaestek, KOH esetében gyakorlatilag nem történt átalakulás

*IX. A Ru(II)-karbén komplexek enyhe körülmények között vizes közegben katalizálták DOPC, szójalecitin, és Synechocystis lipidkeverék hidrogénezését. Megállapítottam, hogy alacsony hőmérsékleten (37°C) **1** aktívabb, míg magasabb hőmérsékleteken (50-80°C) **4** használata vezet nagyobb konverziókhoz.*

DOPC hidrogénezésekor a termékelegy összetétele eltért a Pd(QS)₂ esetében tapasztalttól (lásd *I. pont*). A hidrogénezett elegyben a félig telített lipid volt jelen a legnagyobb mennyiségben (*9. ábra*).



9. ábra DOPC hidrogénezés előtti és utáni MALDI-TOF-MS spektrumai
 [1]=1,88mM, [DOPC]=1,27mM, T=37°C, p(H₂)=10 bar, t=3 óra

Reaktivitás különbséget mutattam ki az egyes lipidfélések között *Synechocystis* lipidkeverék hidrogénezésekor Ru(II)-karbén komplexek alkalmazása során. A reaktivitás különbségek **1** használatakor voltak a leghangsúlyosabbak. Az MGDG 23,3, a DGDG 18,1 %-os konverziót szenvedett, míg az SL mindössze 3,1 %-a alakult át, a PG esetében pedig nem történt kimutatható változás.

Szójalecitin hidrogénezésekor 37°C-on **1** jelenlétében 11,6 %-os, **4** jelenlétében 2,1 %-os konverziót detektáltam. 80°C-on az **1** katalizátorral 17,5 %-os, a **4** katalizátorral 99,8 %-os konverziót értem el.

Összefoglalásként megállapítható, hogy az előállított vízoldható Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek enyhe körülmények között katalizálják olefinek és oxo-vegyületek hidrogénezését, redox izomerizációját, illetve hidrogén átviteli reakcióját, valamint alkalmasak lipidek vizes diszperzióinak hidrogénezésére. A lipidek hidrogénezése MALDI-TOF-MS technikával kvantitatíven követhető.

Publikációs lista

A témához kapcsolódó közlemények:

1. **P. Csabai, F. Joó:** Reactivity of the individual lipid classes in homogeneous catalytic hydrogenation of model and biomembranes detected by MALDI-TOF mass spectrometry, *Catalysis Communications* **2003**, 4, 275-280
2. **P. Csabai, F. Joó:** Synthesis and catalytic properties of new water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes, *Organometallics* **2004**, 23, 5640-5643

Konferenciák:

1. **Csabai P., Joó F.:** Biológiai membránok módosításának vizsgálata MALDI-TOF-MS technikával, *XXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2001. október 29-31.*
2. **P. Csabai, F. Joó:** Hydrogenation of aqueous lipid dispersions followed by MALDI-TOF mass spectrometry, *28th International Conference on Solution Chemistry, Debrecen, August 23-28, 2003*
3. **Csabai P., Joó F.:** Lipidkeverékek hidrogénezése hagyományos és fém – karbén komplex katalizátorokkal, *IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2003. november 14-16.*
4. **Csabai P., Joó F.:** Vízoldható ruténium-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása és katalitikus tulajdonságaik vizsgálata, *XXXIX. Komplexkémiai Kollokvium, 2004. május 26-28, Agárd-Gárdony*
5. **P. Csabai, F. Joó:** Synthesis and catalytic properties of new water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes, *14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Munich, July 5-9, 2004*
6. **P. Csabai, M. Fekete, F. Joó:** Synthesis and catalytic properties of new water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes, *Green Solvents For Synthesis, Bruchsal, Germany, October 3-6, 2004*
7. **P. Csabai, M. Fekete, G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó:** Synthesis and catalytic properties of new water-soluble organometallic Ru(II)-complexes, *COST D30 Workshop, Tarragona, Spain, November 19-20, 2004.*