

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**ÚJ, VÍZOLDHATÓ FOSZFÁNOKHOZ VEZETŐ
SZINTÉZISUTAK**

Gulyás Henrik

Témavezető
Dr. Bakos József
egyetemi tanár

Veszprémi Egyetem
Szerves Kémia Tanszék

Veszprém

I. BEVEZETÉS

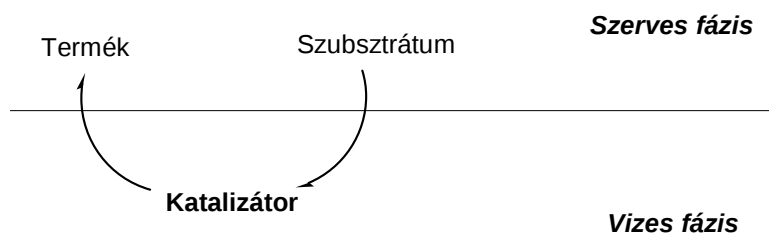
A XX. század végére a környezetszennyezés az emberiség egyik legsúlyosabb problémájává vált.

Néhány vegyipari ágazat fajlagos hulladék kibocsátása rendkívül nagy. Érdekes, hogy éppen a hagyományosan tisztának tartott finomkémiai ágazatok a legnagyobb hulladék kibocsátók. A gyógyszeriparban például 1 gramm tiszta termék előállítása során átlagosan 1000 g hulladék keletkezik ($E \approx 1000$). Ugyanakkor az olajipar, melynek – részben a számos rosszemlékű tankhajó baleset miatt – rendszerint nagyon kedvezőtlen a megítélése, tiszta ágazatnak számít: E faktora nullához közeli érték.

Nagymennyiségű hulladék kibocsátása egyben azt is jelenti, hogy fogyó nyersanyagkészleteinket nem optimálisan használjuk fel.

A „szennyező ágazatokban” keletkező hulladék feldolgozása, ártalmatlanítása, elhelyezése, csak „tüneti kezelésnek” tekinthető. Tényleges megoldást fenntartható, „zöld” kémiai technológiák bevezetése eredményezhet.

A vizes és vizes-szerves kétfázisú homogénkatalitikus reakciók potenciális lehetőséget jelentenek ilyen technológiák kifejlesztésére. A víz környezetbarát oldószer. A katalizátor ligandumain keresztül könnyen vízzoldhatóvá tehető, és így a szerves, rendszerint többé-kevésbé hidrofób termékektől könnyen elválasztható.



Vizes-szerves kétfázisú katalízis

Ahogy a fémorganikus katalízisben általában, a vizes fázisú komplexkatalízisben is elsősorban tercier foszfánokat alkalmaznak módosító ligandumként. Azonban, míg a hagyományos rendszerekben a ligandum elsődleges szerepe a katalizátor alacsony oxidációfokú vegyértékállapotainak stabilizálása, valamint aktivitásának és szelektivitásának befolyásolása, addig a vizes fázisú katalitikus rendszerekben a katalizátor vízzoldhatóságát is biztosítani kell.

A szerves kémia „fegyvertára” számos lehetőséget kínál hidrofil ligandumok kialakítására. Dolgozatomban két szintetikus stratégiát mutatok be, melyek tapasztalataim szerint sikerrel alkalmazhatók vízdoldható tercier foszfánok előállítására. Néhány példán keresztül azt is igyekszem demonstrálni, hogy az előállított foszfánok komplexei több ipari szempontból is fontos kémiai reakciót katalizálnak, és a reakciót követően egyszerű fizikai műveletekkel elválaszthatók a termékektől.

II. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

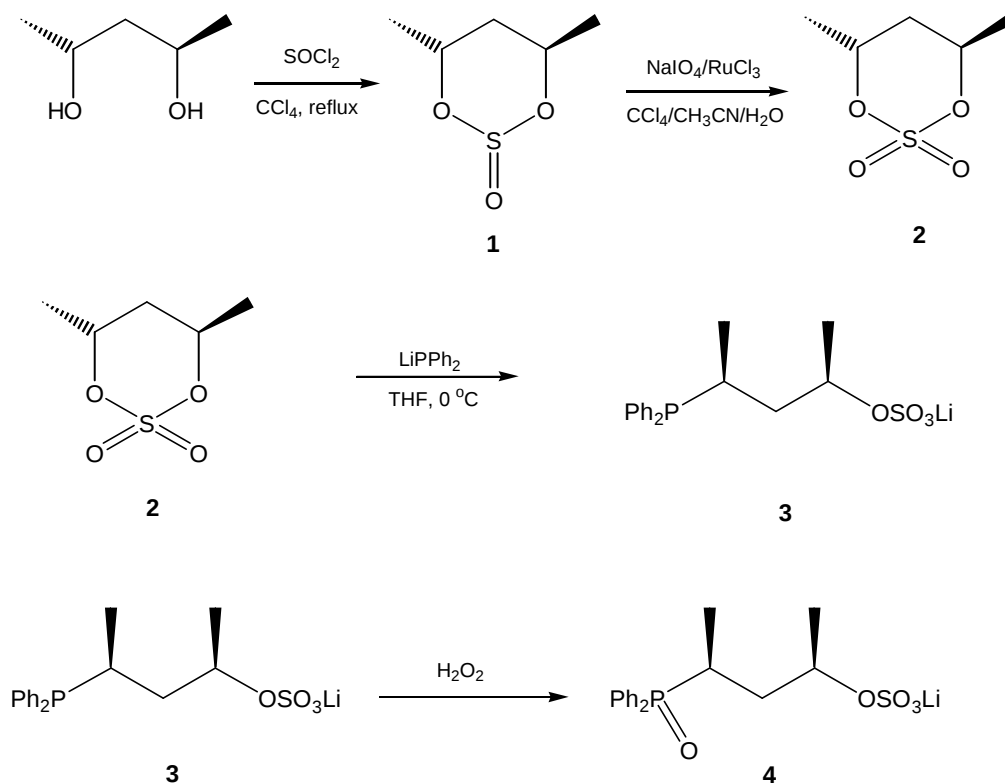
A közti- és céltermékeket tisztított argon atmoszférában, oxigénmentesített oldószereket alkalmazva (hagyományos Schlenk-technika) állítottam elő. Az előállított vegyületek azonosítása, jellemzése NMR-spektroszkópiás (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, protoncsatolt ^{13}C , NOESY, APT, HMQC és HMBC), tömegspektroszkópiás (FAB, ESI), röntgendiffrakciós, gázkromatográfiás és elemanalitikai módszerekkel történt. A katalitikus reakciókat a termékfázisok gázkromatográfiás vizsgálata alapján értékeltem.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

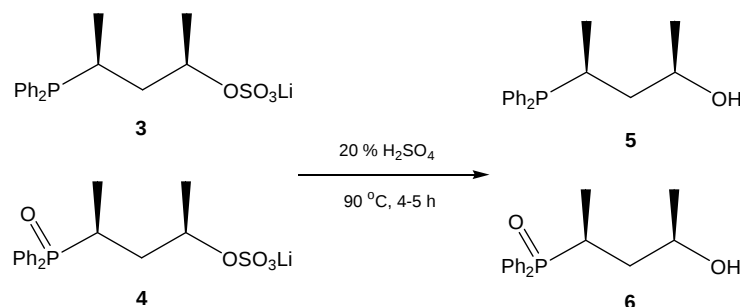
Kutatómunkám elsődleges célja olyan szintetikus megközelítések kidolgozása volt, melyek lehetővé teszik hidrofil foszfánok egyszerű előállítását.

1. Munkám első felében vízdoldható ligandumok egy új típusához vezető szintézisutat dolgoztam ki. Elsőként funkcionizáltam tercier foszfánokat ionos szulfátsoporttal, a vegyületek hidrofil jellegének növelése érdekében.

(a) (2*R*,4*R*)-2,4-pentándiol és tionil-klorid reakciójával előállítottam a királis kétértékű alkohol ciklikus szulfitját (**1**). A ciklikus szulfit ruténiumkatalizált oxidációjával – Sharpless módszerét alkalmazva – jutottam a megfelelő ciklikus szulfáthoz (**2**). E gyűrűs észtereket izoláltam, és spektroszkópiai módszerekkel (GC, NMR, IR, röntgendiffrakció) azonosítottam. A szulfátot a szulfit izolálása nélkül, annak *in situ* oxidációjával is előállítottam. A ciklikus szulfát és LiPPh_2 reakciójával új királis vízdoldható foszfánt (**3**) állítottam elő. Valószínűsítettem a gyűrűnyitó reakció mechanizmusát, és javaslatot tettem az új hidrofil ligandum kiralitáscentrumainak konfigurációjára. Megállapítottam, hogy a foszfán jellemző tulajdonságai az amfifil jelleg, a higroszkópos jelleg, és az oxigénérzékenység. Előállítottam és jellemeztem a foszfán oxidját (**4**).

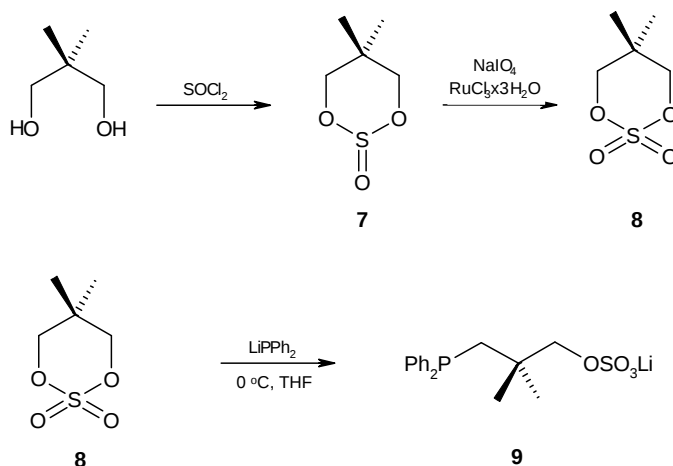


Vizsgáltam az ionos szulfátcsoport stabilitását. Megállapítottam, hogy szobahőmérsékleten **3** nem reagál érzékelhető sebességgel a rendkívül erős nukleofil jellegű LiPPh_2 -dal. A szulfatált foszfán (**3**) és foszfán-oxid (**4**) hidrolízisére irányuló kísérleteim bizonyítják, hogy a szulfátcsoport semleges, enyhén lúgos és enyhén savas körülmények között, magasabb hőmérsékleten ($60\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$) is stabilis rendelkezik. Számottevő konverziót csak erőlyes körülmények között – $20\text{ }\%$ -os kénsav, $\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ – figyeltem meg. A megfelelő hidroxivegyületeket izoláltam és spektroszkópai módszerekkel azonosítottam (**5**, **6**).

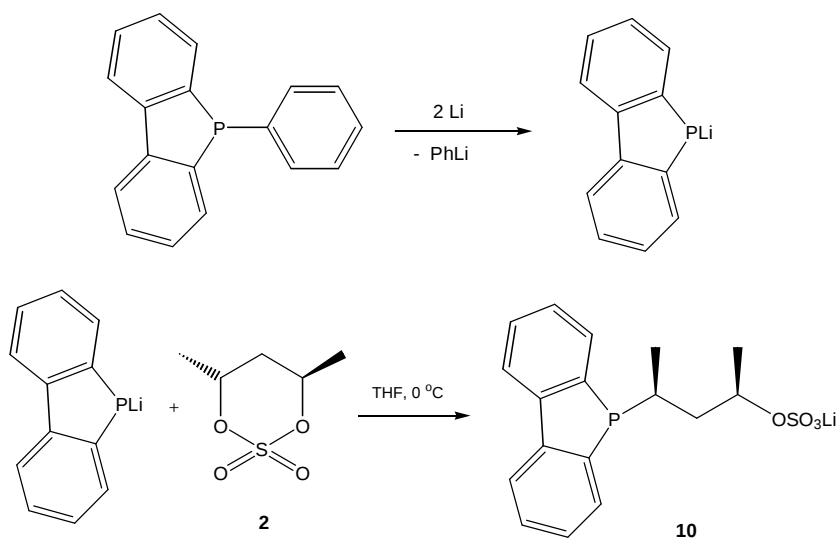


(b) Igazoltam, hogy a javasolt szintetikus megközelítés több lehetőséget kínál a hidrofílfoszfán szerkezetének variálására. Az elektrofil partner változtatásához előállítottam a neopentándiol ciklikus szulfitját (**7**), majd e vegyület ruténiumkatalizált oxidációjával

előállítottam a megfelelő szulfátot (**8**). A ciklikus szulfát és LiPPh_2 reakciójával új szulfatált foszfánhoz jutottam (**9**). A köztermékeket és az új ligandumot spektroszkópai módszerekkel azonosítottam.

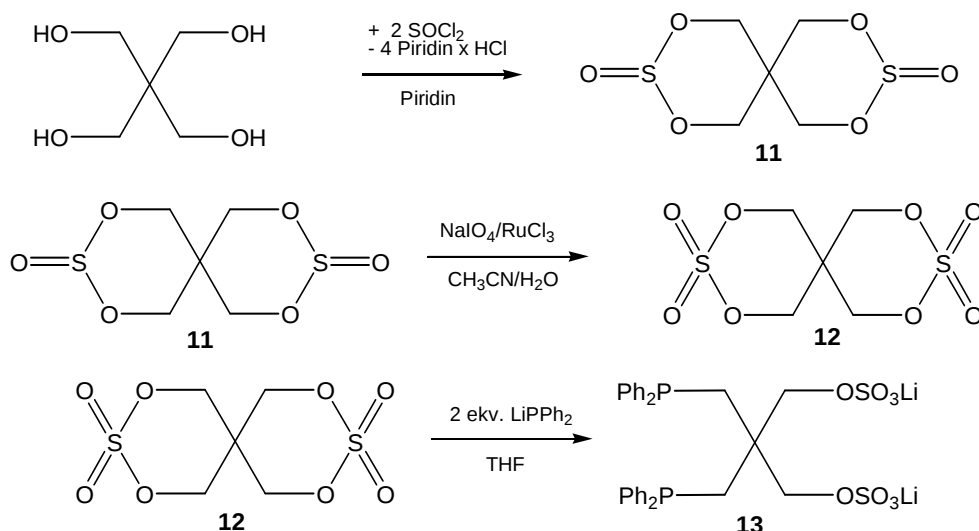


(c) A szulfatált foszfánok szerkezete a nukleofil partner oldaláról is változtatható. Dibenzofoszfolból redukzív fenilhasítással állítottam elő foszfidot, melyet (2*R*,4*R*)-2,4-pentándiol ciklikus szulfátjával reagáltattam. A terméket (**10**) izoláltam és spektroszkópai módszerekkel azonosítottam. Az új szulfatált foszfán (**10**) 3 gyengébb σ -donor sajátosságú szerkezeti analógja.



(d) Ditercier szulfatált foszfán előállítása érdekében egy négyértékű alkohol – pentaeritrit – ciklikus szulfitját (**11**) és szulfátját (**12**) szintetizáltam. A pentaeritrit erősen poláris, protikus jellege miatt e vegyületek nem állíthatók elő a Sharpless által javasolt körülmények között, ezért a módszert módosítottam: a négyértékű alkohol funkcionálisálásához optimalizáltam. A

biciklikus szulfát és LiPPh_2 reakciójával diszulfatált ditercier foszfánhoz (**13**) jutottam, mely a DPPP hídban szulfatált származékaként fogható fel.



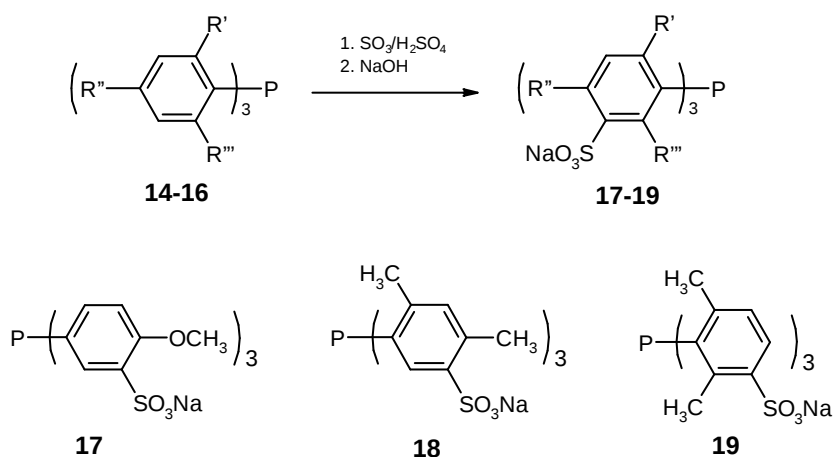
(e) Különböző körülmények között vizsgáltam az elsőként előállított királis monotercier szulfatált foszfán, és a ditercier szulfatált foszfán (**3**, **13**) reakcióit a katalizátor prekursoraként gyakran használt $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ és $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ komplexekkel. A reakciókat $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroszkópiával követtem. Nyolc, foszfán ligandummal módosított komplexet figyeltem meg. Szerkezeteikre elsősorban $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrális jellemzőik és kémiai viselkedésük alapján tettem javaslatot. Néhány esetben ^{195}Pt -NMR és FAB-MS mérések is alátámasztják a javasolt szerkezeteket.

(f) Két szulfatált foszfánt (**3**, **13**) teszteltem ródiomalapú vizes-szerves kétfázisú hidroformilezési reakciókban. A foszfán/ $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ rendszerek katalizálták sztirol és 1-oktén hidroformilezését víz-toluol kétfázisú elegyben. A katalitikus reakciók során – valószínűleg a ligandumok felületaktív jellegének köszönhetően – segédoldószer, vagy detergens alkalmazása szükségtelen. A kemoszelektivitás mindkét szubsztrátum esetében 100 %-os volt, hidrogéneződés nem játszódtott le. Sztirol hidroformilezésénél a katalizátorok jó, 1-oktén esetében mérsékelt regioszelektivitást biztosítottak. Sztirol hidroformilezésénél a királis monotercier foszfánnal sem kaptam optikai indukciót, melyben egyaránt szerepet játszhat az, hogy a foszfán egyfogú ligandumként koordinál, valamint az, hogy a reakcióelegy poláris-protikus jellege miatt az elágazó láncú termék enol-szerkezetű tautomerjén keresztül racemizálódhat.

2. Új szintetikus megközelítést javasoltam szulfonált triarilfoszfánok előállításához. E megközelítés a klasszikus direkt szulfonálás körülményei között, rövid reakcióidők alkalmazásával teszi lehetővé változatos szerkezetű triarilfoszfánok szelektív, oxidmentes előállítását. Lehetőséget nyújt a ligandumok elektronikus és szterikus tulajdonságainak, valamint hidrofíliájának szisztematikus variálásához.

(a) A trifenilfoszfán szulfonált származékainak előállításával kapcsolatos nehézségek oka a savas jellegű szulfonálószerben protonálódott foszfor dezaktiváló hatása, ezért feltételeztem, hogy elektronszívó csoportokkal e hatás kompenzálható. Egyszerű elméleti megfontolások alapján meghatároztam az aktiváló csoportok optimális helyzetét, oly módon, hogy irányító hatásuk összhangban legyen a protonálódott foszfor irányító hatásával, vagyis a foszforhoz képest *meta*-helyzetű szénatomok elektronsűrűségét növeljék. Megállapítottam, hogy ezekben a pozíciókban – a foszforhoz képest *orto*- és *para*-helyzetben – a kapcsolódó csoportok a ligandum elektronikus és szterikus jellegét is jelentősen befolyásolhatják.

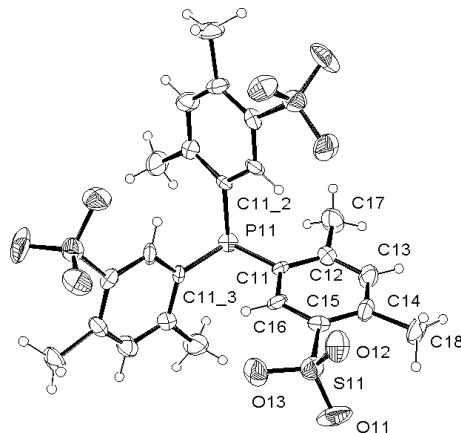
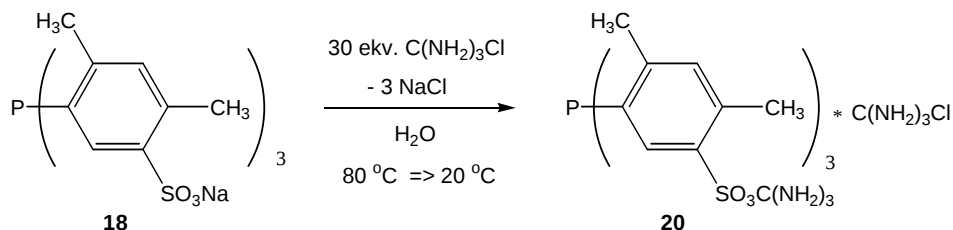
(b) A trifenilfoszfán triszulfonált származéka a legismertebb, számos ipari technológiában is alkalmazott ligandum, azonban előállítása hosszadalmas, és a trifenilfoszfán direkt szulfonálása során jelentős mennyiségű oxid is képződik. Három trifenilfoszfán származékot terveztem és állítottam elő, melyek arilgyűrűi a foszforhoz képest *orto*- és *para*-helyzetben elektronszívó csoportokat tartalmaznak. Vizsgáltam e triarilfoszfánok – trisz(*para*-anizil)foszfán (**14**), trisz(2,4-xilil)foszfán (**15**), trisz(2,6-xilil)foszfán (**16**) – szulfonálását 20-30 %-os óleumban. Háromórás reakcióidő alkalmazásával mindhárom foszfán esetében teljes konverziót értem el. Az új triszulfonált foszfánokat (**17-19**) kiváló hozamokkal, oxidmentesen izoláltam. A vegyületek összetételét és szerkezetét ICP-elemanalízissel, tömeg- és NMR-spektroszkópiás módszerekkel igazoltam. A ^1H - és $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR adatainak interpretálását részben $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR, protoncsatolt ^{13}C -NMR, APT, NOE, HMQC és HMBC kísérletekre



alapoztam.

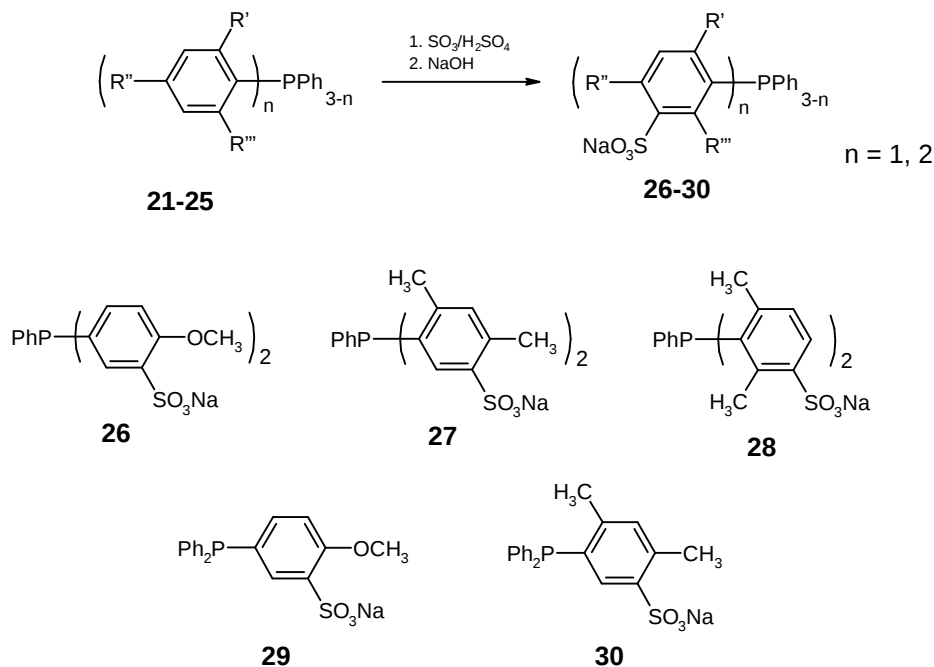
(c) Az elektronküldő csoportok elektronikus és szterikus hatásainak szemléltetése érdekében összehasonlítottam két új ligandumot – a triszulfonált trisz(para-anizil)foszfánt (T(*p*-A)PTS) és a triszulfonált trisz(2,4-xilil)foszfánt (T(2,4-X)PTS) – valamint az iparban is használt TPPTS-t benzaldehid és kapronaldehid ródiumkatalizált kétfázisú hidrogénezési reakciójában. A két, hasonló szterikus sajátsággal rendelkező ligandum – TPPTS és T(*p*-A)PTS – stabil és aktív katalizátorokat eredményezett. A benzaldehid hidrogénezésénél a TPPTS/ródium katalizátorral, míg a kapronaldehid esetében a T(*p*-A)PTS/ródium rendszerrel értem el nagyobb konverziót. Az *orto*-helyzetű metilcsoportokkal funkcionizált T(2,4-X)PTS nem stabilizálta a ródiumkomplext, a kísérletek során fémródium kiválását tapasztaltam. Feltételeztem, hogy a jelenséget a ligandum szterikus tulajdonságai okozzák.

(d) A T(2,4-X)PTS szterikus tulajdonságainak közvetlen jellemzése érdekében előállítottam, és egykristály formájában izoláltam a szulfonált foszfán guanidiniumsóját (**20**). A vegyület röntgendiffrakciós elemzésének adatai alapján meghatároztam a ligandum Tolman-féle kúpszögét. A kapott értékeket (196°, 210°) összehasonlítottam a TPPTS megfelelő adataival (152°, 166°), és megállapítottam, hogy az új ligandum térigénye – az *orto*-helyzetű metilcsoportok következtében – jóval nagyobb, mint a trifenilfoszfán triszulfonált származékáé.



(e) A T(2,4-X)PTS számára új katalitikus alkalmazást kerestem, figyelembe véve a ligandum nagy Tolman-szögét. Feltételeztem, hogy a ródiummal azonos mellékcsoportba, de a következő periódusba tartozó irídium esetében – annak nagyobb mérete miatt – a ligandum jelentős térigénye kevésbé jelent akadályt a komplexképzés során. Megvizsgáltam benzaldehid és kapronaldehid kétfázisú redukcióját. Megállapítottam, hogy a TPPTS és T(*p*-A)PTS irídiumkomplexeinek aktivitása az alkalmazott körülmények között elhanyagolható. Ugyanakkor a T(2,4-X)PTS stabilizálta az irídiumot, és a katalizátor aktivitása meghaladta a TPPTS és T(*p*-A)PTS ródiumkomplexeinek aktivitását is.

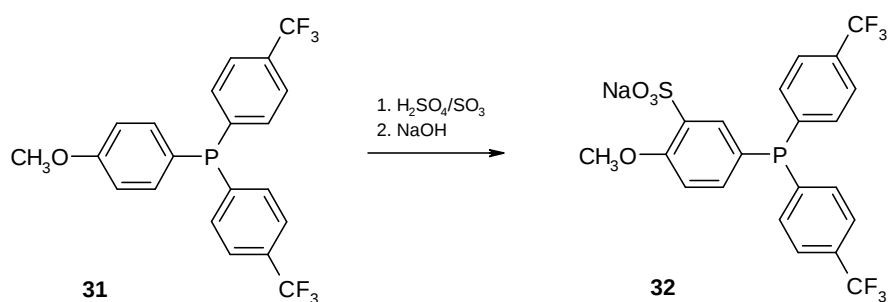
(f) Feltételeztem, hogy az általam javasolt szintetikus megközelítés a direkt szulfonálás másik fontos problémájára, a szelektivitás kérdésére is megoldást kínál. Feltételezésem igazolása érdekében vegyes, aktivált (*para*-anizil, 2,4-xilil, 2,6-xilil), és nem aktivált (fenil) aromás gyűrűket egyaránt tartalmazó triarilfoszfánokat állítottam elő (**21-25**). A vegyületeket 20 %-os óleumban, 0.83-2.5 órás reakcióidőkkel szulfonáltam. Minden esetben teljes szelektivitást értem el, kizárólag az aktivált gyűrűk szulfonálódtak, és az oxidmentes di- és monoszulfonált foszfánokat (**26-30**) 88-95 %-os hozammal izoláltam. Az új hidrofil ligandumokat ICP-elemanalízissel, ESI-MS és NMR-spektroszkópiás módszerekkel jellemeztem.



(g) Ugyan a fenilgyűrűk aktiválásával a szulfonált foszfánok szintézise egyszerűbbé válik, és a sztérikus tulajdonságok széles határok között változtathatók, azonban az elektronikus jelleg csak egy irányba, az alapvegyületéhez képest nagyobb bázicitás felé tolható el. Az

elektronküldő csoportokkal funkcionizált **29** és **30** monoszulfonált foszfánokkal végzett katalitikus előkísérleteim rámutattak arra, hogy bizonyos katalitikus reakcióhoz kis bázicitású ligandumra lehet szükség. A szintetikus megközelítés további általánosítása érdekében, gyenge σ -donor és jó π -akceptor sajátságú monoszulfonált triarilfoszfán előállításához olyan elővegyületet terveztem, melynek két arilgyűrűje elektronszívó CF_3 -csoportokkal funkcionizált. A korábbiakban igazolt szintetikus előnyök megtartása érdekében a harmadik gyűrűt *para*-helyzetű metoxicsoporttal módosítottam (**31**).

(h) Az új triarilfoszfánt 20 %-os óleumban szulfonáltam. Egyórás reakcióidőt követően a terméket (**32**) gyakorlatilag kvantitatív hozammal izoláltam, a reakció teljesen szelektíven játszódott le az aktivált gyűrűn, és a vegyület oxidja elhanyagolható mennyiségben (<2 %) képződött. A vegyületet ICP-elemanalízissel, ESI-MS és NMR-spektroszkópiás módszerekkel jellemeztem.



(i) A két bázikus monoszulfonált foszfán (**29**, **30**), és a gyenge σ -donor, jó π -akceptor sajátságú ligandum (**32**) ródiumpkomplexeivel vizsgáltam fahéjaldehid hidrogénezését metanolban. Az alkalmazott körülmények között a reakció kemoselektivitása 100 %, mindhárom foszfán esetében kizárólag a $\text{C}=\text{C}$ kettőskötés hidrogéneződött. Megállapítottam, hogy a legnagyobb reakciósebességet a kis bázicitású foszfán biztosítja, azonban ebben a rendszerben a kiindulási, és termék aldehid diacetálja is képződik. A reakciót követően hexán hozzáadására az elegy két fázisra válik szét, ily módon a katalizátor elválasztható.

A **32** foszfán ródiumpkomplexének jelenlétében a metanol-hexán elegy melegítés hatására már 40 °C-on egy fázist alkot, majd szobahőmérsékletre hűlve újra két fázisra válik szét. A jelenség a többi ligandum esetében nem figyelhető meg, egyértelműen a **32** vegyülethez kapcsolható, és különleges „egyfázisú katalízis – kétfázisú elválasztás” típusú katalitikus alkalmazások alapja lehet.

Erős bázis (NaOH) viaszszorítja az acetálcépződést, és jelentősen növeli a reakciósebességet anélkül, hogy a hidrogénezés kemoselektivitása csökkenne. Az alkalmazott körülmények között a CF₃-csoportokkal módosított ligandummal (**32**) jelentős reakciósebesség érhető el (300-600 molmol⁻¹h⁻¹).

Mivel e katalitikus rendszer esetében gyenge σ -donor, jó π -akceptor sajátosságú ligandum (**32**), valamint erős bázis alkalmazásával növelhető az aktivitás, valószínűsíthető, hogy egy monohidrido-ródiumpkomplex a katalitikusan aktív vegyület.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK GYAKORLATI JELENTŐSÉGE

Munkám során vízóldható foszfánokhoz vezető szintézisutakat dolgoztam ki. Mindkét ismertetett módszer jelentős szerkezeti variálhatóságot tesz lehetővé, a foszfánok legfontosabb tulajdonságai – vízóldhatóság, elektronikus és szterikus jelleg – széles határok között változtathatók.

A vízóldhatóság hangolásával az adott igényeknek megfelelő ligandum állítható elő a fémorganikus katalízis legtöbb olyan területéhez, ahol a katalizátor termékelegytől történő elválasztása is elérendő cél (vizes-szerves, szerves-szerves, ionfolyadék-szerves rendszerek, SAP katalízis, stb.). A foszfánok elektronikus és szterikus jellegének finomhangolása a katalizátorkomplex katalitikus tulajdonságainak optimalizálását teszi lehetővé.

A javasolt módszerek gyakorlati jelentőségét talán az is alátámasztja, hogy **18** foszfánt máris sikerrel alkalmazzák palládiumalapú Heck és Suzuki kapcsolási reakciókban. A T(2,4-X)PTS/palládium katalizátor mindkét reakciótípusban aktívabbnak bizonyult, mint a TPPTS-vel módosított rendszer. Az amerikai kutatók megállapítása szerint **18** az első olyan ligandum, mellyel valóban enyhe körülmények között kivitelezhető a vizes fázisú Heck kapcsolási reakció [1, 2].

[1] E. C. Western, J. R. Draft, E. M. Johnson, P. M. Gannett, K. H. Shaughnessy, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6767
[2] L. R. Moore, K. H. Shaughnessy, *Org. Lett.* **2004**, 6, 225

IV. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK

AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK

H. Gulyás, A. Dobó, J. Bakos:

Synthesis of sulfated mono- and ditertiary phosphines, complex chemistry and catalysis

Canadian Journal of Chemistry **2001**, 79: 5-6: 1040

H. Gulyás, B. E. Hanson, Á. Szöllősy, J. Bakos:

A direct approach to selective sulfonation of triarylphosphines

Tetrahedron Letters **2002**, 43, 2543

H. Gulyás, Á. Szöllősy, P. Szabó, P. Halmos, J. Bakos:

Preparation of new sulfonated triarylphosphines: control of the selectivity by structural assistance

Eur. J. Org. Chem **2003**, 2775

H. Gulyás, A. C. Bényei, J. Bakos:

Catalytic properties of water-soluble rhodium and iridium complexes: the influence of the ligand structure

Inorganica Chimica Acta **2004**, 357, 3094

A DOLGOZAT TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ TOVÁBBI KÖZLEMÉNYEK

H. Gulyás, P. Árva, J. Bakos:

A New Route for the Synthesis of Amphiphilic and Water-soluble Ligands: Mono- and Ditertiary Phosphines Having an Alkylene Sulfate Chain.

Chem. Commun. **1997**, 2385

C. Hegedüs, J. Madarász, H. Gulyás, Á. Szöllősy, J. Bakos:

One pot synthesis of a chiral diphosphine having C₁ symmetry from 1,3-cyclic sulfate.

Asymmetric hydroformylation of styrene

Tetrahedron: Asymmetry **2001**, 12, 2867

A DOLGOZATHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNY

I. Gergely, C. Hegedüs, H. Gulyás, Á. Szöllősy, A. Monsees, T. Riermeier, J. Bakos:

Highly Active and Enantioselective Hydrogenation Catalyzed by Rhodium Complexes of Chiral Phosphites with Atropisomeric Moieties

Tetrahedron: Asymmetry **2003**, 14, 1087

A DOLGOZAT TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ POSZTEREK, ELŐADÁSOK

Gulyás Henrik, Bakos, József: Új típusú vízzoldható monotercier foszfinok szintézise és alkalmazásuk. *XXXII. Komplexkémiái Kollokvium*, 1997. június 4-6, Kecskemét (előadás)

Henrik Gulyás, József Bakos: A new Route for the synthesis of amphiphilic ligands: tertiary phosphines having terminally substituted alkylene sulfate chain. *9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry*, July 20-25, 1997, Göttingen, Germany (poszter)

Bakos, József, Gulyás Henrik: Általános módszer szulfátcsoportokkal vízzoldhatóvá tett tercier foszfinok előállítására. Az új foszfinok komplexképző és katalitikus tulajdonságainak vizsgálata. *XXXIII. Komplexkémiái Kollokvium*, 1998. május 27-29, Paks (előadás)

Henrik Gulyás, József Bakos: A new route for the synthesis of amphiphilic and water-soluble ligands: mono and ditertiary phosphines having an alkylene sulfate chain. *11th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, July 12-17, 1998, University of St Andrews, Scotland, UK (poszter)

Henrik Gulyás, József Bakos: A new route for the synthesis of amphiphilic and water-soluble ligands: mono and ditertiary phosphines having an alkylene sulfate chain. *XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry*, August 16-21, 1998, Munich, Germany (poszter)

Henrik Gulyás, József Bakos: DPPP derivative containing $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Li}$ functional groups: preparation, complexes, catalysis. *2nd International School of Organometallic Chemistry*, September 11-15, 1999, Camerino, Italy (poszter)

Bakos József, Gulyás Henrik: Trifenil-foszfin homológjainak szulfonálása. *XXXVI. Komplexkémiái Kollokvium*, 2001 május 23-25, Pécs (előadás)

Henrik Gulyás, József Bakos: A direct approach to selective sulfonation of triarylphosphines *Hungarian-American Workshop on Molecular Catalysis Design For Green Chemistry*, May 23-26, 2002, Budapest, Hungary (előadás)

Henrik Gulyás, József Bakos: A direct approach to selective sulfonation of triarylphosphines. *XXth International Conference on Organometallic Chemistry*, July 7-12, 2002, Danilla, Corfu, Greece (poszter)