



---

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

**A MIKROHULLÁMÚ TECHNIKA ALKALMAZÁSA  
SZERVES KÉMIAI SZINTÉZISEKBEN**

Tézisfüzet

Szerző:

**Bálint Erika**

Témavezető:

**Dr. Keglevich György**

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2013

---

# 1. Bevezetés

A környezetbarát (zöld) kémia fontossága egyre inkább előtérbe kerül. A zöld kémia alapelveit Anastas és Warner 12 pontban foglalta össze,<sup>1</sup> melyek közül a legfontosabbak a megfelelő kiindulási anyagok és termékekhez vezető atomhatékony reakciók kiválasztása, az oldószerek használatának racionalizálása, katalitikus eljárások alkalmazása,<sup>2</sup> melyek közönséges körülmények közötti megvalósítást tesznek lehetővé. A mikrohullámú (MW) technika több szempont alapján is hozzájárul a fentiek teljesüléséhez, hiszen alkalmazásával a kémiai átalakítások hatékonyabbá tehetők, vagyis a reakciók gyorsabban és szelektívebben játszódhatnak le, illetve nagyobb termelés érhető el.<sup>3</sup> Továbbá elkerülhető az oldószerek és katalizátorok használata.

Kutatómunkámat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszék foszfororganikus és környezetbarát szintézisekkel foglalkozó kutatócsoportjában Dr. Keglevich György irányításával végeztem. Doktori munkám során a gyógyszer- és növényvédőszeripar szempontjából fontos, valamint a szintetikus szerves kémiát gazdagító környezetbarát szintézismódszerek kidolgozását tűztük ki célul. Tanulmányozni kívántuk alkilezési-, addíciós-, átészteresítési- és kondenzációs reakciók MW körülmények közötti megvalósíthatóságát. Az alkilezési reakciók során *N*-heterociklusos vegyületek *N*-alkilezését, fenol- és naftol-származékok *O*-alkilezését, valamint gyűrűs foszfinsavak alkilező észteresítését vizsgáltuk MW besugárzás, illetve fázistranszfer katalízis (PTC) alkalmazása mellett. Tanulmányoztuk továbbá >P(O)H reagensek foszfa-Michael-addícióját maleinsav-származékokra és dimetil-acetiléndikarboxilátra, foszfonátok és foszfinátok alkoholízisét, valamint 3-amino-2*H*-pirán-2-on-származékok egyszeres és primer aminok kétszeres Kabachnik-Fields (foszfa-Mannich) reakcióját.

Célunk volt a MW technika adta lehetőségek feltárása, az oldószerek és a katalizátorok alkalmazásának elkerülése, valamint az optimális reakciókörülmények meghatározása.

Bizonyos esetekben az általunk előállított P-vegyületeket – deoxigénezés után – ligandumként használtuk átmenetifém komplexekben, melyek katalizátorként jönnek számításba.

---

<sup>1</sup> Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998.

<sup>2</sup> Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.

<sup>3</sup> *Microwaves in Organic Synthesis*; De La Hoz, A.; Loupy, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

## 2. Kísérleti módszerek

A MW besugárással végzett reakciókat 300 W-os CEM Discover típusú, nyomásfeltéttel ellátott MW reaktorban hajtottuk végre.

A reakcióelegyek tisztítására oszlop-, vagy flash-kromatográfiát (CombiFlash Rf), alkalmaztunk. Az egyes reakciók lejátszódását, a reakcióelegyek feldolgozása után gázkromatográfiás (GC) vizsgálatokkal ellenőriztük. A termékeket GC-MS és/vagy HRMS mérésekkel azonosítottuk. Az előállított vegyületek szerkezetét  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  és  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiával igazoltuk. A platina-komplexek szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós mérésekkel és kvantumkémiai számításokkal is bizonyítottuk.

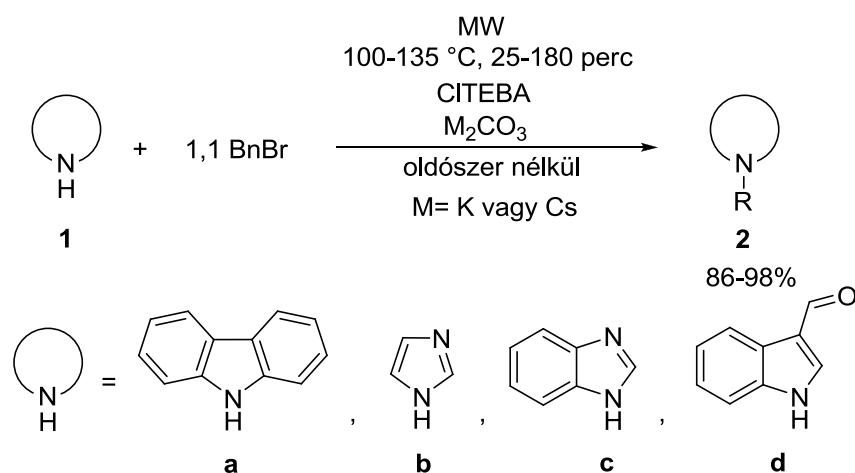
## 3. Eredmények

### 3.1. Alkilezési reakciók mikrohullámú körülmények között

Az alkilezéseket szilárd-folyadék fázisban MW besugárzás, illetve PTC alkalmazása mellett valósítottuk meg. Behatóan tanulmányoztuk és felderítettük az *N*-, illetve *O*-alkilezés szempontjából optimálisnak mondható reakciókörülményeket.

#### 3.1.1. Öttagú *N*-heterociklusos vegyületek *N*-alkilezése benzil-bromiddal

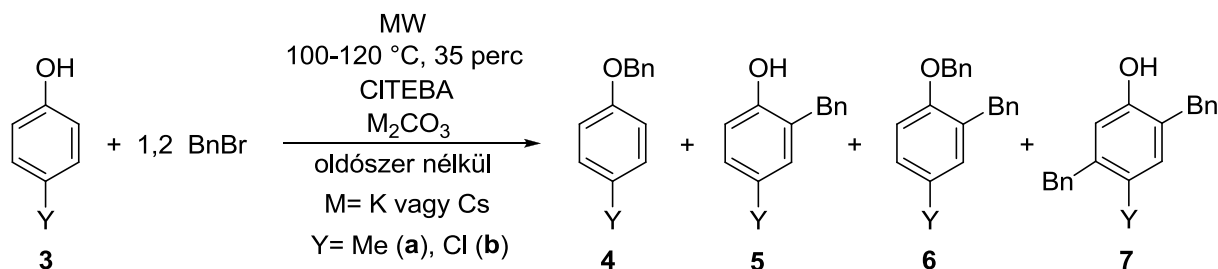
Karbazol (**1a**), imidazol (**1b**), benzimidazol (**1c**) és indol-3-karbaldehyd (**1d**) *N*-alkilezése benzil-bromiddal MW körülmények között (1. ábra), a hagyományos melegítéshez képest rövidebb idő alatt, oldószer és – a karbazol kivételével – fázistranszfer (PT) katalizátor nélkül is teljesen lejátszódott [1].



1. ábra Öttagú *N*-heterociklusos vegyületek *N*-alkilezése benzil-bromiddal

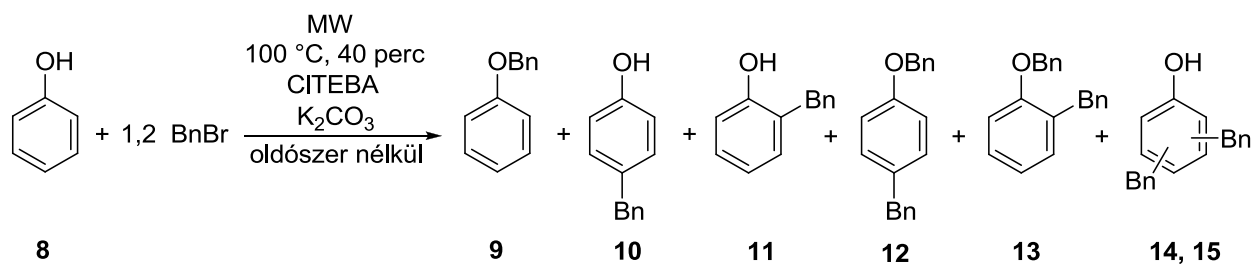
### 3.1.2. A 4-metilfenol, 4-klórfenol és fenol *O*-alkilezése

A 4-metilfenol (**3a**) és 4-klórfenol (**3b**) szilárd-folyadék fázisú, oldószermentes benzilezése hasonlóan játszódott le (2. *ábra*). A körülményektől függően, mindkét esetben keletkezett egy *O*- (**4**), egy *C*- (**5**) és két dibenzilezett (**6** és **7**) vegyület. Mindkét fenol-származék esetén (**3a** és **3b**)  $K_2CO_3$  és CITEBA jelenlétében volt a reakció teljes és *O*-szelektív. Ekkor mind a benzil-4-metilfenil-éter (**4a**), mind pedig a benzil-4-klórfenil-éter (**4b**) 96%-ban keletkezett, előbbi 100 °C-on, utóbbi pedig 120 °C-on 35 perc után [2].



2. *ábra* 4-Metil- és 4-klórfenol *O*-alkilezése benzil-bromiddal MW körülmények között

A fenol (**8**) *O*-alkilezése a 4-es helyzetű szubsztituens hiánya miatt az előzőekhez képest némiképp bonyolultabb, ugyanis többféle termék képződésére volt lehetőség (3. *ábra*). Összesen hét termék (**9-15**) keletkezett, melyek közül három mono- (**9-11**) négy pedig dibenzilezett-származék (**12-15**). A legjobb eredményt ebben az esetben is PT katalizátor jelenlétében kaptuk, ekkor 100 °C-on 40 perc alatt a reakció teljesen lejátszódott, és 89%-ban keletkezett a várt benzil-fenil-éter (**9**).



3. *ábra* Fenol *O*-alkilezése benzil-bromiddal MW körülmények között

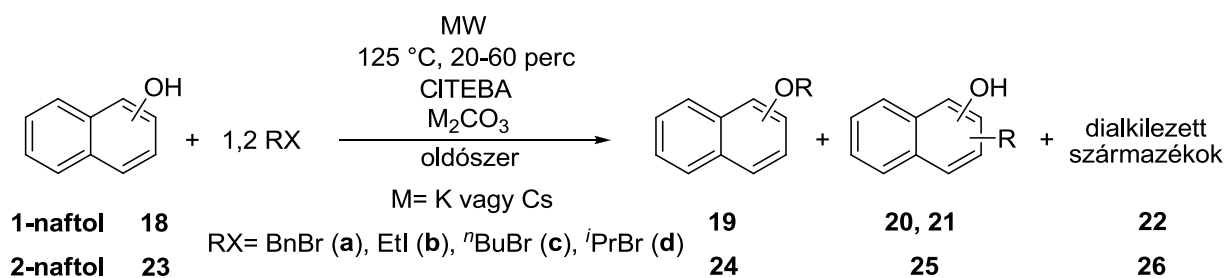
A kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a bázis és ónium só megfelelő alkalmazásával a kemoszelektivitás irányítható. Szilárd-folyadék fázisban, oldószermentes MW körülmények között,  $K_2CO_3$  és PT katalizátor távollétében *C*-szelektivitás volt jellemző, viszont a konverzió nem volt teljes. Bázis jelenlétében *O*- és *C*-alkilezés is történt, azonban  $K_2CO_3$  és katalizátor együttes alkalmazásával *O*-szelektivitás és teljes konverzió jellemezte a reakciókat. Az említett eredmények MW besugárással megvalósított alkilezésekre vonatkoznak, ugyanis hagyományos körülmények között a reakciók nem játszódtak le teljesen.

4-Metilfenol alkil-halogenidekkel végzett alkilezésekor a legnagyobb *O*-szelektivitást Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jelenlétében, PT katalizátor nélkül értük el [3].

A fenol-származékok (**3a** és **3b** és **8**) *O*-alkilezését kvaterner ammóniumsókkal végrehajtva azt tapasztaltuk, hogy az alkil-halogenidekkel végzett reakciókhoz képest, a reakciók rövidebb idő alatt játszódtak le, és szelektíven csak az *O*-alkilezett termékek keletkeztek [4].

### 3.1.3. Az 1- és 2-naftol *O*-alkilezése

Tanulmányoztuk naftol-származékok (**18** és **23**) szilárd-folyadék fázisú *O*-alkilezését is MW körülmények között (4. ábra) [5].

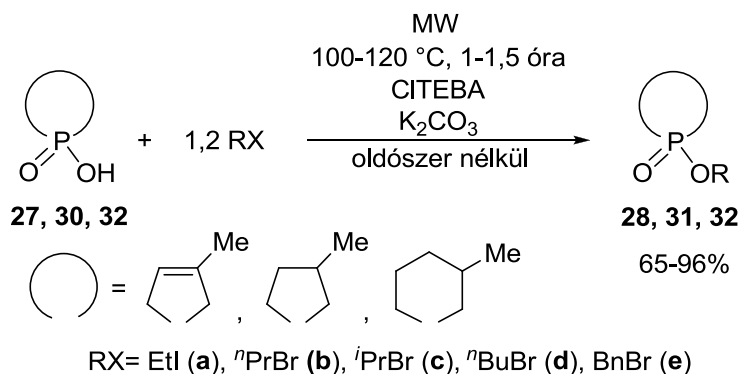


4. ábra Az 1- és 2-naftol *O*-alkilezése benzil-bromiddal MW körülmények között

Azt tapasztaltuk, hogy az 1- és 2-naftol (**18** és **23**) benzil-bromiddal végzett alkilezése oldószermentes körülmények között a bázistól függően kemoszelektív: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> esetében *C*-szelektív, míg Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> használatakor *O*-szelektív, azonban a konverzió egyik esetben sem volt teljes. A legjobb eredményeket MW körülmények között, acetonitrilben 20 perc alatt értük el, ekkor 98% benzil-1-naftil-éter (**19a**), illetve 89% benzil-2-naftil-éter (**24a**) képződött. A naftol-származékok (**18** és **23**) alkilezése során a leghatékonyabb alkilezőszernek az etil-jodid és a *n*-butil-bromid bizonyult, ugyanis ezekkel K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és PT katalizátor jelenlétében, oldószermentes körülmények között is teljesen lejátszódott a reakció, és mindig az *O*-alkilezett termék (**19a,b** vagy **24a,b**) volt a domináns. Izopropil-bromiddal a reakciók még acetonitrilben sem játszódtak le teljesen.

### 3.1.4. Gyűrűs foszfinsavak alkilező észteresítése

A gyűrűs foszfinsavak (**27**, **30** és **32**) alkilező észteresítését (5. ábra) is sikerült MW körülmények között oldószer nélkül, jó eredménnyel (65-96%) végrehajtanunk [6,7].



5. ábra Foszfinsavak alkilező észteresítése MW körülmények között

Elmondható, hogy az 1-hidroxi-3-metil-3-foszfólen-1-oxid (**27**) fokozott reakcióképességű alkilezőszerekkel (etil-jodiddal és benzil-bromiddal) végzett reakciói ónium só nélkül is jó termeléssel játszódtak le, amit a CITEBA jelenléte csak kismértékben javított. A *n*-propil- és *n*-butil-bromiddal viszont csak PT katalizátor mellett kaptunk jó eredményeket. A szterikus gátlás miatt kevésbé reakcióképes alkilezőszerrel (izopropil-bromid) még katalizátor jelenlétében is csak közepes termeléssel (65%) jutottunk a várt észterhez (**28c**). A telített öt- és hattagú származékok (**30** és **32**) *n*-butil-bromiddal végzett alkilezése során is ónium só hozzáadásával értünk el magas hozamot. Összesen hét foszfinsav-észtert állítottunk elő, melyek közül kettő új.

Az alkilezési reakciókkal kapcsolatban, a tapasztalatok alapján általánosságban megállapítható, hogy a hagyományos melegítéssel szemben, a MW besugárzás alapvetően meggyorsítja és teljessé, a PT katalizátor pedig szelektívebbé teszi a reakciókat, ezért együttes hatásuk még kedvezőbb.

## 3.2. Foszfa-Michael-addíciós reakciók MW körülmények között

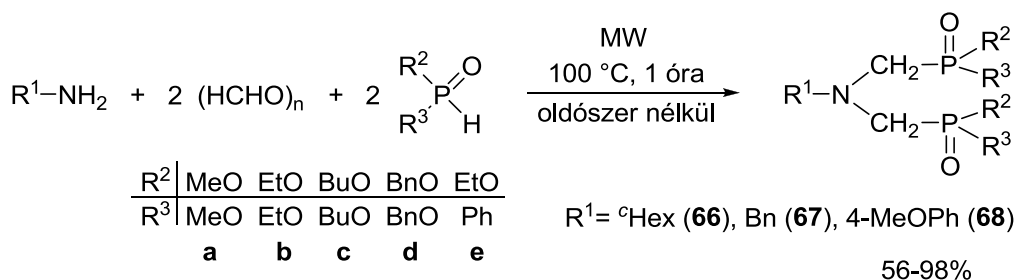
### 3.2.1. Foszfa-Michael-addíció maleinsav-származékokra

Az addíciós reakciók körében eredményesen hajtottuk végre dialkil-foszfítok, etil-fenil-*H*-foszfinát és difenilfoszfin-oxid foszfa-Michael-addícióját maleinsav-származékokra (**34**, **35** és **38**) MW körülmények között bázis, katalizátor és – a legtöbb esetben – oldószer hozzáadása nélkül (6. ábra) [8]. Oldószert (acetonitrilt) csak a difenilfoszfin-oxiddal végzett reakciókban alkalmaztunk, a homogenitás biztosítása érdekében. A módszerrel tíz vegyületet szintetizáltunk 49-98% közötti termeléssel, közülük kilenc új.



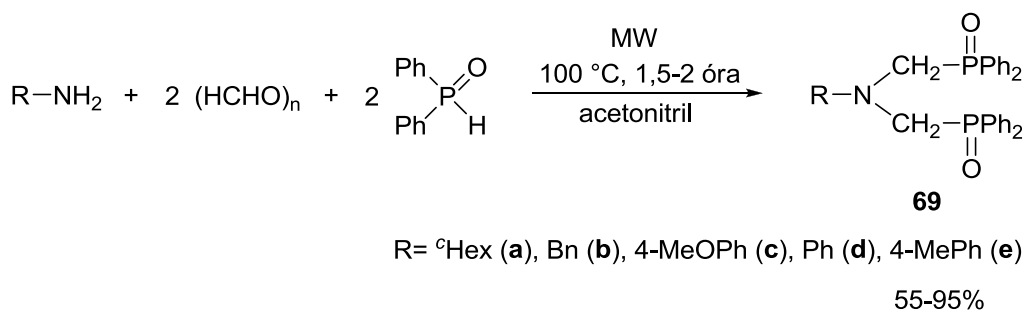






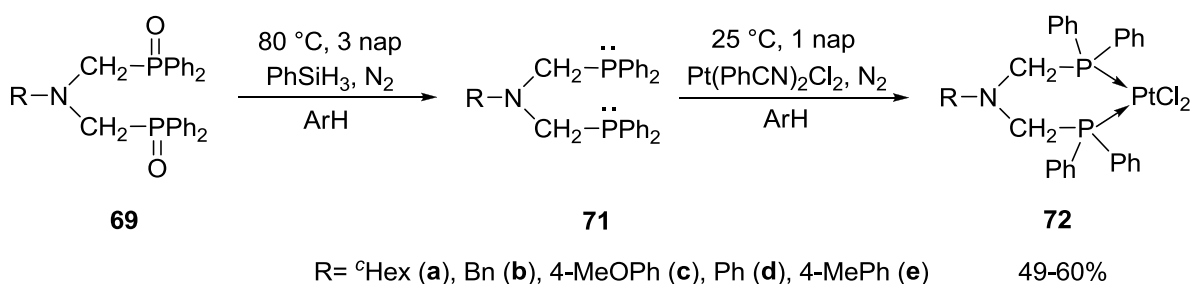
**10. ábra** Primer aminok kétszeres Kabachnik-Fields reakciója dialkil-foszfítokkal és etil-fenil-*H*-foszfináttal

A kondenzációt difenilfoszfin-oxiddal a ciklohexil- és benzil-amin, valamint a 4-metoxianilin mellett anilinnel és 4-metilanilinnel is végrehajtottuk, 100 °C-on 1,5-2 órás reakcióidővel, a homogenitás biztosítása érdekében acetonitril oldószérben (*11. ábra*). Oszlopkromatográfiás tisztítás után 55-95%-os termeléssel jutottunk a megfelelő bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokhoz (**69**).



**11. ábra** Primer aminok kétszeres Kabachnik-Fields reakciója difenilfoszfin-oxiddal

Az előállított bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokból (**69**) kétszeres deoxigénezést követően biszfoszfinokat (**71**) – mint értékes kétfogú P-ligandokat – szintetizáltunk (*12. ábra*) [13]. Ezek gyűrűs platina-komplexei (**72**) sztriol hidroformilezési reakciójában, meglehetősen jó konverziót, magas szelektivitást és a megszokottól eltérő regioszelektivitást mutattak.



**12. ábra:** A *cis*-kelát-platina-komplexeik előállítása

Összesen 19 bisz(aminofoszfónátot), illetve aminofoszfin-oxidot és 5 platina-komplextet szintetizáltunk, melyek közül 23 új vegyület.

A foszfa-Michael-addíciók, az alkoholízisek, valamint a Kabachnik-Fields reakciók során bizonyítottuk, hogy az irodalomban leírt – sok esetben a környezetet terhelő – katalizátorok és oldószerek MW körülmények között elhagyhatók.

A termikus kísérletekkel összehasonlítva bizonyítást nyert a MW technika eredményessége, ugyanis így a reakciók minden esetben rövidebb idő alatt és hatékonyabban játszódtak le.

Összességében elmondható, hogy a célul kitűzött négyféle modellreakciót sikerült környezetbarát körülmények között megvalósítanunk. A reakciók során több mint 80 vegyületet állítottunk elő és jellemeztünk, melyek nagy része az irodalomban nem szereplő, új vegyület.

#### 4. Tézisek

1. Karbazol, imidazol, benzimidazol és az indol-3-karbadehid *N*-alkilezésekor MW körülmények között, a hagyományos melegítéshez képest rövidebb idő alatt, oldószer és – a karbazol kivételével – PT katalizátor nélkül is teljes konverziót értünk el [1].
2. Megállapítottuk, hogy a fenol-származékok benzilezése során a kemoszelektivitás – a bázis és ónium só megfelelő kiválasztásával – irányítható. Oldószermentes körülmények között,  $K_2CO_3$  és PT katalizátor távollétében *C*-szelektivitás, együttes alkalmazásukkal *O*-szelektivitás és – MW körülmények között – teljes konverzió érhető el. A reakció alkil-halogenidekkel  $Cs_2CO_3$  jelenlétében katalizátor nélkül is teljesen végbement [2,3].
3. Kimutattuk, hogy a fenol-származékok kvaterner ammóniumsókkal végezett *O*-alkilezése rövid idő alatt és *O*-szelektíven lejátszódik. Ezt a hatást az ónium sók hőelnyelő képességének mérésével modelleztük [4].
4. Naftolok benzilezése oldószermentes MW körülmények között a bázistól függően kemoszelektív:  $K_2CO_3$  esetében *C*-szelektív, míg  $Cs_2CO_3$  használatkor *O*-szelektív, azonban a konverzió egyik esetben sem volt teljes. A reakciók csak oldószerben játszódtak le teljesen. Alkil-halogenidekkel azonban,  $K_2CO_3$  és PT katalizátor jelenlétében, oldószer nélkül is *O*-szelektivitás és teljes konverzió érhető el [5].
5. Bizonyítást nyert, hogy a normál reakcióképességű alkil-halogenidekkel végzett oldószermentes észteresítésekben az óniumsó és a MW együttes alkalmazása előnyös. Fokozott reakcióképességű alkilezőszerekkel azonban PT katalizátor nélkül is lejátszódik a reakció [6,7].
6. Kimutattuk, hogy MW körülmények között nincs szükség katalizátorra és – az esetek többségében – oldószerre a dialkil-foszfítok, etil-fenil-*H*-foszfinát és difenilfoszfin-oxid

maleinsav-származékokra történő foszfa-Michael-addíciójában. A módszerrel kilenc új borostyánkősav-imidet és anhidridet állítottunk elő [8].

7. Azt találtuk, hogy a dimetil-acetiléndikarboxilát és a dialkil-foszfitok vagy difenilfoszfin-oxid foszfa-Michael-reakciójában a körülmények (MW/ $\Delta$ , molarány, hőmérséklet, reakcióidő) megfelelő megválasztásával mono-, illetve biszadduktok keletkeznek. Az addíciókat katalizátor és oldószer nélkül végezve öt maleát- és öt szukcinát-származékot állítottunk elő, melyek közül nyolc új vegyület. A bisz(dialkiloxifoszfono)-szukcinátok *mezo* és *racém* izomerek elegyeként képződtek, melyeket magasabb rendű NMR spektrumaik alapján azonosítottunk [9].
8. MW körülmények között lehetőség nyílt a dialkil-foszfitok (*H*-foszfonátok) katalizátor nélküli átészterezésére (alkoholizisére). Azt találtuk, hogy a paraméterek (alkohol mennyiség, reakcióidő) megfelelő megválasztásával, magasabb hőmérsékleten inkább szimmetrikus foszfitok, alacsonyabb hőfokon pedig vegyes észterek keletkeztek. Összesen hét vegyes foszfitot állítottunk elő, melyek értékes építőelemek különféle királis származékok szintézisében [10].
9. Módszert dolgoztunk ki a dialkil-foszfitok vagy difenilfoszfin-oxid és 3-amino-2*H*-pirán-2-on-származékok, katalizátor- valamint – az esetek többségében – oldószermentes mikrohullámmal elősegített Kabachnik-Fields (foszfa-Mannich) kondenzációjára, amellyel kilenc új *N*-(2*H*-piranonil)- $\alpha$ -aminofoszfonátot, illetve  $\alpha$ -aminofoszfin-oxidot állítottunk elő [11].
10. A körülmények megfelelő megválasztásával kétszeres Kabachnik-Fields reakciókat valósítottuk meg. Primer aminok, valamint dialkil-foszfitok, etil-fenil-*H*-foszfinát, illetve difenilfoszfin-oxid katalizátor- és – a legtöbb esetben – oldószermentes reakciójával 18 új biszfoszfonátot szintetizáltunk [12,13].
11. Néhány bisz(difenilfoszfinoilmetil)-amin kétszeres deoxigénezésével biszfoszfinokat – mint értékes kétfogú P-ligandokat – készítettünk. Ezek gyűrűs platina-komplexei sztirol hidroformilezésében jó aktivitást, kemoszelektivitást és a megszokottól eltérő regioselektivitást mutattak [13].

## 5. Alkalmazási lehetőségek

Munkám során négyféle modellreakcióban bizonyítást nyert a MW technika eredményessége, amely gyorsabb, hatékonyabb és környezetbarát szintézisek kidolgozását tette lehetővé. Bizonyítottuk, hogy az alkilezési reakciók során nincs szükség oldószerre, az addíciók, az alkoholízisek, valamint a kondenzációk során pedig az irodalomban leírt – sok esetben a környezetet terhelő – katalizátorok és oldószerek is elhagyhatók MW körülmények között.

Az előállított platina-komplexek sztirol hidroformilezési reakciójában, meglehetősen jó katalitikus aktivitást, kemo- és regioselektivitást mutattak. A hidroformilezésekben általában a drágább ródiium-tartalmú katalizátorokat használják, melyek esetleges kiváltásával komplexeinknek akár gyógyszeripari jelentősége is lehet.

## 6. Közlemények

### 6.1. Az értekezés alapját képező teljes tudományos közlemények

- [1] Milen, M.; Grün, A.; **Bálint, E.**; Dancsó, A.; Keglevich, G.: A Study on the solid–liquid phase alkylation of *N*-heterocycles; MW-assisted synthesis as an environmentally friendly alternative, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 2291. [IF: 0,937]
- [2] Keglevich, G.; **Bálint, E.**; Karsai, É.; Grün, A.; Bálint, M.; Greiner, I.: Chemoselectivity in the microwave-assisted solvent-free solid–liquid phase benzylation of phenols: *O*- versus *C*-alkylation, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5039. [IF: 2,538]
- [3] Keglevich, G.; **Bálint, E.**; Karsai, É.; Varga, J.; Grün, A.; Bálint, M.; Greiner, I.: Heterogeneous phase alkylation of phenols making use of phase transfer catalysis and microwave irradiation, *Lett. Org. Chem.* **2009**, *6*, 535. [IF: 0,774]
- [4] **Bálint, E.**; Greiner, I.; Keglevich, G.: Microwave-assisted alkylation of phenols by quaternary onium salts, *Lett. Org. Chem.* **2011**, *8*, 22. [IF: 0,822]
- [5] **Bálint, E.**; Kovács, O.; Drahos, L.; Keglevich, G.: Microwave-assisted solid-liquid phase alkylation of naphthols, *Lett. Org. Chem.* – közlésre elfogadva. [IF (2011): 0,822]
- [6] **Bálint, E.**; Jablonkai, E.; Bálint, M.; Keglevich, G.: Alkylating esterification of 1-hydroxy-3-phospholene oxides under solventless MW conditions, *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 211. [IF: 1,044]
- [7] Keglevich, G.; **Bálint, E.**; Kiss, N. Z.; Jablonkai, E.; Hegedűs, L.; Grün, A.; Greiner, I.: Microwave-Assisted Esterification of Phosphinic Acids, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1802. [IF: 3,064]

- [8] **Bálint, E.**; Takács, J.; Drahos, L.; Keglevich, G.: Microwave-assisted phospho-Michael addition of dialkyl phosphites, a phenyl-*H*-phosphinate and diphenylphosphine oxide to maleic derivatives, *Heteroatom Chem.* **2012**, *23*, 235. [IF (2011): 1,243]
- [9] Keglevich, G.; **Bálint, E.**; Takács, J.; Drahos, L.; Huben, K.; Jankowski, S.: The addition of dialkyl phosphites and diphenylphosphine oxide on the triple bond of dialkyl acetylenedicarboxylate under solvent-free and microwave conditions, *Curr. Org. Synth.* – közlésre beküldve. [IF (2011): 3,434]
- [10] **Bálint, E.**; Tajti, Á.; Drahos, L.; Ilia, G.; Keglevich, G.: Alcoholysis of dialkyl phosphites under microwave conditions, *Curr. Org. Chem.* – nyomdában. [IF (2011): 3,064]
- [11] **Bálint, E.**; Keglevich, G.; Takács, J.; Drahos, L.; Juranovič, A.; Kočevár, M.:  $\alpha$ -Aminophosphonates and  $\alpha$ -aminophosphine oxides by microwave-assisted Kabachnik-Fields reactions of 3-amino-6-methyl-2*H*-pyran-2-ones, *Heteroatom Chem.* – közlésre elfogadva. [IF (2011): 1,243]
- [12] **Bálint, E.**; Fazekas, E.; Pintér, G.; Szöllősy, Á.; Holczbauer, T.; Czugler, M.; Drahos, L.; Körtvélyesi, T.; Keglevich, G.: Synthesis and Utilization of the Bis(>P(O)CH<sub>2</sub>)amine Derivatives Obtained by the Double Kabachnik–Fields Reaction with Cyclohexylamine; Quantum Chemical and X-Ray Study of the Related Bidentate Chelate Platinum Complexes, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 547. [IF (2011): 3,064]
- [13] **Bálint, E.**; Fazekas, E.; Pongrácz, P.; Kollár, L.; Drahos, L.; Holczbauer, T.; Czugler, M.; Keglevich, G.: *N*-Benzyl and *N*-aryl bis(phospha-Mannich adducts): Synthesis and catalytic activity of the related bidentate chelate platinum complexes in hydroformylation, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 75. [IF (2011): 2,384]

## 6.2. Az értekezés tárgyában készült rövid közlések

- [14] Keglevich, G.; Kiss, N. Z.; **Bálint, E.**; Jablonkai, E.; Grün, A.; Milen, M.; Frigyes, D.; Greiner I.: Microwave-assisted esterification of phosphinic acids by alcohols, phenoles and alkyl halogenides, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2011**, *186*, 802-803. [IF: 0,716]
- [15] Keglevich, G.; Kiss, N. Z.; **Bálint, E.**; Kovács, R.; Jablonkai, E.; Fazekas, E.; Takács, J.; Kaszás, A.; Blastik, Z.; Grün, A.: Synthesis of Organophosphorus Compounds under Microwave Conditions, *IFMBE Proc.* **2012**, *37*, 1350.
- [16] **Bálint, E.**; Fazekas, E.; Takács, J.; Tajti, Á.; Juranovic, A.; Kocevar, M.; Keglevich, G.: Microwave-assisted synthesis of organophosphorus compounds, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2012**, DOI: 10.1080/10426507.2012.743544. [IF (2011): 0,716]

### 6.3. Az értekezéshez tágabb értelemben kapcsolódó közlemények

- [17] Iliá, G.; Macarie, L.; **Bálint, E.**; Keglevich, G.: Phase transfer catalysis in phosphorous chemistry, *Cat. Rev. – Sci. Eng.* **2011**, *53*, 152. [IF: 7,5]
- [18] Keglevich, G.; **Bálint E.**: The Kabachnik-Fields reaction: mechanism and synthetic use, *Molecules* **2012**, *17*, 12821. [IF (2011): 2,386]
- [19] Keglevich, G.; Grün, A.; **Bálint, E.**: Microwave irradiation and phase transfer catalysis in C-, O- and N-alkylation reactions, *Curr. Org. Synth.* – nyomdában. [IF (2011): 3,434]
- [20] Keglevich, G.; Grün, A.; **Bálint, E.**; Kiss, N. Z.; Jablonkai, E.: Microwave-assisted organophosphorus synthesis, *Curr. Org. Chem.* – nyomdában [IF (2011): 3,064]
- [21] Keglevich, G.; Bagi, P.; **Bálint, E.**; Körtvélyesi, T. *The Synthesis of Platinum Complexes of Cyclic Phosphines and Bisphosphines*, in *Platinum: Compounds, Production and Applications* (Eds. Varennikov, L.; Yedemsky, E.), Chemical Engineering Methods and Technology, Nova Science Publishers, 2013, ISBN-10: 1622579399, ISBN-13: 978-1622579396.

### 6.4. Egyéb közlemények

- [22] Keglevich, G.; Grün, A.; **Bálint, E.**; Kiss, N. Z.; Kovács, R.; Molnár, I. G.; Blastik, Zs.; Tóth, V. R.; Fehérvári, A.; Csontos, I.: Green Chemical Tools in Organophosphorus Chemistry – Organophosphorus Tools in Green Chemistry, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2011**, *186*, 613. [IF: 0,716]
- [23] Jablonkai E.; **Bálint E.**; Balogh, G. T.; Drahos, L.; Keglevich, G.: Cyclic Phosphinates by the Alkylation of a Thermally Unstable 1-Hydroxy-1,2-dihydrophosphinine 1-Oxide and a 3-Hydroxy-3-phosphabicyclo[3.1.0]hexane 3-Oxide, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2012**, *187*, 357. [F (2011): 0,716]

### 6.5. Előadások

1. **Bálint E.**, Keglevich Gy., Grün A.: *Fenol-származékok O-alkilezésének vizsgálata mikrohullámú körülmények között*, XXXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2009.
2. **Bálint E.**, Keglevich Gy., Grün A.: *Fenol-származékok O-alkilezésének vizsgálata mikrohullámú körülmények között*, Nemzetközi Vegyészkonferencia, Marosvásárhely, 2009.
3. **Bálint E.**, Jablonkai E., Grün A., Greiner I., Keglevich Gy.: *O- és N-alkilezési reakciók vizsgálata mikrohullámú körülmények között*, Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Hajdúszoboszló, 2010.
4. **Bálint, E.**, Fazekas E., Takács, J.: *Bisz(foszfa-Mannich) reakciók és foszfa-Michael-addíciók megvalósítása mikrohullámú körülmények között*, XXXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2011.

5. **Bálint, E.**, Keglevich, G.: *Különféle reakciók megvalósítása mikrohullámú körülmények között*, Oláh György Doktori Iskola IX. konferenciája, Budapest, 2012.
6. **Bálint, E.**, Fazekas, E., Holczbauer, T., Czugler, T., Keglevich, G.: *Preparation and crystal structures of some bis(diphenylphosphinomethyl)-amine platinum complexes*, Twentyfirst Slovenian - Croatian Crystallographic Meeting, Szlovénia, Pokljuka, 2012.
7. **Bálint, E.**; Fazekas, E.; Tajti, Á.; Kocevar, M.; Keglevich, G.: *Szerves kémiai reakciók megvalósítása mikrohullámú technika alkalmazásával*. XXXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2012.

#### 6.6. Posztterek

1. **Bálint E.**: *O- és N-alkilezési reakciók vizsgálata mikrohullámú körülmények között*, Oláh György Doktori Iskola VII. konferenciája, Budapest, 2010.
2. Keglevich Gy., Kiss N. Zs., **Bálint E.**, Jablonkai E., Grün A., Milen M., Frigyes D. *Microwave-assisted esterification of phosphinic acids by alkyl halogenides, alcohols and phenols*, Oláh György Doktori Iskola VIII. konferenciája, Budapest, 2011.
3. **Bálint E.**, Jablonkai E., Fazekas E., Takács J., Keglevich Gy. *Microwave-assisted reactions in the phosphorous chemistry*, 8th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Münster, Németország, 2011.
4. **Bálint E.**, Jablonkai E., Fazekas E., Takács J., Keglevich Gy. *Synthesis of potentially biologically active phosphinates and phosphine oxides*, 4th European Conference on Chemistry for Life Science, Budapest, 2011.
5. **Bálint E.**, Jablonkai E., Takács J., Keglevich Gy. *Microwave-assisted reactions of some P- and N-heterocycles*, XIVth Conference on Heterocycles in Bio-organic Chemistry, Brno, Csehország, 2011.
6. **Bálint, E.**, Fazekas, E., Takács, J., Tajti, Á. Keglevich, G. *Microwave-assisted synthesis of organophosphorus compounds*, Microwave and Flow Chemistry Conference, Lanzarote, Spanyolország, 2012.
7. **Bálint, E.**, Fazekas, E., Tajti, Á. Keglevich, G. *Microwave-assisted Double Kabachnik-Fields reactions; NMR properties and utilization of the products*, 9th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Rennes, Franciaország, 2012.
8. **Bálint, E.**; Fazekas, E.; Takács, J.; Tajti, Á.; Kocevar, M.; Keglevich, G.: *Microwave-assisted synthesis of organophosphorus compounds*, 19th International Conference on Phosphorus Chemistry, Rotterdam, Hollandia, 2012.