



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

**FOSZFONSAV-, FOSZFINSAV-ÉSZTEREK, VALAMINT
TERCIER FOSZFIN-OXIDOK ELŐÁLLÍTÁSA
ÉSZTERESÍTÉSSEL ÉS P–C KAPCSOLÁSI REAKCIÓVAL**

Tézisfüzet

Szerző:

Jablonkai Erzsébet

Témavezető:

Dr. Keglevich György

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2015

1. Bevezetés

Napjaink egyik fő feladata környezetünk és ezzel együtt egészségünk megóvása. *Anastas és Warner* a zöldkémia legfontosabb alapelveit 12 pontban foglalta össze¹, melyet 2003-ban további 12 gyakorlatorientáltabb törvénnyel egészítettek ki. Ezen alapelvek szerint a szerves kémiai szintéziseket úgy kell megterveznünk, hogy megújuló nyersanyagból induljanak ki, és a lehető legkisebb legyen az eljárások lépésszáma. Ezzel együtt minimalizálni kell az energiafelhasználást, az oldószerek alkalmazását és a melléktermék kibocsájtását is, mely magában foglalja az atomhatékonyságra való törekvést. Emellett természetesen szem előtt kell tartanunk gazdasági szempontokat is, melyek ideális esetben összhangba hozhatóak az említett zöldkémiai törvényekkel.

Doktori munkámat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszék foszfororganikus és zöldkémiai átalakításokkal foglalkozó kutatócsoportjában végeztem *Keglevich György* egyetemi tanár vezetésével. Kutatómunkám során az előzőekben ismertetett szempontok figyelembevételével, olyan alternatív szintézisek kidolgozását tűztük ki célul, melyek a foszfonsav-, foszfinsav-észterek, valamint tercier foszfin-oxidok gazdaságosabb és hatékonyabb előállítását teszik lehetővé. Kutatási témám két fő altéma köré csoportosítható: „Foszfinátok szintézise foszfinsavakból” és „Foszfonátok, foszfinátok, illetve tercier foszfin-oxidok szintézise P–C kapcsolási reakcióval”. Mindkét altémát zöldkémiai szempontok motiválták.

Kutatócsoportunkban már számos alkalommal bizonyították a mikrohullámú (MW) besugárzás jótékony hatását, miszerint sok esetben javítható a termelés és a szelektivitás, csökkenthető a reakcióidő, elhagyható az oldószer, valamint egyes reakciókban nélkülözhető a katalizátor.² A MW technika előnyeit figyelembe véve, átalakításainkat elsősorban ilyen körülmények között vizsgáltuk.

Bár az általunk előállítani kívánt foszfonsav-, foszfinsav-észterek, valamint foszfin-oxidok gyakorlati szempontból is értékes intermedierek, doktori munkám fő célkitűzésének a könnyen megvalósítható és környezetbarát szintézisek kidolgozását tartom. Ezen kívül nagy hangsúlyt fektettünk a kidolgozott eljárásaink alkalmazhatósági körének vizsgálatára is.

[1] Anastas, P. T.; Warner, J. C., In *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, **1998**.

[2] Keglevich, Gy., *Magy. Kém. Foly.* **2008.**, 114, 81.

2. Irodalmi háttér

2.1. Foszfinsav-észterek, illetve amidok szintézise

A foszfinsav-észterek illetve foszfinsav-amidok legáltalánosabb előállítás módja a foszfinsav-kloridokból kiinduló eljárás, mely költséges és környezetbarát szempontból sem előnyös. A foszfinátok szintézisére jó megoldást jelenthet – mégis kevés irodalmi példa található rá – a foszfinsavak aktiváló ágens felhasználásával végzett észteresítése. Ez esetben a foszfinsavból először egy reakcióképes intermedier képződik, ami nukleofilekkel könnyen reagál. A *Keglevich* és *Kiss* által kidolgozott eljárás szerint a foszfinsavak mikrohullámú (MW) körülmények között alkoholokkal direkt módon észteresíthetők. Azonban a foszfinsav-amidok szintézisére a MW besugárással elősegített direkt amidálás nem alkalmas.

2.2. P–C kapcsolási reakciók

Napjainkban egyre inkább tért hódítanak az átmeneti fém (Pd, Cu, Ni) jelenlétében megvalósított szén–szén kötés kialakítására alkalmas kapcsolási reakciók. Egyre több példa található P–C kapcsolási reakciókra is, melyek széles körben alkalmazhatók foszfinsav-, foszfonsav-észterek, illetve terciér foszfin-oxidok előállítására. Az eredeti *Hirao*-reakcióban az aril-halogenidek és >P(O)H-funkciót tartalmazó vegyületek (dialkil-foszfitek, *H*-foszfinátok, szekunder foszfin-oxidok) reakcióját tetrakis(trifenilfoszfin)-palládium katalizátorral hajtották végre. Az eredeti eljárásban használt drága és levegőre érzékeny Pd(PPh₃)₄ katalizátor kiváltására több alternatív megoldás is született, melyek leginkább valamilyen egy- vagy kétfogú *P*-ligandumot tartalmazó átmeneti fém (Pd, Ni, illetve Cu) komplexet alkalmaznak.

3. Kísérleti módszerek

A mikrohullámú besugárással végzett reakciókat egy 300 W maximális teljesítményű CEM Discover típusú, nyomásfeltétellel ellátott MW reaktorban hajtottuk végre.

A reakcióelegy összetételét gázkromatográfiás (GC), néhány esetben folyadékkromatográfiás (LC-MS) vizsgálatokkal határoztuk meg. A reakcióelegyek tisztítását – a legtöbb esetben – szilikagél állófázison „flash”-kromatográfiával végeztük.

Az előállított vegyületek szerkezetét ³¹P, ¹³C és ¹H NMR spektroszkópiával, valamint HRMS mérésekkel igazoltuk.

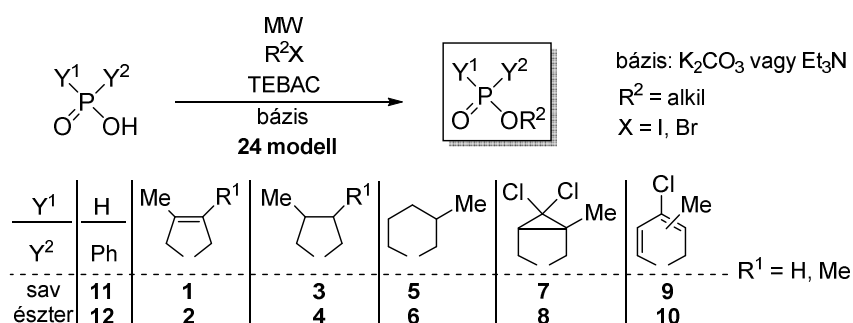
Az elméleti kémiai számításokat B3LYP/6-31G(d,p) módszerrel Gaussian09 programcsomag használatával végezték, az oldószert PCM módszerrel vették figyelembe.

4. Eredmények

4.1. Foszfinsavak alkilező észteresítése

A gyűrűs foszfinsavak (**1**, **3**, **5**, **7** és **9**) szilárd-folyadék alkilező észteresítése K_2CO_3 bázis jelenlétében oldószermentes mikrohullámú (MW) körülmények között kiváló termeléssel szolgáltatta a megfelelő foszfinátokat (**2**, **4**, **6**, **8** és **10**). Az 1-hidroxi-3-metil-, illetve 1-hidroxi-3,4-dimetil-3-foszfólén-1-oxid (**1**), 1-hidroxi-3-metil-, illetve 1-hidroxi-3,4-dimetilfoszfólén-1-oxid (**3**), valamint 1-hidroxi-3-metil-1,2,3,4,5,6-hexahidrofoszfinin-1-oxid (**5**) normál reakcióképességű alkil-halogenidekkel végzett reakciója során a MW és a fázistransfer katalizátor együttes alkalmazása hatékonyabb átalakulást tett lehetővé. A hőre érzékeny foszfinsavak (**7** és **9**) esetén előnyösebbnek találtuk az acetonban való forralást hagyományos melegítés mellett.

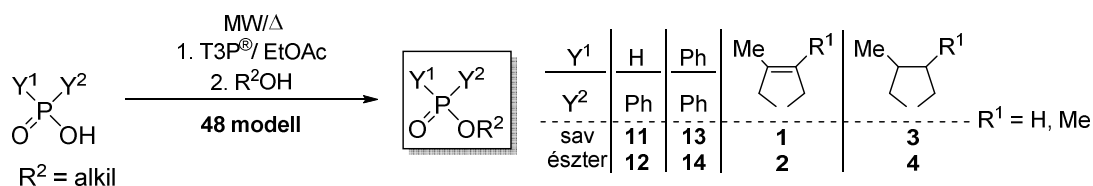
Az aciklikus fenil-*H*-foszfinsav (**11**) alkilező észteresítését trietil-amin bázis jelenlétében homogén fázisban valósítottuk meg.



Az előállított alkil-fenil-*H*-foszfinátokat (**12**) P–C kapcsolási reakciókban hasznosítottuk.

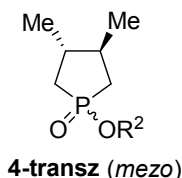
4.2. Foszfinsavak T3P[®] reagens felhasználásával végzett észteresítése és amidálása

A fenil-*H*-foszfinsav (**11**), illetve a ciklikus foszfinsavak (**1** és **3**) észteresítése 1,1 ekvivalens T3P[®] reagens alkalmazásával enyhe körülmények között (25 °C-on 1-2 óra alatt) jó illetve magas termeléssel szolgáltatta a megfelelő termékeket (**12**, **2** és **4**). Ezzel szemben a kevésbé reakcióképes difenilfoszfinsav (**13**) átalakításához magasabb (85 °C-os) hőmérsékletre és MW besugárzásra volt szükség, így 45-49% kihozattal kaptuk az alkil-difenilfoszfinátokat (**14**).

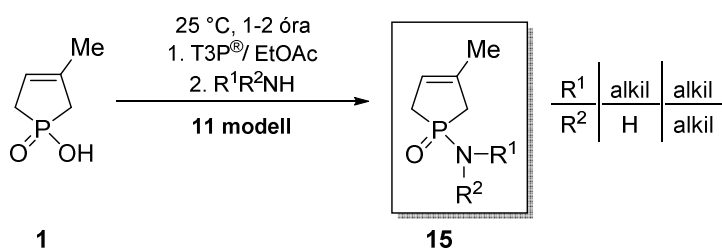


Azt tapasztaltuk, hogy a reakcióképes fenil-*H*-foszfinsav (**11**), illetve 1-hidroxi-3-

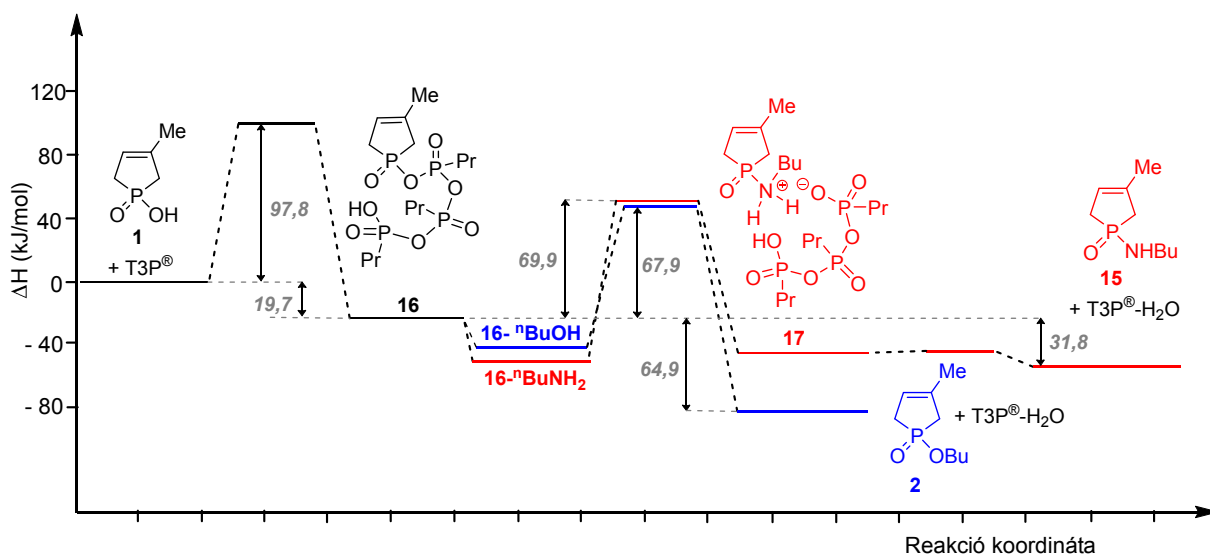
foszfolén-1-oxidok (**1**) észterezéséhez 0,44, illetve 0,66 ekvivalens T3P[®] reagens is elegendő. Ekkor azonban a reakciót 85 °C-on MW körülmények kell végrehajtani. Megfigyeltük továbbá, hogy az 1-hidroxi-3,4-dimetilfoszfolén-1-oxid (**3**, R¹ = Me) észterezése során T3P[®] reagens jelenlétében a termékelegyben főkomponensként a metilcsoportokat *transz* helyzetben tartalmazó izomer (**4-transz**, R¹ = Me) volt jelen, tehát az átalakítás diasztereomerszelektív volt.



A T3P[®] reagens alkalmazásával végrehajtott átalakításokat kiterjesztettük foszfinsav-amidok (**15**) szintézisére is, melyeket korábban csupán foszfinsav-kloridból kiindulva tudtak hatékonyan előállítani.



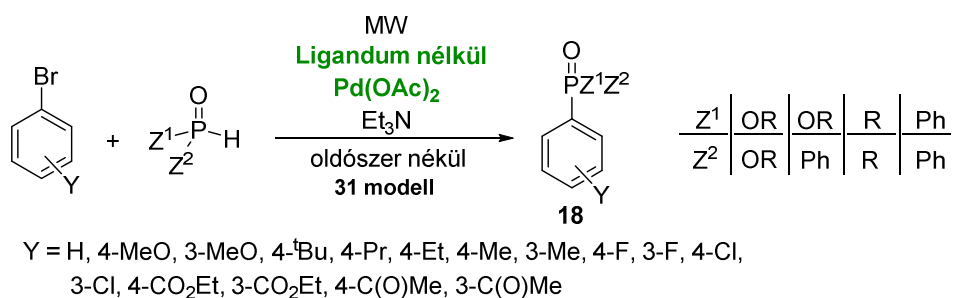
A T3P[®] felhasználásával végzett reakciók energetikai hátterét kvantumkémiai számításokkal derítettük fel, mely során megállapítottuk, hogy T3P[®] jelenlétében mind az észterezés mind az amidálás energianyereséggel járó folyamat, de az észter (**2**, R² = Bu) képződése energetikailag kedvezőbb (1. ábra). Továbbá míg a vegyes anhidrid (**16**) alkohollal való szubsztitúciója egy lépésben vezet az észterhez (**2**, R² = Bu), addig az amidálás esetén a reaktív intermedier (**16**) és az amin reakciója egy stabil protonált formán (**17**) keresztül két lépésben megy végbe.



1. ábra A T3P[®] felhasználásával végzett átalakítások mechanizmusa

4.3. Ligandummentes Pd-katalizált P–C kapcsolási reakciók

Az aril-bromidok és >P(O)H-funkciót tartalmazó vegyületek, úgymint dialkil-foszfítok, alkil-fenil-*H*-foszfinátok és szekunder foszfin-oxidok kapcsolási reakciója Pd(OAc)₂ katalizátor és trietil-amin bázis jelenlétében ligandum nélkül is lejárta. A ligandummentes Pd-katalizált P–C kapcsolási reakciókat homogén fázisban oldószermentes MW körülmények között valósítottuk meg.

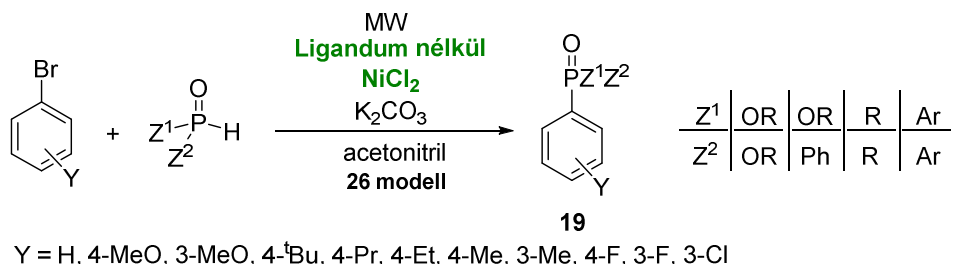


A katalizátormennyiség, a hőmérséklet és a reakcióidő változtatásával meghatároztuk az optimális reakcióparamétereket. A brómbenzol és >P(O)H-vegyületek reakciója a legtöbb esetben 5% Pd(OAc)₂ jelenlétében 150 °C-on 5 perc után teljessé vált. Ezzel szemben a szubsztituált aril-bromidok és dietil-foszfít reakciója során a jó konverzió eléréséhez legtöbb esetben 10% Pd(OAc)₂ katalizátorra és magasabb (175/200 °C) hőmérsékletre volt szükség.

A ligandummentes Pd-katalizált P–C kapcsolással 31 modellvegyületet (**18**) állítottunk elő, bizonyítva ezzel az eljárás általános érvényét.

4.4. Ligandummentes Ni-katalizált P–C kapcsolási reakciók

Új eljárást dolgoztunk ki aril-bromidok és >P(O)H-vegyületek Ni-katalizált P–C kapcsolási reakciójára is. A ligandummentes Ni-katalizált reakciókat NiCl₂ katalizátor és K₂CO₃ alkalmazásával valósítottuk meg. A reakcióelegy heterogenitása miatt az átalakításokat – ezekben az esetekben – acetonitrilben hajtottuk végre. A brómbenzol és dietil-foszfít kapcsolása esetén termikus összehasonlító kísérleteket is végeztünk, mely során etil-difenilfoszfinát melléktermék képződött. A MW technika tehát szelektívebb reakciót tett lehetővé.

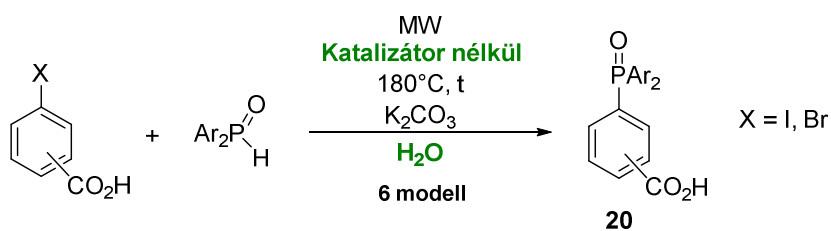


A ligandummentes Ni-katalizált P–C kapcsolási reakciók 150 °C-on 0,75-2 óra után

legtöbb esetben jó termeléssel szolgáltatják a kívánt termékeket (**19**). Ezen eljárást 26 modellvegyület (**19**) előállítására alkalmaztuk.

4.5. Katalizátormentes P–C kapcsolási reakciók

Azt találtuk, hogy a jód-, illetve bróm-benzoésavak reakciója diarilfoszfin-oxidokkal katalizátor nélkül is megvalósítható. A katalizátormentes P–C kapcsolásokat vizes közegben MW körülmények között végeztük, ekkor 180 °C-on 1-3 óra után jó termeléssel kaptuk a megfelelő foszfinoilezett benzoésavakat (**20**), melyeket etil-észterként izoláltunk.



Bár ezen eljárás vonzó megoldást jelenthet aril-halogenidek és diarilfoszfin-oxidok reakciójára, a módszer alkalmazhatósági köre szűk, mivel csupán vízoldható reakcióképes kiindulási vegyületek átalakítására alkalmas.

5. Tézisek

1. Egy egyszerű és hatékony eljárást dolgoztunk ki öt-, illetve hattagú gyűrűs foszfinsavak K₂CO₃ jelenlétében végzett szilárd-folyadék fázisú alkilező észterezésére. A normál reakcióképeségű alkil-halogenidekkel végzett reakciók során a PTC és MW együttes alkalmazása hatékonyabb átalakulást tett lehetővé. Módszert dolgoztunk ki hőre érzékeny gyűrűs foszfinsavak alkilezésére. [1,2,3]
2. Megvalósítottuk a fenil-*H*-foszfinsav homogén fázisú alkilezését, mely során trietil-amint alkalmaztunk bázisként. [7]
3. Eljárást fejlesztettünk ki aciklusos és gyűrűs foszfinsavak T3P[®] reagens felhasználásával megvalósított észterezésére. Bizonyítottuk, hogy a reakcióképesebb foszfinsavak (pl. a fenil-*H*-foszfinsav, a 1-hidroxi-3-foszfolén-1-oxidok) átalakítása során MW körülmények között a sztöchiometrikus mennyiségnél kevesebb T3P[®] reagens is elegendő. [4,5]
4. A T3P[®] reagens alkalmazásával végzett származékképzést foszfinsav-amidok előállítására is kiterjesztettük. [5]
5. Kvantumkémiai számításokkal igazoltuk, hogy a foszfinsavak T3P[®] reagens felhasználásával végzett észterezése és amidálása energianyereséggel jár, és hogy az észter

képződése energetikailag kedvezőbb.

6. Megállapítottuk, hogy az aril-bromidok és dialkil-foszfítok, alkil-fenil-*H*-foszfinátok, illetve szekunder foszfin-oxidok MW besugárzással segített foszfonátokhoz, foszfinátokhoz, valamint tercier foszfin-oxidokhoz vezető kapcsolási reakciója *P*-ligandum nélkül Pd(OAc)₂ katalizátor jelenlétében is hatékonyan megvalósítható. [6,7]
7. Kidolgoztunk egy NiCl₂ által katalizált *P*-ligandummentes P–C kapcsolási reakciót foszfonátok, foszfinátok, illetve triarilfoszfin-oxidok szintézisére. Az átalakításokat K₂CO₃ bázis jelenlétében acetonitril oldószerben MW körülmények között végeztük. [8]
8. Egy zöldkémiai módszert kifejlesztve a jód-, illetve bróm-benzoésavak és diarilfoszfin-oxidok kapcsolási reakcióját katalizátor nélkül K₂CO₃ bázis jelenlétében vizes közegben valósítottuk meg MW besugárzás hatására. [9]

6. Alkalmazási lehetőségek

Az alkilező, valamint a T3P[®] reagens felhasználásával végzett észterezés lehetővé tette, hogy a foszfin-savakat közvetlenül a megfelelő észterekké alakítsuk. Ezen eljárások általánosan alkalmazhatóak foszfinátok szintézisére. A T3P[®] reagenssel elősegített észterezéseket még vonzóbbá teszi az a tapasztalatunk, hogy megfelelő reakcióképesség esetén akár 0,66 ekvivalens is elegendő a segéd reagensből. Ily módon akár ipari méretű észterezések esetén is szóba jöhet az olcsónak nem mondható T3P[®] reagens, és környezetbarát szempontból is előnyösebb az eljárás.

Az általunk kidolgozott ligandummentes P–C kapcsolási reakciók esetén bizonyítottuk, hogy az aril-bromidok és >P(O)H-funkciót tartalmazó vegyületek, úgymint dialkil-foszfítok, *H*-foszfinátok, valamint szekunder foszfin-oxidok kapcsolása egyszerű Pd-, illetve Ni-só jelenlétében is megvalósítható. Tehát a ligandummentes P–C kapcsolási reakciók környezetbarátabb eljárásnak tekinthetők a hagyományos P–C kapcsolási reakciókhoz képest. A Pd-, illetve Ni-katalizált reakciók esetén jó eredményt érhetünk el külön ligandum hozzáadása nélkül is, így csökkenthető az eljárás költsége, továbbá egyszerűsíthető a feldolgozás. Ez a tapasztalatunk további Pd-, illetve Ni-katalizált szintézisekben is hasznosítható.

Figyelemre méltó, hogy mind az alkilező észterezésekben, mind a T3P[®] reagenssel segített észterezésben, mind a P–C kapcsolási reakciókban egyértelmű volt a MW besugárzás pozitív szerepe. Ugyanis hagyományos termikus melegítésre a legtöbb esetben nem volt teljes az átalakulás. E tapasztalatok alapján a MW technika alkalmazása a preparatív kémia számos területén segíthet a hatékonyabb átalakulás elérésében.

7. Publikációk

7.1. Az értekezés alapját képező teljes tudományos közlemények

- [1] Bálint E., **Jablonkai E.**, Bálint M., Keglevich Gy.: Alkylating Esterification of 1-Hydroxy-3-phospholene Oxides under Solventless MW Conditions; *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 211-214. [IF: **1,044**; JE: **45%**; I: **2**]
- [2] Keglevich G., Bálint E., Kiss N. Zs., **Jablonkai E.**, Hegedűs L., Grün A., Greiner I.: Microwave-Assisted Esterification of Phosphinic Acids; *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1802-1810. [IF: **3,064**; JE: **33%**; I: **1**]
- [3] **Jablonkai E.**, Bálint E., Balogh Gy. T., Drahos L., Keglevich Gy.: 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*, 357-363. [IF: **0,601**, JE: **70%**]
- [4] **Jablonkai E.**, Milen M.; Drahos L., Keglevich Gy.: Esterification of five-membered cyclic phosphinic acids under mild conditions using propylphosphonic anhydride (T3P[®]); *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5873-5875. [IF: **2,391**, JE: **100%**; I: **2**]
- [5] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: *P*-ligand-free, microwave-assisted variation of the Hirao reaction under solvent-free conditions; the P-C coupling reaction of >P(O)H species and bromoarenes, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4185-4188. [IF: **2,391**, JE: **100%**; I: **4**]
- [6] Keglevich Gy., **Jablonkai E.**, Balázs L. B.: A „green” variation of the Hirao reaction: the P-C coupling of diethyl phosphite, alkyl phenyl-*H*-phosphinates and secondary phosphine oxides with bromoarenes using a *P*-ligand-free Pd(OAc)₂ catalyst under microwave and solvent-free conditions; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22808-22816. [IF: **3,708**, JE: **70%**; I: **1**]
- [7] **Jablonkai E.**, Henyecz R., Milen M., Kóti J., Keglevich Gy.: T3P[®]-assisted esterification and amidation of phosphinic acids; *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8280-8285. [IF: **2,817**, JE: **60%**]
- [8] Jablonkai E., Balázs L. B., Keglevich Gy.: A *P*-ligand-free Ni-catalyzed variation of the Hirao reaction under MW condition; *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 197-202. [IF: **2,537**, JE: **85%**]
- [9] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.; Catalyst-free P-C coupling reactions of halobenzoic acids and secondary phosphine oxides under microwave irradiation in water, *Tetrahedron Lett.*

2015, 56, 1638-1640. [IF: 2,391, JE:100%]

7.2. Az értekezés tárgyában készült rövid közlések

- [10] Keglevich Gy., Kiss, N. Zs., Bálint E., **Jablonkai E.**, Grün A., Milen M., Frigyes D., Greiner I.: Microwave-Assisted Esterification of Phosphinic Acids by Alcohols, Phenols, and Alkyl Halogenides; *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2011**, 186, 802-803. [IF: 0,716; JE: 33%]
- [11] Keglevich Gy., Kiss N. Zs., Bálint E., Kovács R., **Jablonkai E.**, Fazekas E., Takács J., Kaszás A., Blastik Zs., Grün A.: Synthesis of Organophosphorus Compounds under Microwave Conditions, *IFMBE Proc.* **2011**, 37, 1350-1353. [IF: –, JE: 15%]
- [12] **Jablonkai E.**, Balázs L. B., Keglevich Gy.: MW-Assisted P-C coupling reaction using P-ligand-free Pd(OAc)₂ catalyst; *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2015**, 190, 660-663. [IF: 0,827, JE: 70%]
- [13] Keglevich Gy, Kiss N. Zs., **Jablonkai E.**, Bálint E., Mucsi Z.: The potential of microwave in organophosphorus syntheses; *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2015**, 190, 647-654. [IF: 0,827, JE: 50%]

7.3. Az értekezés tárgyában készült összefoglaló közlések

- [14] Keglevich Gy., Grün A., Bálint E., Kiss N. Zs., **Jablonkai E.**: Microwave-Assisted Organophosphorus Syntheses; *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 545-554. [IF: 2,537; JE: 50%; I: 2]
- [15] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: P-C Formation by Coupling Reactions Utilizing >P(O)H Species as the Reagents; *Curr. Org. Synth.* **2014**, 11, 429-453. [IF: 2,439, JE: 100%]
- [16] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: Advances and New Variations of the Hirao Reaction; *Org. Prep. Proc. Int.* **2014**, 46, 281-316. [IF: 1,185, JE: 100%; I: 1]
- [17] Keglevich Gy., Grün A., Bagi P., Bálint E., Kiss N. Zs., Kovács R., **Jablonkai E.**, Kovács T., Fogassy E., Greiner I.: Environmentally friendly chemistry with organophosphorus syntheses on the focus, *Period. Polytech.* **2015**, 59, 82-95. [IF: 0,130, JE: 20%]
- [18] Keglevich Gy., Kiss N. Zs., Mucsi Z., **Jablonkai E.**, Bálint E.: The Synthesis of Phosphinates – Traditional Versus Green Chemical Approaches; *Green Proc. Synth.* **2014**, 3, 103–110. [IF: 1,125, JE: 50%]

- [19] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: A survey of the palladium-catalyzed Hirao reaction with emphasis on green chemical aspects. *Curr. Green Chem.* **2015** (nyomdában). [IF: –, JE:100%]
- [20] **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: P-C coupling Reactions under environmentally-friendly conditions, in *Advances in Engineering Research* (Eds. Victoria M. Petrova), Nova Science Publishers, **2015**, vol. 10, ISBN: 978-1-63482-815-4. [IF: –, JE:100%]

7.4. Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó cikk

- [21] **Jablonkai E.**, Drahos L., Drzazga Z., Pietrusiewicz M. K., Keglevich Gy.: 3-P=O-Functionalized Phospholane 1-Oxides by the Michael Reaction of 1-Phenyl-2-phospholene 1-Oxide and Dialkyl Phosphites, *H*-Phosphinates, or Diphenylphosphine Oxide, *Heteroatom Chem.* **2012**, 23, 539-544. [IF: 1,577, JE: 100%]

7.5. Előadások

1. **Jablonkai E.**, Bálint E., Keglevich Gy.: Foszfinsavak alkilező észteresítésének vizsgálata, *Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2012.
2. **Jablonkai E.**, Bálint E., Keglevich Gy.: *P*-heterociklusok funkcionálizálása: Alkilezés, Észteresítés és Michael-addíció, *Heterociklusos és Elemorganikus Kémiai Munkabizottság ülése*, Balatonszemes, 2013.
3. **Jablonkai E.**, Balázs L. B., Keglevich Gy.: Hirao-reakció megvalósítása Pd(II) só jelenlétében *P*-ligandum alkalmazása nélkül, *Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2013.
4. **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: A mikrohullámú technika alkalmazásának lehetőségei katalitikus reakciókban, *X. Oláh György Doktori Iskola Konferenciája*, Budapest, 2013.
5. **Jablonkai E.**, Henyecz R., Balázs L. B., Keglevich Gy.: Foszfor-heterociklusok és más analóg vegyületek funkcionálizálása észteresítési és P-C kapcsolási reakciókkal, *Heterociklusos és Elemorganikus Kémiai Munkabizottság ülése*, Balatonszemes, 2014.

7.6. Poszterek

1. **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: MW-assisted Alkylating Esterification and Michael addition, *IX. Oláh György Doktori Iskola Konferenciája*, Budapest, 2012.
2. **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: >P(O)H-funkciót tartalmazó reagensek Michael-addíciója 2-foszfolén-oxidra, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2013.
3. **Jablonkai E.**, Balázs L. B., Keglevich Gy.: P-C kapcsolat *P*-ligandummentes Pd

- katalizátorral, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2013.
4. **Jablonkai E.**, Balázs L. B., Keglevich, Gy.: A *P*-Ligand-Free Palladium-Catalyzed Version of the Hirao Reaction, *15. Österreichische Chemietage*, Graz, 2013.
 5. **Jablonkai E.**, Balázs L. B., Keglevich Gy.: MW-Assisted P-C Coupling Reaction Using *P*-Ligand-Free Pd(OAc)₂ Catalyst, *International Conference Phosphorus Chemistry*, Dublin, 2014.
 6. **Jablonkai E.**, Keglevich Gy.: P–C kapcsolás *P*-ligandummentes mikrohullámú körülmények között, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2015.
 7. **Jablonkai E.**, Henyecz R., Ábrányi-Balogh P., Milen M., Keglevich Gy.: Foszfinsav-észterek és amidok szintézise T3P[®] reagens alkalmazásával, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2015.