



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Oláh György Doktori Iskola

**Biomassza-alapú ionos folyadékok előállítása és
alkalmazhatóságuk vizsgálata átmenetifém-katalizált
kapcsolási reakciókban**

Tézisfüzet

Orha László

okleveles vegyész

Témavezető:

Prof. Mika László Tamás

egyetemi tanár

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Budapest

2020

BEVEZETÉS

A biomassza az ipari forradalomig meghatározó szerepet töltött be az emberiség életében, azóta elsősorban a fosszilis nyersanyagforrások (először kőszén, később kőolaj és földgáz) átalakításával nyerjük a nagymértékben funkcionalizált vegyipari végtermékeket. A fosszilis nyersanyagtartalmak gyors csökkenése vezetett annak felismeréséhez, hogy ezt a nyersanyagforrást ahol csak lehet, fokozatosan megújulókkal kell helyettesíteni. A technológiai megvalósíthatóságon kívül a biomassza-alapú vegyipar kulcskérdése, hogy a rendelkezésre álló megművelhető földterület, figyelembe véve a vegyipari alapanyagok piacának méretét, elegendő-e a szükséges nyersanyagok megtermeléséhez. Számításokkal bizonyították, hogy a közlekedéshez szükséges nyersanyagigény biomassza alapon nem fedezhető,¹ a kisebb mennyiségben felhasznált vegyi anyagok, mint pl. az oldószerek egy részének megújuló forrásból történő kiváltása azonban jelentősen hozzájárulhat az adott terület fosszilis nyersanyagigényének csökkentéséhez, valamint egy adott folyamat környezetbaráttá alakításához.

Az oldószerek, melyek jelentős részét kőolaj-alapon állítják elő, a vegyipar szinte nélkülözhetetlen segédanyagai, de a toxicitás, a magas gőznyomás és a gyúlékonyság komoly kockázatot jelent az alkalmazás során. A hagyományos oldószerek kiváltása kedvezőbb tulajdonságú (kisebb gőznyomású, kisebb toxicitású, kisebb gyúlékonyságú) zöld oldószerekkel fontos lépés lehet a tisztább vegyipar megvalósításának irányába. Ezek körütekintő megválasztásával eleget tehetünk a zöld kémia ötödik alapelvének, miszerint „a segédanyagok (oldószerek, elválasztást segítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, és amennyiben szükséges, ezek zöldek legyenek”.² Az ionos folyadékok rendkívül kis gőznyomásuk, kis gyúlékonyságuk, tulajdonságaik hangolhatósága miatt napjainkban népszerű környezetbarát oldószerek, biomassza alapon előállítva pedig kifejezett környezeti előnnyel jár a használatuk. Doktori munkám célkitűzése az volt, hogy ötvözzem a környezetbarát oldószerek használatában rejlő előnyöket a fosszilis nyersanyagok kiváltásának lehetőségével, melynek érdekében új, biomassza alapú ionos folyadékokat állítottam elő és oldószerként történő alkalmazhatóságukat tártam fel.

(1) Cséfalvay, E.; Akien, G. R.; Qi, L.; Horváth, I. T.. *Catal. Today* **2015**, 239, 50–55.

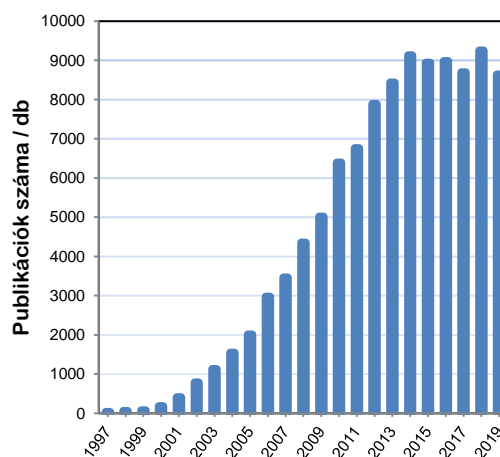
(2) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University: Oxford, 1998.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A leggyakrabban alkalmazott oldószerek jellemzően ártalmasak a környezetre és az egészségre. Ismert példa a CFC-k (chlorofluorocarbon, azaz klór-, és fluorszubsztituenseket tartalmazó szénhidrogének) ózonkárosító hatása,³ a klórozott szénhidrogének toxicitása, általában véve a hagyományos oldószerek nagy gőznyomása, éterek peroxidképzésre való hajlama⁴ stb. Az oldószermentes kémia előnye, hogy megszabadulhatunk az oldószerek használatából eredő problémáktól. A gyakorlatban azonban korlátozottak a lehetőségeink az oldószerek elhagyására, mivel a keveredés, a hőtranszfer, az anyagtranszfer és a feldolgozás a legtöbb esetben folyadék közegben a leghatékonyabbak. Amennyiben tehát a folyamat nem végezhető oldószermentesen, lehetőleg környezetbarát, úgynevezett zöld oldószert alkalmazását kell előtérbe helyezni. A vegyipari átalakítások környezetbarátabbá tételének kutatásai vezettek ahhoz, hogy a vizet, a fluoros oldószereket, a szuperkritikus szén-dioxidot és az ionos folyadékokat zöld oldószereknek tekinthessük.

Ionos folyadékoknak a 100 °C alatti olvadásponttal rendelkező sókat nevezzük, a gyakorlatban azonban legtöbbször a szobahőmérsékleten is folyadék halmazállapotú ionos vegyületeket értjük alattuk. Egyre növekvő népszerűségük (1. ábra) is jelzi azt, hogy a zöld oldószerek kutatásának középpontjában állnak; egy sor iparilag fontos átalakítást valósítottak meg ionos folyadékokban, némelyeket ipari méretekben is alkalmaznak.

Általánosságban elmondható, hogy a napjainkban alkalmazott ionos folyadékok kationjai nagyméretű, jellemzően aszimmetrikus, szerves kationok (pl. ammónium, foszfónium, imidazólium, pirimidínium, pirrolidínium), az anionok pedig halogenid-ionok (klorid, bromid), komplex fémionok (alumínium-heptaklorid, vas-heptaklorid stb.) vagy egyszerű szerves anionok (trifluormetánszulfonát, acetát, trifluoracetát, bisz-trifluormetánszulfonil-



1. ábra Az „ionic liquid” kifejezésre adott találatok száma a SciFinder adatbázisban

- (3) Andino, J. M. *Scientific American online*
<https://www.scientificamerican.com/article/chlorofluorocarbons-cfcs/> (hozzáférés: 2020. április 26.)
- (4) Aycocock, D. F. *Org Proc. Res. Dev.* **2007**, *11*, 156–159.

imid stb.) lehetnek.⁵ Az ionos folyadékok kedvelt zöld reakcióközegei szintetikus átalakításoknak. Népszerűségük oka elsősorban igen kis gőznyomásukban keresendő (pl. 1-butil-3-metil-imidazólum-hexafluorofoszfát: 10^{-10} Pa 25 °C-on),⁶ melynek révén kizárható a párolgással történő veszteség, ezáltal ilyen módon nem szennyezik sem a közvetlen, sem a tágabb környezetet. Az alkotó ionok, illetve ezek szubsztituenseinek megfelelő változtatásával az ionos folyadékok tulajdonságai széles körben variálhatóak, hangolhatóak, mint pl. polaritás, hidrofilitás, más oldószerekkel való elegyedés. Közös jellemzőjük a nagy termikus stabilitás (akár 250–300 °C-ig), így olyan reakciókat is végezhetünk bennük, amelyeket hagyományos közegekben nem tudnánk kivitelezni. Széleskörű alkalmazhatóságukat mutatja, hogy szinte minden iparilag fontos reakcióra találhatunk példát ionos folyadékban elvégezve (1. táblázat).

1. táblázat Ipari jelentőségű reakciók első megvalósítása szobahőmérsékletű ionos folyadékban

Reakciótípus	Ionos folyadék		Név	Évszám
	jelölése	op. (°C)		
Friedel–Crafts-reakció	[EMIM][Al ₂ Cl ₇]	< -25	Wilkes	1986
Hidrogénezés	[BMIM][PF ₆]	-8	Chauvin	1995
Hidroformilezés	[BMIM][PF ₆]	-8	Chauvin	1995
Alkoxi-karbonilezés	[BMIM][BF ₄]	-75	Monteiro	1998
Heck-reakció	[BMIM][PF ₆]	-8	Seddon	1999
Suzuki-kapcsolás	[BMIM][BF ₄]	-75	Welton	2000
Negishi-kapcsolás	[BMIM][BF ₄]	-75	Knochel	2000
Stille-kapcsolás	[BMIM][BF ₄]	-75	Handy	2001
Olefin-metatézis	[BMIM][PF ₆]	-8	Bujsman	2001
Ullmann-típusú kapcsolás	[BMIM][I]	< -50	Ren	2003
Sonogashira-kapcsolás	[BMIM][PF ₆]	-8	Ryu	2002
Hiyama-kapcsolás	[C ₅ MPyrr][Tf ₂ N]	10	Slattery	2009

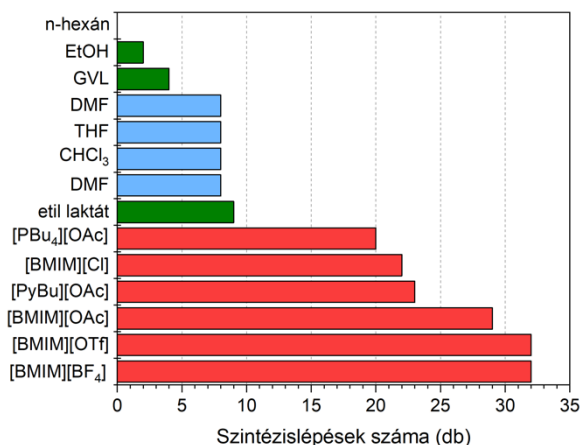
Az ionos folyadékok zöld kémiai szempontjából mérvadó előnyeit árnyalja az a tény, hogy a konvencionális ionos folyadékok előállításához sokkal több reakciólépést igényel, ezáltal több hulladékot termel, mint a hagyományos fosszilis vagy biomassza alapú oldószereké (2. ábra). Philip Jessop zöld oldószerekkel kapcsolatos összefoglalója kiemeli,⁷ hogy előtérbe kell

(5) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182–183*, 419–437.

(6) Paulechka, Y.U.; Kabo, G.J.; Blokhin, A.V.; Vydrov, O.A.; Magee, J.W.; Frenkel, M. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 457–462.

(7) Jessop, P. G. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391–1398.

helyezni a biomassza átalakításával nyerhető ionos folyadékokat, különösen azokat, amelyek kevés lépésben, viszonylag enyhe körülmények között előállíthatók. A γ -valerolakton (GVL) mindössze két lépésben szintetizálható biomasszából, belőle 1 lépésben alkil-4-alkoxi-valerátok készíthetők. Ezek a vegyületek bázikus közegben 4-hidroxivalerát-, illetve 4-alkoxivalerát-anionná alakulnak, mely megnyitja az utat részben vagy egészében biomassza alapú ionos folyadékok előállításához.



2. ábra Különböző oldószerek szintézis lépéseinek száma.⁷ ■: biomassza-alapú oldószer, ■: konvencionális oldószer, ■: konvencionális RTIL

3 KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Az NMR spektrumokat Bruker Avance 250 MHz spektrométeren készítettem. Az ionos folyadékok víztartalmát Karl Fischer titrálással határoztam meg HANNA Instruments 904 készüléken. A pontos molekulatömegeket nagyfelbontású, elektropray ionforrással (ESI) ellátott Q-Exactive Focus hybrid quadrupole-orbitrap tömegspektrométeren (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) határoztam meg. A mintákat 0.1% (V/V) hangyasavat tartalmazó acetonitril-víz 1:1 (V/V) elegyben oldottam, az adott körülmények között a vegyületek protonált formában mérhetők ($[M+H]^+$).

A tetraalkilammónium-kationt tartalmazó ionos folyadékok sűrűségét piknométerrel, viszkozitását Höppler viszkoziméterrel, vezetőképességét Radelkis OK-114 konduktométerrel mértem, az utóbbit 0,01 mol KBr oldattal kalibráltam.

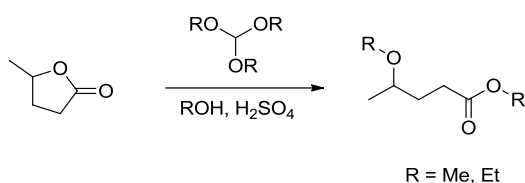
A tetrabutylfoszfónium-kationt tartalmazó ionos folyadékok sűrűségét Anton Paar DMA 4500 M készülékkel, viszkozitását Anton Paar Physica MCR 301 készülékkel, vezetőképességét WTW inoLab® Cond 7110 készülékkel mértem.

A GVL-alapú biooxigenátok és az ionos folyadékok gőznyomását 25 ml-es Hasteloy-C Parr reaktorral és egy hozzá csatlakoztatott Rosemount® Hasteloy-HC-276 digitális gőznyomásmérővel határoztam meg.

4 EREDMÉNYEK

4.1 BIOOXIGENÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

A GVL-alapú alkil-4-alkoxivalerátok előállítása (3. ábra) ismert reakció, viszont gőznyomásuk hőmérsékletfüggését korábban nem vizsgálták. A várakozásoknak megfelelően a hagyományos oldószereknél jóval kisebb gőznyomás jellemzi ezeket az vegyületeket, és zöld kémiai szempontból a kis gőznyomás miatt előnyösebbnek tekinthetők a hagyományos észtereknél (pl. etil-acetát), de a molekulák további reakcióiban keletkező ionos folyadékok egy sor egyéb előnyös tulajdonsággal is rendelkeznek, így ezen ionos folyadékok előállítására és alkalmazhatóságának vizsgálatára tettem a hangsúlyt.



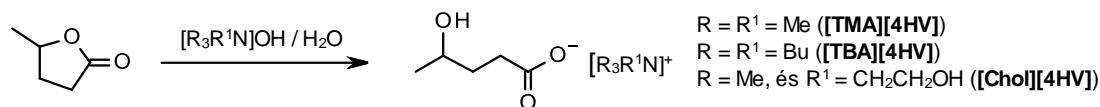
3. ábra GVL-alapú biooxigenátok

4.2 TETRAALKILAMMÓNIUM-KATIONT TARTALMAZÓ IONOS FOLYADÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

Közismert, hogy az észterek lúg hatására alkoholra és a megfelelő karbonsav sójára bomlanak, gyűrűs észterek esetén ugyanez a gyűrű felnyílásával játszódik le. Tetraalkilammónium-hidroxid és GVL reakciójában három szobahőmérsékletű ionos folyadékot állítottam elő: tetrametilammónium-4-hidroxivalerát ([TMA][4HV]), tetrabutilammónium-4-hidroxivalerát ([TBA][4HV]), és kolin-4-hidroxivalerát ([Chol][4HV]), melyek közül a kolin-4-hidroxivalerát anionja és kationja is természetes eredetű, így teljes mértékben „bio-ionos folyadéknak” is nevezhető (4. ábra).

Meghatároztam az előállított ionos folyadékok fontosabb fizikai-kémiai paramétereit: a sűrűség, a vezetőképesség és a viszkozitás hőmérsékletfüggését, melyek más, hasonló ionos folyadékok adataihoz hasonlóan adódtak, azonban a gőznyomás hőmérsékletfüggésének vizsgálatakor kiderült, hogy a 100–120 °C felett gyors bomlás figyelhető meg. Ez a tulajdonság korlátozza e vegyületek alkalmazhatóságát magasabb hőmérsékleten, ezért a

továbbiakban nagyobb termikus stabilitású foszfónium-kationt tartalmazó ionos folyadékok előállítását és vizsgálatát tűztem ki célként.

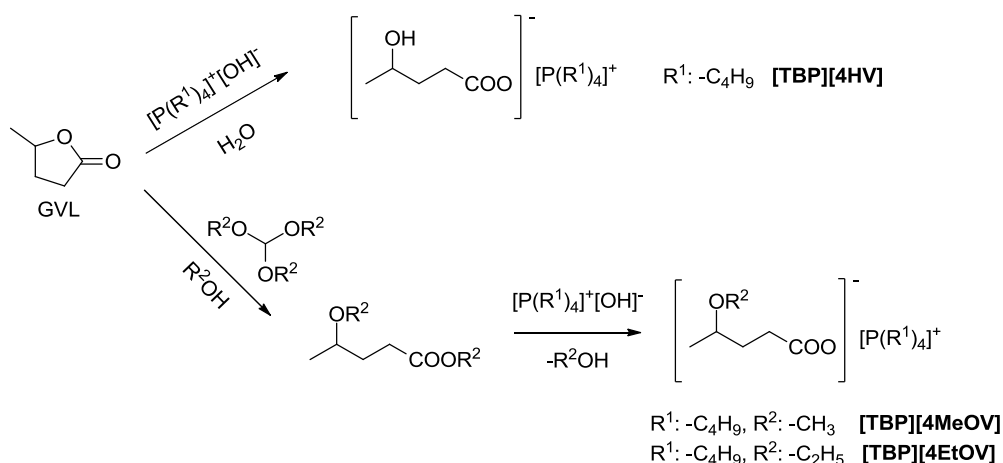


4. ábra Tetraalkilammónium kationt tartalmazó GVL-alapú ionos folyadékok előállítása

4.3 TETRAALKILFOSZFÓNIUM-KATIONT TARTALMAZÓ IONOS FOLYADÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

A tetraalkilammónium-kationhoz hasonló szerkezetű tetraalkilfoszfónium-kation is ismert ionos folyadékok építőköveként. GVL és alkil-4-alkoxivalerátok illetve tetraalkilfoszfónium-hidroxid ([TAP][OH]) reakciójával az ammónium-kation tartalmú ionos folyadékokhoz nagyon hasonló szerkezetű vegyületeket (tetrabutil-foszfónium-4-hidroxisvalerát ([TBP][4HV]), tetrabutilfoszfónium-4-metoxivalerát ([TBP][4MeOV]), tetrabutilfoszfónium-4-etoxivalerát ([TBP][4EtOV])) állítottam elő (5. ábra).

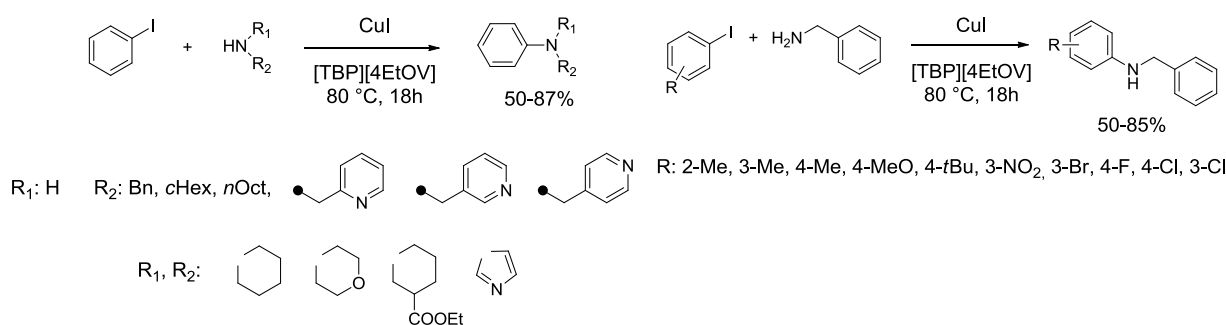
Az új típusú ionos folyadékokon is elvégeztem a fizikai-kémiai paraméterek meghatározását: a gőznyomás, a sűrűség, a vezetőképesség és a viszkozitás hőmérsékletfüggését vizsgáltam, melyek közül kiemelendő a tetraalkilammónium-kation tartalmú ionos folyadékoknál kisebb viszkozitásuk és gőznyomásuk, valamint nagyobb termikus stabilitásuk.



5. ábra Tetraalkilfoszfónium kationt tartalmazó GVL-alapú ionos folyadékok moduláris szintézise

4.4 KATALITIKUS ULLMANN-TÍPUSÚ C-N KAPCSOLÁSI REAKCIÓK

Az ionos folyadékok alkalmazhatóságát keresztkapcsolási reakciókban először Ullmann-típusú kapcsoláson keresztül vizsgáltam. Hagyományos, illetve más GVL-alapú ionos folyadékokkal összehasonlítva a [TBP][4EtOV]-ban értem el a legnagyobb izolált termelést a modellreakcióban. Igazoltam, hogy tetrabutilfoszfónium-4-etoxivalerát ([TBP][4EtOV]) ionos folyadékban végezve a reakciót a CuI katalizátoron kívül nincs szükség hozzáadott segédanyagokra a reakció sikeres elvégzéséhez, valamint bizonyítottam, hogy a víztartalomra is kevésbé érzékeny a folyamat. Jódbenzol és 10 különböző amin, illetve benzilamin és 10 különböző, elektronszívó és elektronküldő csoportot tartalmazó jódbenzol-származék kapcsolásával 20 különböző aromás amint állítottam elő 50–87% izolált termeléssel (6. ábra).

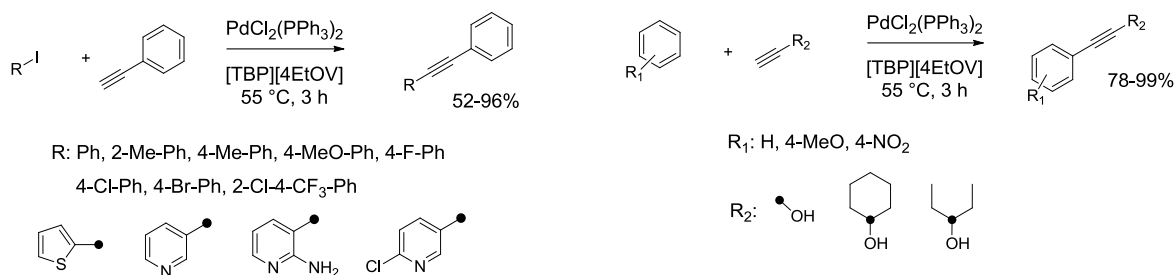


6. ábra Ullmann-típusú kapcsolás [TBP][4EtOV] ionos folyadékban

4.5 PALLÁDIUM-KATALIZÁLT SONOGASHIRA-REAKCIÓ

Az Ullmann-típusú kapcsolás sikere után Sonogashira-reakcióban is alkalmaztam a [TBP][4EtOV] ionos folyadékot. A vizsgálatok alapján hagyományos ionos folyadékokban is végbemegy a kapcsolás a szokásosan alkalmazott bázis és réz ko-katalizátor jelenlétében, viszont ezek, valamint a hozzáadott ligandum is elhagyhatók [TBP][4EtOV] reakcióközeg esetében. Sonogashira-kapcsolás során is bebizonyosodott, hogy a víztartalomra nem érzékeny az általam kifejlesztett katalitikus rendszer. Elektronszívó és elektronküldő csoportot tartalmazó jódbenzol-származékok és egyéb jódaromás vegyületek (piridin és tiofén) valamint 4 különböző monoszubsztituált acetilén-vegyület kapcsolási reakciójában 21 diszubsztituált acetilén-származékot szintetizáltam 52–99% izolált termeléssel (7. ábra).

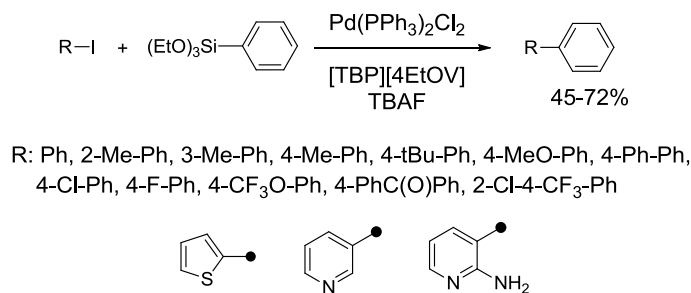
Igazoltam, hogy a katalitikus rendszer, jelentős aktivitásvesztéssel ugyan, de legalább 4 ciklusban újra felhasználható.



7. ábra Sonogashira-reakció [TBP][4EtOV] ionos folyadékban

4.6 KATALITIKUS HIYAMA-KAPCSOLÁS

Az Ullmann-típusú- és a Sonogashira-kapcsoláson keresztül bemutattam, hogy a GVL-alapú [TBP][4EtOV] ionos folyadék alkalmas közege lehet átmenetifém-katalizált keresztkapcsolási reakcióknak, ezért kiterjesztettem alkalmazhatóságát a Hiyama-kapcsolásra is. Hagyományos, illetve más GVL-alapú ionos folyadékokkal összehasonlítva a [TBP][4EtOV]-ban értem el a legnagyobb izolált termelést a modellreakcióban. 15 jódaromás vegyület fenil-trietoxi-szilánnal történő kapcsolását végeztem el, 45–72% izolált termeléssel (8. ábra).



8. ábra Hiyama-reakció [TBP][4EtOV] ionos folyadékban

4.7 AZ ÚJ IONOS FOLYADÉKOK ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK ÉRTÉKELÉSE

Összefoglalva elmondható, hogy az általam előállított GVL-alapú ionos folyadékok ígéretes közegei lehetnek átmenetifém-katalizált kapcsolási reakcióknak, azonban a több mint 50 vegyület előállítása és izolálása során tapasztalt kísérleti megfigyelések alapján az ionos folyadékok oldhatósági tulajdonságai korlátozhatják a bennük kivitelezett reakciók egyszerű,

hatékony feldolgozása utáni újrafelhasználásukat. Ez sajnálatosan korlátozza az alkalmazási területüket. Megjegyzendő, hogy ezeket az eredményeket csak nagyszámú kísérlet elvégzése alapján lehet következtetesképpen levonni. Az ionos folyadékokat alkotó ionok finomhangolása az oldhatósági tulajdonságok módosítására megoldást jelenthet, de ennek kidolgozása nem szerepelt a munkám célkitűzései között. A reakciókat zöld kémiai szempontból vizsgálva azt a megállapítást tehetjük, hogy az extrakció és a kromatográfias feldolgozás miatt az új ionos folyadékok alkalmazása viszonylag nagy környezeti faktort eredményez, mely azonban a könnyen desztillálható oldószerek újrafelhasználhatóságával csökkenthető.

5 TÉZISEK

1. Elsőként bizonyítottam, hogy a γ -valerolakton és a megfelelő tetraalkilammónium-hidroxiid vizes fázisú reakciójával új tetraalkilammónium-kationt tartalmazó szobahőmérsékletű, teljes egészében (kolin-4-hidroxi valerát), vagy részben bio-ionos folyadékok (tetrametilammónium-4-hidroxi valerát és tetrabutilammónium-4-metoxi valerát) állíthatók elő. [1]
2. Elsőként állítottam elő γ -valerolakton és a megfelelő tetraalkilfoszfónium-hidroxiid vizes fázisú reakciójával új tetraalkilfoszfónium-kationt tartalmazó szobahőmérsékletű, részben bio-ionos folyadékot (tetrabutil-foszfónium-4-hidroxi valerát). Elsőként állítottam elő γ -valerolaktonból származtatható alkil-4-alkoxi valerátok és a megfelelő tetraalkilfoszfónium-hidroxiid vizes fázisú reakciójával új tetraalkilfoszfónium-kationt tartalmazó szobahőmérsékletű, részben bio-ionos folyadékokat (tetrabutilfoszfónium-4-metoxi valerát, tetrabutilfoszfónium-4-etoxi valerát). [2]
3. Igazoltam, hogy a tetraalkilfoszfónium-kationt tartalmazó ionos folyadékok viszkozitása még alacsonyabb víztartalom esetén is, ugyanazon hőmérsékleten kisebb, mint a megfelelő tetraalkilammónium-kationt tartalmazó ionos folyadékoké. Igazoltam továbbá, hogy a γ -valerolakton-alapú ionos folyadékok esetében az ammónium-kationt foszfónium-kationra cserélése kisebb gőznyomást és nagyobb termikus stabilitást eredményez. [1][2]

4. Ullmann-típusú, Sonogashira és Hiyama kapcsolási reakciókban elsőként bizonyítottam a tetrabutilammónium-4-etoxivalerát oldószerként történő alkalmazhatóságát, 20, 21, illetve 15 vegyület előállításán és izolálásán keresztül. [2][3][4]
5. Elsőként igazoltam, hogy tetrabutilammónium-4-etoxivalerát oldószerben Ullmann-típusú kapcsolat esetén a hozzáadott bázis és a ligandum, Sonogashira-kapcsolás esetén a réz ko-katalizátor, a hozzáadott bázis és a ligandum elhagyható a reakcióelegyből. [2][3]

6 ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

A GVL-alapú ionos folyadékok moduláris szintézisével – akár a kation, akár az anion finomhangolásával – változatos tulajdonságú új reakcióközegek állíthatók elő. A három bemutatott katalitikus átalakítás sikere alapján feltételezhető, hogy más reakciókban is alkalmazhatók a részben vagy teljes egészében bio-ionos folyadékok.

7 KÖZLEMÉNYEK

A doktori értekezés alapjául szolgáló közlemények:

- [1] Fegyverneki, D.; **Orha, L.**; Láng, Gy.; Horváth I. T. Gamma-valerolactone-based solvents. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1078–1081. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.013. IF: 3,011; I: 144; FI: 139
- [2] **Orha, L.**; Tukacs, J. M.; Gyarmati, B.; Szilágyi A.; Kollár, L.; Mika, L. T. Modular Synthesis of γ -Valerolactone-Based Ionic Liquids and Their Application as Alternative Media for Copper-Catalyzed Ullmann-type Coupling Reactions. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5097–5104. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04775. IF: 6.970; I: 7; FI: 4

- [3] **Orha, L.**; Tukacs, J. M.; Kollár, L.; Mika, L. T. Palladium-catalyzed Sonogashira coupling reactions in γ -valerolactone-based ionic liquids. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2907–2913. DOI: 10.3762/bjoc.15.284. IF: 2.595; I: 0 FI: 0
- [4] **Orha, L.**; Papp, Á.; Tukacs, J. M.; Kollár, L.; Mika, L. T. Tetrabutylphosphonium 4-ethoxyvalerate as a biomass-originated media for homogeneous palladium-catalyzed Hiyama-coupling reactions. *Chem. Papers* **2020**, *74*, 4593-4598. DOI: 10.1007/s11696-020-01287-y. IF: 1.680, I: 0, FI: 0

Egyéb közlemények:

- [5] Mika, L.T.; **Orha, L.**; Farkas, N.; Horvath, I.T. Efficient Synthesis of Water-Soluble Alkyl-bis(m-sulfonated-phenyl)- and Dialkyl-(m-sulfonated-phenyl)-phosphines and Their Evaluation in Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Maleic Acid in Water. *Organometallics* **2009**, *28*, 1593–1596 DOI: 10.1021/om800570r IF: 4.204
- [6] Mika, L. T.; **Orha, L.**; Driessche, E.; Garton, R.; Zih-Perenyi, K.; Horvath, I. T. Water-Soluble-Phosphines-Assisted Cobalt Separation in Cobalt-Catalyzed Hydroformylation. *Organometallics* **2013**, *32*, 5326–5332. DOI: 10.1021/om400579f IF: 4.253
- [7] **Orha, L.**; Rábai, J. Preparation of Novel Fluorous Alkylating Agents and Pyrrolidines from Fluorous γ -Lactone Precursors. *Fluorine Notes* **2017**, *110*, 1–2. DOI: 10.17677/fn20714807.2017.01.01

Könyvfejezet:

- [8] **Orha, L.**; Akien, G. R.; Horváth I. T. Handbook of Green Chemistry. Part 7. Green Synthesis. 4. Synthesis in Green Solvents. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2012. DOI: 10.1002/9783527628698.hgc075

A doktori értekezés témájában tartott szóbeli előadás:

- [9] **Orha, L.;** Mika, L. T. *Cross coupling reactions in gamma-valerolactone-based ionic liquids*. 45th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. Tatranské Matliare, Szlovákia, 2018. május 21–25.

Egyéb szóbeli előadások:

- [10] **Orha, L.;** Koltai, E.; Farkas, N.; Alexin, A.; Faiglné Birkás E. *¹⁴C-izotóppal jelzett AFBM szintézise*. Őszi Radiokémiai Napok, Siófok, 2012. október 8-10.
- [11] **Orha, L.;** Koltai, E.; Farkas, N.; Alexin, A.; Faiglné Birkás E. *Challenges in the reductions of the [ring-¹⁴C]-labelled fluoro-nitrobenzene derivatives*. 12th International Symposium on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds, Princeton, NJ, USA, 2015. június 7–11.
- [12] **Orha, L.,** Fuchs, A.; Kiss, F.; Kladni, L.; Koltai, E.; Sebők, P.; Vargadi, T.; Alexin, A. *Synthesis of ¹⁴C-labelled sulfonylurea type pesticides*. 13th International Symposium on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds, Prága, Csehország, 2018. június 3–7.

