



## Biológiailag aktív cukor szulfátészterek analógjainak, cukor-szulfonátoknak és cukor-metilén-szulfonátoknak szintézise

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Lázár László**

Témavezető: Dr. Lipták András

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar

Debrecen, 2006.

### 1. Az értekezés előzményei és célkitűzései

A szulfatált szénhidrátok széles körben fellelhetők a természetben, főként a sejtfelszínen és az extracelluláris térben. Ezek a nagy biológiai aktivitással rendelkező szulfatált cukrok elsősorban molekuláris szinten lejátszódó felismerési folyamatokban, illetve az intercelluláris kommunikációban vesznek részt. Ezeket a biológiai folyamatokat a biológiai hatással rendelkező molekuláris részben található szulfátésztercsoportok, anionos jellegükből adódóan, főként ionos kötések létrehozásával segítik elő (pl. szénhidrát-fehérje között). Mivel a szulfátésztercsoportok érzékenyek a szulfatázok és az észterázok hidrolitikus hatására, ezért célul tűztük ki nagyobb hidrolitikus stabilitású anionos csoportokat tartalmazó analógok szintézisét. Erre a célra a szulfonát és a metilén-szulfonát csoportokat választottuk. Ezek a negatív töltéssel rendelkező szulfonsav származékok ellenállóbbak az említett enzimekkel szemben, így tovább képesek biztosítani a szerkezetben a biológiai hatást.

A szekunder cukor szulfonsavak és a cukor metilén-szulfonsavak szintézisére alig van példa az irodalomban. A kutatócsoportunk az elmúlt néhány évben intenzív kutatásokat folytatott a cukor szulfonsavak szintézise területén. Én a szekunder cukor szulfonsav és metilén-szulfonsav funkciók szintézisére általánosan alkalmazható módszerek kidolgozásában vettem részt. Ezt először monoszacharid szinten volt célszerű megvalósítani.

A *Mycobacterium avium* glikopeptidolipidjének „core” régiója tartalmaz egy 6-dezoxi-L-talóz komponenst, amely a 4-es helyzetében szulfatált. Elsőként ezt az alkotóelemet, illetve ennek szulfonsav és metilén-szulfonsav analógjait akartuk előállítani metil glikozid formában, biológiai összehasonlítás céljából. Mivel a kívánt talopiranoz származékok szintézisét L-ramnózból terveztük levezetni, ezért kézenfekvőnek tűnt, hogy a megfelelő ramno-4-szulfátészter, -4-szulfonsav és -4-metilén-szulfonsav származékokat is előállítsuk.

Kutatócsoportunkban az 1,2-tiovándorlási reakciók előnyeit felhasználva sikeresen szintetizáltak glüko- és manno-2-szulfonsav származékokat. Az alkalmazott módszer lényege a következő. Ha anomer helyzetben megfelelő tiocsoportot (STr, SPMBn), a kettes helyzetben jó távozó csoportot (OMs) tartalmazó glikozidot megfelelő nukleofillel (OMe)

reagáltatunk, akkor az alkiltiocsoport a kettes pozícióba vándorol. Az így kapott 2-tiocsoportokból az SH-csoport felszabadítható és oxidálható szulfonsavvá, mely történhet egy (*in situ*) vagy két lépésben. Az eddig vizsgált tiocsoportok közül csak a tritiltiocsoport alkalmazása révén sikerült jó hozammal 2-szulfonsavat nyerni. Ezért célul tűztük ki olyan új tiocsoportok felkutatását és tanulmányozását, melyek a vándorlás után könnyen oxidálhatók a megfelelő 2-szulfonsavvá. Erre a célra az acetiltio-, a 2-(trimetilszilil)etiltio- és az alliltiocsoportot választottuk.

## 2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Szintetikus munkám során a modern preparatív szerves kémia makro-, félmikro- és mikromódszereit egyaránt alkalmaztam. A reakciók követésére, az anyagok tiszta-ságának ellenőrzésére vékonyréteg-kromatográfiát, míg a reakcióelegyek tisztítására kristályosítást és oszlopkromatográfiát használtam.

Az előállított vegyületek jellemzése, azonosítása és szerkezetük igazolása a klasszikus analitikai eljárásokkal (elemanalízissel, olvadáspont és fajlagos forgatóképesség meghatározásával), valamint a modern MALDI-TOF MS tömeg-spektrometriával és <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópiás módszerek alkalmazásával történt. Az NMR vizsgálatok során a termékek teljes <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR hozzárendelése kétdimenziós technikák alkalmazásával (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, TOCSY és <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC) történt.

## 3. Az értekezés új tudományos eredményei

### 3.1. *Talo-* és *ramno-4-O-szulfátészterek*, *-4-szulfonátok* és *-4-metilén-szulfonátok* előállítása

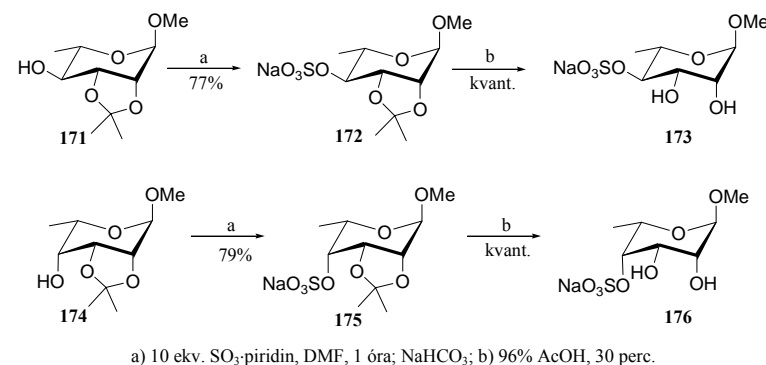
A célkitűzésben megfogalmazottak szerint elsőként a *Mycobacterium avium* glikopeptidolipidjének „core” régiójában található egyik monoszacharid alkotóelemet, a 4-es helyzetben szulfatált 6-dezoxi-L-talopiranóz részt állítottam elő, metil-glikozid

formájában (**176\***), illetve ennek metilén-szulfonát (**181**) és szulfonát (**197**) analógjait szintetizáltam. Előállítottam ezek *ramno* megfelelőit, vagyis a *ramno-4-O-szulfátészter* (**173**), *-4-metilén-szulfonát* (**183**) és *-4-szulfonát* (**189**) analógokat is.

#### 3.1.1. *Talo-* és *ramno-4-O-szulfátészterek* kialakítása

A megfelelő *ramno-4-O-szulfát* származék szintézisét a metil-2,3-*O*-izopropilidén- $\alpha$ -L-*ramno*piranozidból (**171**) kiindulva valósítottam meg. A **171** vegyületet kezeltem kéntrioxid-piridin komplex-szel DMF-ben, majd a nyert 4-*O*-szulfát származékról (**172**) ecetsavas hidrolízissel, kvantitatívan távolítottam el az izopropilidén védőcsoportot, s így megkaptam a kívánt metil-4-*O*-nátriumszulfonáto- $\alpha$ -L-*ramno*piranozid (**173**) célvegyületet.

A kívánt *talo-4-O-szulfát* származékot metil-6-dezoxi-2,3-*O*-izopropilidén- $\alpha$ -L-talopiranozidból (**174**) kiindulva, a *ramno* származékoknál használt eljárás szerint állítottam elő. A szulfátésztercsoport kialakítását ( $\rightarrow$ **175**) követően ebben az esetben is savas hidrolízissel nyertem a kívánt metil-4-*O*-nátriumszulfonáto- $\alpha$ -L-talopiranozid (**176**) célvegyületet (1. ábra).

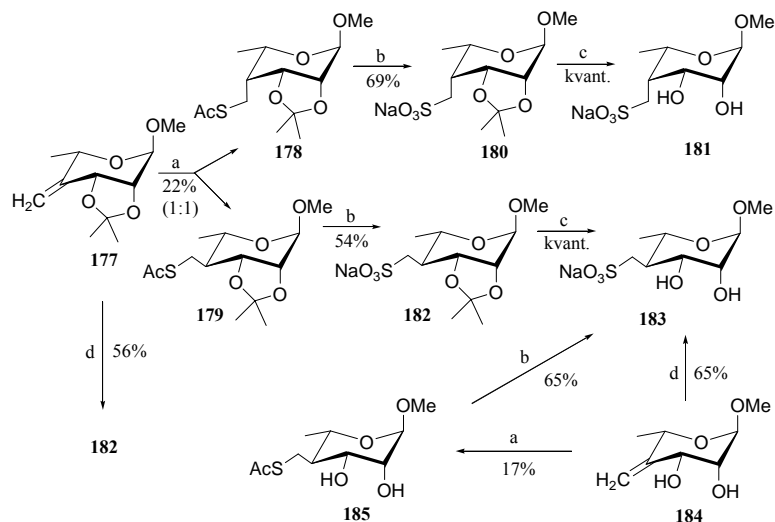


1. ábra

\* A vegyületek számozása megegyezik az értekezésben használttal.

### 3.1.2. *Talo-* és *ramno-4*-metilén-szulfonátok előállítása

A kívánt *talo-* és *ramno-4*-metilén-szulfonsav származékok előállítása során kétféle módszert használtam. Az első esetben, a megfelelő 4-exometilén származékokból (**177** és **184**) kiindulva, először tioleccsavas addíciót hajtottam végre AIBN gyökinitiator jelenlétében, majd ezt követően a nyert acetiltimetil származékokat (**178**, **179** és **185**) Oxonnal ( $2\text{KHSO}_5$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) metilén-szulfonsavvá (**180**, **182** és **183**) oxidáltam. A **180** és a **182** védett metilén-szulfonsav származékokról eltávolítva az izopropilidén védőcsoportokat, a kívánt **181** és **183** célvegyületeket nyertem. A második módszernél  $\text{NaHSO}_3$ -ot addicionáltam a **177** és **184** exometilén származékokra *t*-butil-perbenzoát jelenlétében, így egy lépésben jutottam el a megfelelő **182** és **183** metilén-szulfonsav származékokhoz (2. ábra).



a) 5 ekv. AcSH, AIBN, toluol,  $80^\circ\text{C}$ , 8 óra; b) 2.5 ekv. Oxon, 20 ekv. KOAc, AcOH; c) 96% AcOH,  $60^\circ\text{C}$ , 1 óra; d) 10 ekv.  $\text{NaHSO}_3$ , *t*-butil-perbenzoát, EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ , reflux, 4 óra.

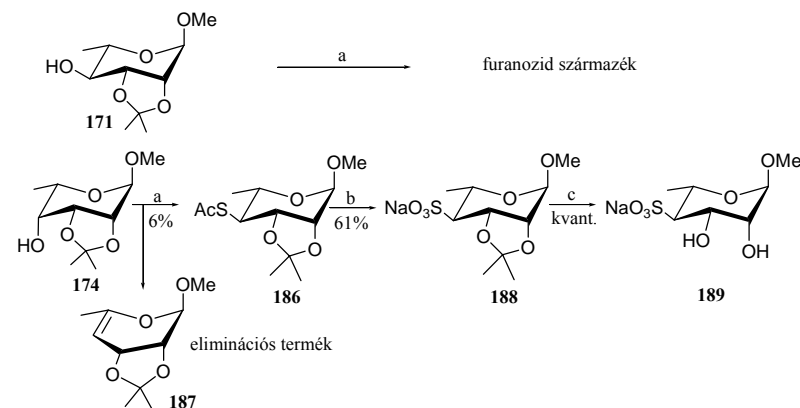
2. ábra

Eddigi munkám során a  $\text{NaHSO}_3$ -tal végzett addícióknál a két lehetséges termék közül mindig csak az *ekvatoriális* származékot kaptam. A tioleccsavas addíció esetében viszont nem tapasztaltam ilyen egyértelmű sztereoselektivitást. Míg a **184** exometilén származékból kiindulva szelektíven csak az *ekvatoriális* acetiltimetil származékot (**185**)

nyertem, addig a **177** exometilén származék esetében gyakorlatilag 1:1 arányban képződött *axiális* (**178**) és *ekvatoriális* (**179**) termék is.

### 3.1.3. *Talo-* és *ramno-4*-szulfonátok szintézise

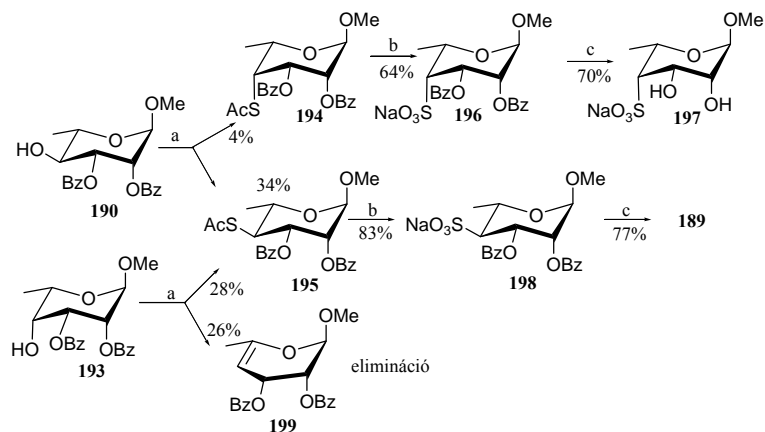
A *talo-* és *ramno-4*-szulfonsav származékok előállításához intermolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciókat alkalmaztam. Elsőként a négyes helyzetben szabad hidroxilcsoportot tartalmazó *ramno* és *talo* származékokat (**171** és **174**) kezeltem trifluorometán-szulfonsav-anhidriddel, majd a nyert 4-*O*-triflát származékokat reagáltattam kálium-tioacetáttal. Az elvégzett reakciók során a **171** vegyületből a kívánt *talo-4-S*-acetyl származék helyett egy furanozid típusú vegyületet kaptam. A **174** vegyületből kiindulva már sikerült izolálnom a várt *ramno-4-S*-acetyl származékot (**186**), de csak igen szerény hozammal, ugyanis főtermékként a **187** eliminációs termék képződött. A **186** tioacetyl származékot Oxonnal ecetsavban oxidáltam, majd az így nyert *ramno-4*-szulfonsav származékról (**188**) eltávolítva az izopropilidén védőcsoportot a **189** célvegyületet kaptam (3. ábra).



a)  $\text{TF}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , piridin; 2.5 ekv. KSAc, DMF,  $60^\circ\text{C}$ , 2 óra; b) 2.5 ekv. Oxon, 20 ekv. KOAc, AcOH; c) AcOH 96%,  $60^\circ\text{C}$ , 1 óra.

3. ábra

A *talo-4-S*-acetyl származék sikertelen előállítása és a *ramno-4-S*-acetyl származék kialakítása során elért alacsony hozamok miatt, a kettes és a harmas helyzetben használt izopropilidén-csoport helyett benzoil védőcsoportok alkalmazásával próbálkoztunk.



a)  $\text{Tf}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , piridin; 2.5 ekv. KSAc, DMF,  $60^\circ\text{C}$ , 2 óra; b) 10 ekv. 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 ekv. NaOAc, AcOH,  $50^\circ\text{C}$ , 24 óra; c) NaOMe, MeOH.

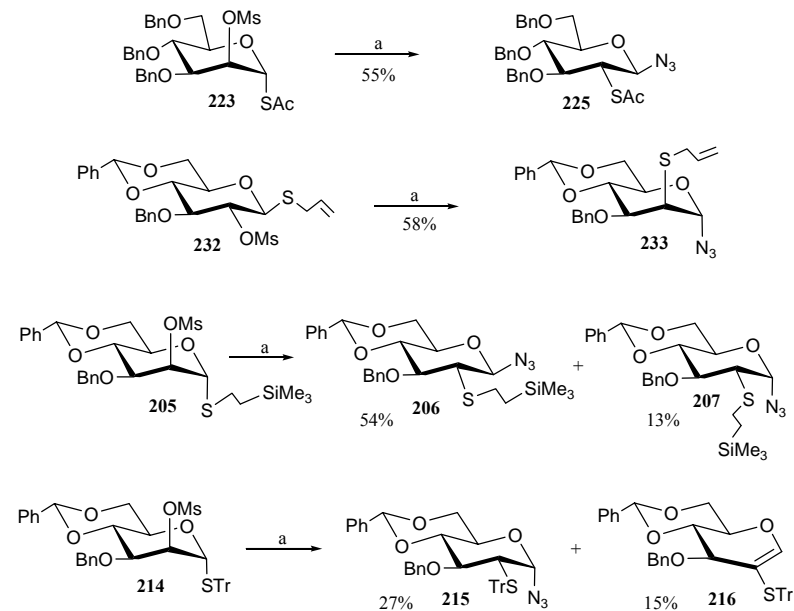
4. ábra

A megfelelő *ramno*-2,3-*O*-benzoiil származékból (**190**) kiindulva, és a fentiekben használt eljárást követve, már sikerült előállítani a kívánt *talo*-4-acetiltio származékot is (**194**), de nagy meglepetésemre főtermékként a *ramno* izomert (**195**) kaptam. Ez csak akkor lehetséges, ha nem tisztán  $\text{S}_\text{N}2$ -típusú mechanizmus szerint játszódott le a reakció. Az így kapott *talo* és *ramno*-4-acetiltio származékokat (**194** és **195**) hidrogén-peroxiddal szulfonsavvá oxidáltam ( $\rightarrow$ **196** és  $\rightarrow$ **198**), majd a benzoiil védőcsoportok eltávolítása után a kívánt **189** és **197** célvegyületeket nyertem. Ezután, a **190** vegyülethez hasonlóan, a megfelelő *talo*-2,3-*O*-benzoiil származékot (**193**) is kezeltem trifluormetán-szulfonsav-anhidriddel, majd kálium-tiolacetáttal reagáltatva főtermékként a kívánt *ramno*-4-*S*-acetyl származék (**195**) képződött, bár jelentős mennyiségű eliminációs terméket (**199**) is kaptam (4. ábra).

### 3.2. Cukor-2-szulfonsavak előállítása

A célkitűzéseknek megfelelően intramolekuláris nukleofil szubsztitúciós (tiovándorlási) reakciókat is használtam szekunder szulfonsavak előállítása során. Az anomer helyzetben egy megfelelő tiocsoportot, a kettes helyzetben egy jó távozó csoportot (pl.: *O*-mezil) tartalmazó származékot nukleofillel reagáltatva az alkil-/acil-tiocsoport a

kettes pozícióba vándorol. Az így kapott 2-tiocsoportokból az SH-csoport felszabadítható és szulfonsavvá oxidálható, mely történhet egy vagy két lépésben. Ezt az eljárást követve sikeresen állítottam elő *glüko*- és *manno*-2-szulfonsav származékokat (**208**, **209**, **226** és **239**). Négy új típusú tiolvédőcsoportot használtam (tritol-, 2-(trimetilszilil)etil-, acetyl- és az allilcsoportot), melyből az utolsó hármat én alkalmaztam elsőként az 1,2-tiovándorlási reakcióknál. A vándorlási reakciók során kapott 2-tiocsoportokat minden esetben sikeresen alakítottam át a megfelelő 2-szulfonáttá.



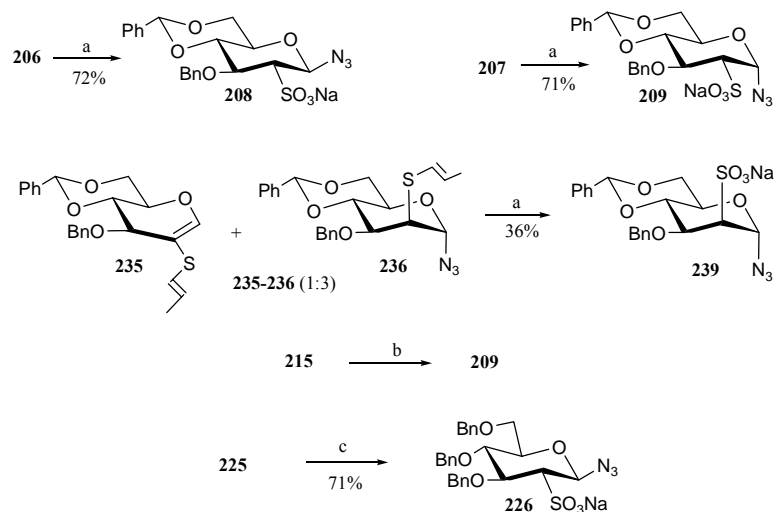
a) 10 ekv.  $\text{NaN}_3$ , DMF,  $0^\circ\text{C}$ , 1 óra (**223**),  $70^\circ\text{C}$ , 8 óra (**205** és **232**),  $80^\circ\text{C}$ , 72 óra (**214**).

5. ábra

A megfelelő 2-*O*-mezil származékokból (**205**, **214**, **223** és **232**) kiindulva, mind a négy tiocsoport esetében végeztem vándorlási reakciókat nátrium-azid nukleofil jelenlétében, DMF-et használva oldószerként. Míg az acetiltio- és az alliltiocsoportoknál csak a megfelelő 1,2-*transz* termék képződött (**225** és **233**), addig a 2-(trimetilszilil)etil-tiocsoport esetében 4:1 arányban kaptam 1,2-*transz* (**206**) és 1,2-*cisz* (**207**) terméket is. A tritiltiocsoportnál végzett reakció során 2:1 arányban 1,2-*cisz* (**215**) és eliminációs terméket (**216**) nyertem (5. ábra).

Lényegesnek tartom megemlíteni, hogy a vizsgált tioglikozid vándorlási reakciók lejátszódásához általában elengedhetetlen a 70-80 °C hőmérséklet, ugyanakkor az 1-S-acetil csoport esetében ezek a reakciók akár 0 °C-on is gyorsan végbemennek.

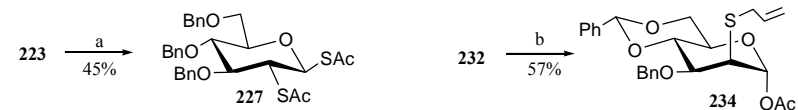
A 2-S-[2'-(trimetilszilil)etil] (**206** és **207**) származékokból, valamint a **233** vegyület izomerizációja révén nyert szétválaszthatatlan keverékből (**235-236** 1:3), két lépésben, higany-trifluoracetát és Oxon használatával a megfelelő 2-szulfonsav származékokat (**208**, **209** és **239**) kaptam. A 2-S-tritil származéknál (**215**) Oxont és a 2-S-acetil származék (**225**) esetében pedig hidrogén-peroxidot alkalmazva, egy lépésben kaptam a kívánt 2-szulfonátokat (**209** és **226**, 6. ábra). A legjobb tudomásunk szerint ilyen típusú bifunkciós molekulák előállításáról mások még nem számoltak be.



a) 1.5 ekv. Hg(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 6 óra; 2.5 ekv. Oxon, 20 ekv. KOAc, AcOH, 4 óra; b) 2.5 ekv. Oxon, 20 ekv. KOAc, AcOH, 16 óra; c) 10 ekv. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ekv. NaOAc, AcOH, 50 °C, 24 óra.

6. ábra

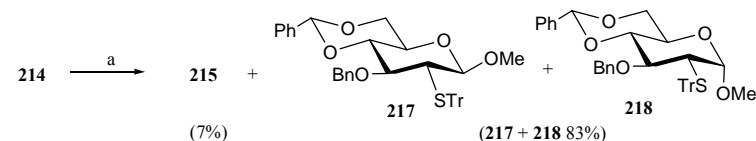
Más nukleofilekkel is végeztem 1,2-tiovándorlási reakciókat: az 1-S-acetil származékot (**223**) kálium-tiolacetáttal, az alliltioglikozidot (**232**) pedig nátrium-acetáttal reagáltattam (7. ábra). Mindkét esetben, a nátrium-aziddal végzett reakciókhoz hasonlóan, csak a megfelelő 1,2-*transz* termék (**227** és **234**) képződését tapasztaltam.



a) 10 ekv. NaOAc, DMF, 70 °C, 5 óra; b) 10 ekv. KSAc, DMF, 0 °C, 1 óra.

7. ábra

A tritiltiocsoport esetében megvizsgáltuk azt is, hogy különböző oldószerek használata miképpen befolyásolja a vándorlási reakció kimenetelét. A DMF-ben szükséges 72 órás reakcióidő 24 órára csökkent DMSO, acetonitril vagy metil-etil-kezon használatával. A metanolban (reflux hőmérsékleten) 12 óra alatt ment végbe a reakció. A termékek aránya, minősége és mennyisége is változott a DMF-ben végzett reakcióhoz képest. Míg a DMSO használata esetében lényegesen nőtt az 1,2-*cisz* (**215**) hozama és kevesebb eliminációs termék (**216**) képződött, addig az acetonitril és a metil-etil-kezon használatakor csak a **216** glikált kaptam. A legmeglepőbb eredményt a metanol esetében tapasztaltam, hiszen a várt termék (**215**) mindössze 7%-ban képződött, s főtermékként 83%-os összhozammal nyertem a **217** és **218** β- és α-metil-glükozidok 5:1 arányú keverékét (8. ábra, 1. táblázat). A metil-glikozidok képződése csak úgy magyarázható, hogy a nagy feleslegben jelenlevő metanol nukleofilként is működött.



a) 10 ekv. NaN<sub>3</sub>, MeOH, reflux, 12 óra.

8. ábra

Tritiltio-glikozid 10 ekvivalens nátrium-aziddal 80 °C-on végzett vándorlási reakciói különböző oldószerek használata esetében

oldószer	215 (hozam %-ban)	216 (hozam %-ban)	217 és 218 (összhozam)	reakcióidő
DMSO	47	8	0	24 óra
DMF	27	15	0	72 óra
acetonitril	0	78	0	24 óra
metil-etil-kezon	0	72	0	24 óra
metanol	7	0	83%	12 óra

1. táblázat

Végül a különböző tiocsoportok és nukleofilek jelenlétében elvégzett 1,2-tiovándorlási reakciókat összegezve a következők mondhatók. A vándorlási reakciók során egyedüli vagy főtermékként általában a megfelelő 1,2-*transz* termék képződött, de a nagy térigényű tritiltiocsoport esetében a sztereoselektivitás már nem volt ilyen egyértelmű. Az elvégzett vizsgálatokból látható, hogy a vándorlási reakciónál használt tiocsoport milyensége nagyban befolyásolja a reakció alakulását, illetve az alkalmazott nukleofil és az oldószer szerepe sem elhanyagolható a reakció kimenetelével kapcsolatban. Megállapítottuk, hogy az előállított 1-tio-származékok közül a tritiltio-, a trimetilszililetiltio- és az acetiltio-csoportok kiváló kiindulási anyagok cukor-2-szulfonsavak előállításához, ugyanis vándorlás után könnyen oxidálhatók szulfonsavvá.

A nátrium-acetát nukleofilként való használatával olyan potenciálisan szulfonsavvá alakítható 2-tio-származékot állítottam elő, mely az anomer helyzetben *O*-acetil csoportot tartalmaz, ezért közvetlenül, vagy kisebb átalakítás (pl: triklór-acetimidát) után glikozil donorként használható fel. Ilyen típusú donorokat a későbbiekben a glikozaminoglikánok szerkezetével analóg oligoszacharid célvegyületek szintézisének szeretnénk felhasználni.

#### 4. Összefoglalás

Összefoglalásként elmondhatom, hogy sikeresen szintetizáltam a *M. avium* glikopeptidolipidjének corrégiójában található, a 4-es helyzetben szulfatált 6-dezoxi-L-talopiranoz részt, metil-glikozid formában, illetve ennek *ramno*-megfelelőjét, a metil-4-*O*-nátriumszulfonáto- $\alpha$ -L-ramnopiranozidot. Előállítottam továbbá mindkét vegyület 4-metilén-szulfonsav és 4-szulfonsav analógjait.

A *talo* és *ramno* 4-metilén-szulfonsav célvegyületek előállítását kétféle úton valósítottam meg, a megfelelő 4-exometilén származékból. Az egyik úton a tioleetsavas addícióval nyert acetiltiometil származékot oxidáltam Oxonnal vagy hidrogén-peroxiddal metilén-szulfonsavvá. A másik úton NaHSO<sub>3</sub>-ot addicionáltatva egy lépésben jutottam el a megfelelő metilén-szulfonsav származékhoz.

A *talo* és *ramno* szulfonsavakat előállítását intermolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciók alkalmazásával sikerült megoldani, egy jó távozó csoport (triflát) kálium-

tiolacetáttal történő nukleofil cseréje és a kapott acetiltiocsoport szulfonsavvá oxidálása révén.

Intramolekuláris nukleofil szubsztitúciós (tiovándorlási) reakciókat is alkalmaztam szekunder szulfonsavak előállításánál. Négy új típusú tiolvédőcsoportot használtam (tritil-, 2-(trimetilszilil)etil-, acetil- és az allilcsoportot). A vándorlási reakciók során kapott 2-tiocsoportokat minden esetben sikeresen alakítottam át a megfelelő 2-szulfonáttá. Ezen eljárást követve *glüko*- és *manno*-2-szulfonsav származékokat állítottam elő.

#### 5. Publikációk

##### Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **L. Lázár**, M. Csávás, A. Borbás, Gy. Gyémánt and A. Lipták; Synthesis of Methyl 6-Deoxy-4-*O*-(sodium sulfonato)- $\alpha$ -L-talopyranoside, Its C-4 Epimer and Both Isosteric [4-C-(Potassium sulfonatomethyl)] Derivatives; *ARKIVOC*, vii (2004)196-207.
2. F. Sajtos, **L. Lázár**, A. Borbás, I. Bajza and A. Lipták; Glycosyl Azides of Sugar 2-Sulfonic Acids; *Tetrahedron Letters*; 46 (2005) 5191-5194.
3. **L. Lázár**, I. Bajza, Zs. Jakab and A. Lipták; 1,2-*trans*-Glycosyl Azides of Sugar 2-Sulfonic Acids; *Synlett*; 14 (2005) 2242-2244.

##### Az értekezés témájához kapcsolódó előadások (E) és poszterek (P)

1. A. Lipták, **L. Lázár**, F. Sajtos, E. Balla and A. Borbás; Sugar C-sulfonic acids and sugar methylene-sulfonic acids; XII. European Carbohydrate Symposium, Grenoble, France, July 6-11, 2003. (P)
2. **L. Lázár**; A. Borbás and A. Lipták; Synthesis of sulfonic acid and sulfate ester derivatives of methyl 6-deoxy- $\alpha$ -L-manno- and  $\alpha$ -L-talopyranosides; 1<sup>st</sup> Austrian-Hungarian Carbohydrate Conference, Burg Schlaining, Austria, 2003. (P)

3. A. Lipták, A. Borbás, **L. Lázár** and M. Csávás; Different type of sugar C-sulfonic acids; 6<sup>th</sup> Hungarian-Korean Symposium on Organic Chemistry; Incheon, Korea, 2004, Abstract Book, p: 22-32. (E)
4. A. Lipták, A. Borbás, **L. Lázár**, M. Csávás and F. Sajtos: New types of sugars: sugar sulfonic acids and sugar methylene sulfonic acids; 2<sup>nd</sup> International Symposium of Rare Sugars, Takamatsu, Kagava, Japan, May 27-29, 2004. (E)
5. **Lázár L.**; Bajza I. és Lipták A.; 2-Szulfonsav-glükózil-azidok előállítása 1→2 tiovándorlási reakciók felhasználásával; MTA Szénhidrátkémiai Munkabizottság Előadói ülés, Debrecen, 2004. november 5. (E)
6. **Lázár L.**; Bajza I. és Lipták A.; Cukor 2-szulfonsavak előállítása új tiolvédőcsoportok vándoroltatása és a nyert termékek oxidációja révén; Vegyészkonferencia, Hajdúszoboszló, 2005. június 28-30. (P)
7. **L. Lázár**; I. Bajza and A. Lipták; Synthesis of sugar 2-sulfonic acids by 1,2-thio-migration and subsequent oxidation; 8<sup>th</sup> Summer School on Green Chemistry, Venice, Italy, September 4-10, 2005. (P)