

Doktori (PhD) értekezés tézisei

***Exo*-glikál származékok átalakításainak a vizsgálata: tioladdíciós és cikloaddíciós reakciók**

József János

Témavezető: Dr. Juhász László



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2021

1. Az értekezés előzményei és célkitűzései

A szénhidrátok a legnagyobb mennyiségben előforduló vegyületek a Földön, jelen vannak valamennyi élő szervezetben, szerepük kulcsfontosságú számos biológiai folyamatban. Vázanyag és tartaléktápanyag funkciójukon túl, a peptidekkel, fehérjékkel és lipidekkel összekapcsolódott konjugátumaik szinte valamennyi élő sejtben és sejtfelszínen megtalálhatók, ezért fontos résztvevői számos fiziológiás és patológias folyamatnak. A glikokonjugátumok szerkezetének és biológiai szerepének felderítéséhez tiszta és homogén összetételű glikánokra van szükség, melyek kinyerése természetes forrásból meglehetősen nehézkes, mivel gyakran kis koncentrációban és mikroheterogén formában vannak jelen, de izolálásukat a glikozidos kötés savas és enzimés hidrolízissel szemben mutatott csekély stabilitása is nehezíti. Kedvezőtlen farmakokinetikai sajátásaik miatt ezen természetes származékoknak a gyógyszerként történő közvetlen felhasználása sem egyszerű. A vizsgálatokhoz és a gyógyszertervezésekhez szükség van tehát ezeknek a természetes származékoknak, illetve az ezek szerkezetét és/vagy biológiai sajátosságait utánzó vegyületeknek, az ún. glikomimetikumoknak a szintézisére, amelyek az említett hátrányokkal nem rendelkeznek.

Kutatómunkám ilyen kedvező sajátságokkal bíró, új típusú szénhidrát-mimetikumok szelektív szintézismódszereinek kidolgozására irányult, reaktív és változatos módon funkcionálizálható kettős kötéssel rendelkező *exo*-glikál származékokból kiindulva.

Célul tűztük ki a 2-dezoxi-*exo*-glikálok, valamint *exo*-mannál származékok tioladdíciós reakcióinak vizsgálatát, ugyanis korábbi eredményeink alapján ezen átalakítások lehetőséget adhatnak a nehezen hozzáférhető 2-dezoxi- β -, valamint β -manno-konfiguráció kialakítására (1. ábra).

Vizsgálni kívántuk továbbá acil-védett *exo*-glikál származékok és diklórketén, valamint klórszulfonil-izocianát között végbemenő [2+2]-típusú cikloaddíciós reakciókat is, mivel az irodalmi előzmények alapján, ezek az átalakítások szintetikus szempontból értékes spirociklusos vegyületekhez vezethetnek (2. ábra).

2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Kutatómunkánk során a modern szerves kémia makro-, félmikro- és mikromódszereit alkalmaztuk. A reakciók előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával követtük. A szintetizált vegyületeket oszlopkromatográfiával és/vagy kristályosítással tisztítottuk, tisztaságukat vékonyréteg kromatográfiával ellenőriztük. Az új vegyületeket fizikai állandóik (olvadáspont, optikai forgatóképesség) mérésével jellemeztük, szerkezetüket 1D- és 2D-, ^1H - és ^{13}C -NMR mérésekkel, infravörös spektroszkópiával, illetve tömegspektrometriás módszerekkel igazoltuk.

3. Új tudományos eredmények

3.1. 2-dezoxi-*exo*-glikálok és prekursoraik előállítása

Sikeresen alkalmaztuk a kutatócsoportunkban korábban kidolgozott módszert a **175a-d** 2-dezoxi-*exo*-glikálok előállítására.

1. táblázat: A 2-dezoxi-*exo*-glikálok és kiindulási anyagaik szintézise

Konfiguráció, védőcsoport	Hozam (%) (konformáció, anomer/epimer arány)			
	172	173	174	175
a	77 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ = 8:1)	77 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ = 8:1)	84 ($^5\text{C}_2\text{-}\alpha$: $^5\text{C}_2\text{-}\beta$ = 2:1)	52 ($^5\text{C}_2$)
b	81 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ = 6:1)	82 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ = 6:1)	77 ($^5\text{C}_2\text{-}\alpha$: $^5\text{C}_2\text{-}\beta$ = 3:1)	67 ($^5\text{C}_2$)
c	-	90 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ = 1:6)	81 ($^5\text{C}_2\text{-}\alpha$: $^5\text{C}_2\text{-}\beta$ = 1:5)	76 ($^2\text{C}_5$)
d	53 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ = 3:1)	73 ($^4\text{C}_1\text{-}\alpha$: $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ = 1:4)	73 ($^5\text{C}_2\text{-}\alpha$: $^2\text{C}_5\text{-}\beta$ = 1:4)	68 ($^2\text{C}_5$)

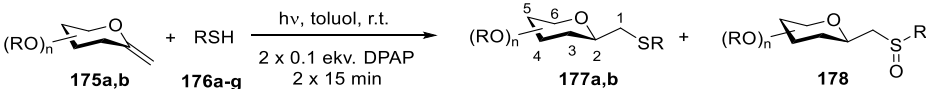
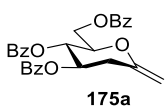
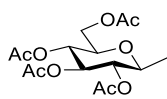
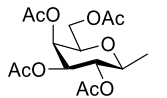
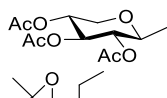
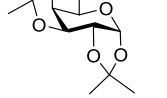
Ehhez a **171a-d** *endo*-glikálokból ecetsav addícióval előállított **172a-d** per-*O*-acilezett 2-dezoxi-glikopiranozil acetátokból elkészítettük az eddig ismeretlen **173a-d** glikopiranozil-cianidokat, melyeket a **174a-d** anhidro-aldóz-

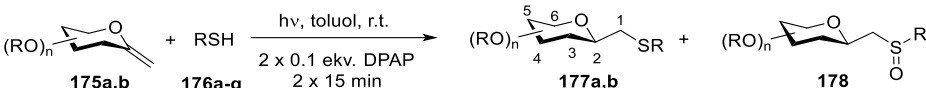
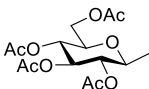
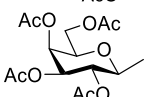
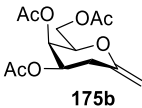
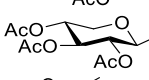
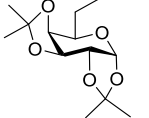
tozilhidrazonokká alakítottunk. Ezek Bamford-Stevens típusú reakciójával nyertük a **175a-d** *exo*-glikálokat. NMR módszerekkel meghatároztuk valamennyi előállított vegyület konfigurációját és konformációját (1. táblázat).

3.2. A 2-dezoxi-*exo*-glikálok fényiniciált tioladdíciós reakcióinak vizsgálata

A **175a-d** glikálokat 2-fenil-2,2-dimetoxiacetofenon (DPAP) fotoiniciátor jelenlétében, UV-fénnyel történő besugárzás ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) mellett toluolban reagáltattuk a **176a-g** tiolokkal, mely reakciók 35 – 92 %-os hozammal, teljes regio- és magas diasztereoselektivitás mellett szolgáltatták a várt **177a-d**, **179** és **180** 2-dezoxi-glikopiranozilmetil-szulfidokat (2. táblázat). A **175a** 2-dezoxi-*exo*-glikál és a **175b** 2-dezoxi-*exo*-galaktál esetében kizárólag a β -anomer konfigurációjú, $^5C_2$ konformációjú származékokat izoláltuk.

2. táblázat: A **175a** és **175b** glikálok tioladdíciós reakciói

					
<i>Exo</i> -glikál		R		Hozam (%)	
				177	178
	176a	Bn	aa	75	n.d.
	176b		ab	55	8
	176c		ac	59	7
	176d		ad	53 (65) ^a	3 (n.d) ^a
	176e		ae	49	5
	176f	CH ₃ CH ₂	af	66	n.d.
	176g	Ph	ag	69 (62) ^b	n.d.

					
175a,b	176a-g		177a,b		178
	176a	Bn	ba	56	n.d.
	176b		bb	42	n.d.
	176c		bc	76	n.d.
	176d		bd	70	n.d.
	176e		be	59	n.d.
	176f	CH ₃ CH ₂	bf	73	n.d.

^a Ar-atmoszférát alkalmazva; ^b -78 °C-on végrehajtva a reakciót.

A „flexibilisebb” konformációjú **175c** és **175d** esetében csak részleges diasztereoszelektivitást tapasztaltunk, a **175c** 2-dezoxi-*exo*-arabinálból mindkét ²C₅ konformációjú anomer (**177c** és **179**) képződött, míg a **175d** 2-dezoxi-*exo*-xilál esetében a β-(⁵C₂) (**177d**) és az α-(²C₅) (**180**) származékokat is izoláltuk (3. táblázat).

Megfigyeltük, hogy inert atmoszféra hiányában kis mennyiségű szulfoxid (**178**) melléktermék képződött. Az irodalmi előzmények alapján vizsgáltuk néhány esetben hűtés hatását a reakcióra (– 78 °C), azonban megállapítható, hogy ez sem a termékarányt, sem pedig a reakciók hozamát nem befolyásolta jelentősen.

Sikeresen meghatároztuk az előállított vegyület konformációját és konfigurációját a származékok ¹H-NMR spektrumából mért ³J_{H,H} csatolási állandók alapján.

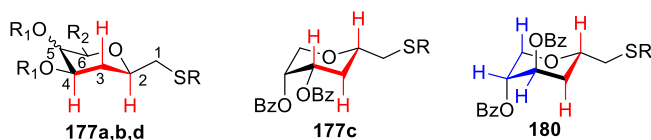
A **177a,b** és **d** vegyületek esetében a H-3_{ax} – H-2 és H-3_{ax} – H-4 protonok között mért vicinális csatolási állandók 11 Hz körüli értéke bizonyította az ⁵C₂ konformációt és a formális β-anomer konfigurációt. A **177c** származékok esetében a kloroformban mért spektrumok nagy jelátfedést mutattak, azonban *d*₆-benzolban felvéve a spektrumokat a jelek elkülönülése lehetővé tette a cukorgyűrű ²C₅ konformációjának és α-D pseudoanomer konfigurációjának meghatározását.

3. táblázat: A 2-dezoxi-*exo*-arabinál és a 2-dezoxi-*exo*-xilál tioladdíciós reakciói

Exo-glikál	R	177c + 179 összhozama (%) (177c és 179 aránya)		178
 175c	176a Bn	aa	65 (10 : 1)	n.d.
	176b	ab	67 (10 : 1)	n.d.
	176c	ac	46 (5 : 1)	4
	176d	ad	35 (10 : 1)	n.d.
	176e	ae	50 (10 : 1)	9
177d + 180 összhozama (%) (177d és 180 aránya)				n.d. ^a
 175d	176a Bn	da	70 (1 : 1)	n.d. ^a
	176d	dd	86 (1 : 0.6)	n.d. ^a
	176g Ph	dg	90 (1 : 2.5) ^b	n.d. ^a

^a Ar-atmoszférát alkalmazva; ^b -78 °C-on végrehajtva a reakciót.

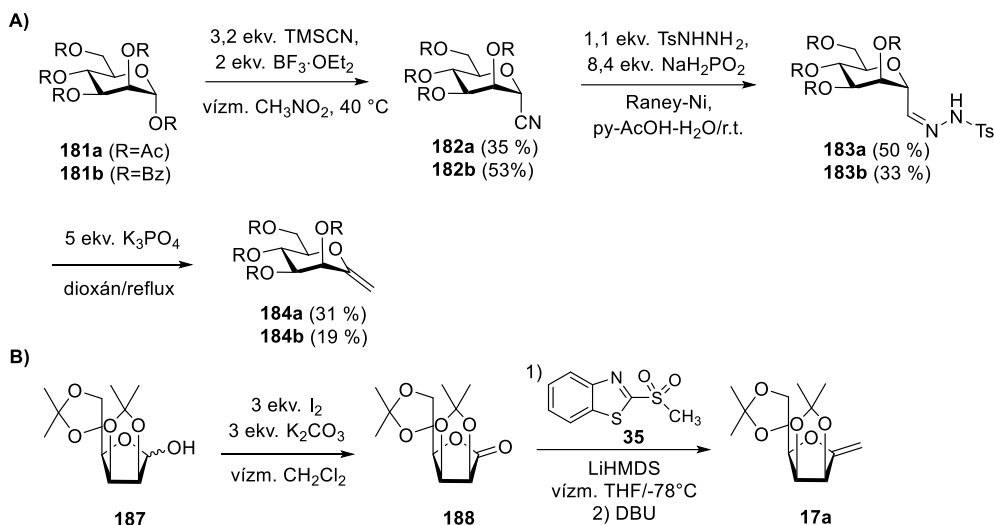
A **179** minor komponensek multipliettjei jelentősen átfedtek a főkomponensek (**177c**) jelével, azonban néhány elkülönülő jel segítségével sikerült igazolnunk a főtermékkel azonos gyűrű-konformációt. A **180** tioladduktok ²C₅ konformációját és α-D konfigurációját a H-3_{ax} – H-2 protonok között mérhető nagy (11,5 Hz-es), valamint a H-3_{ax} – H-4, H-4 – H-5 és H-5 – H-6_{ax} hidrogének közötti kis (1 Hz < J < 6 Hz) csatolási állandókkal igazoltuk (1. ábra).



1. ábra: A tioladdíciós termékek szerkezetigazolása

3.3. *Exo*-mannál származékok szintézise és tioladdíciós reakcióinak vizsgálata

Sikeresen megvalósítottuk a **184a,b** per-*O*-acilezett *exo*-mannálok, valamint **17a** izopropilidén védett furanoid *exo*-mannál szintézisét. Az előbbi származékokat szintén a megfelelő cianidokból (**182a,b**) kiindulva, anhidro-aldóz-tozilhidrazonokon (**183a,b**) keresztül nyertük (2/A. ábra), míg az utóbbit a **187** laktol oxidációjával előállított **188** lakton módosított Julia-Kocienski reakciójával állítottuk elő (2/B. ábra).



2. ábra: A **184a,b** és a **17a** *exo*-mannál származékok szintézise

Tanulmányoztuk a **17a**, **33b**, **184a,b** *exo*-mannál származékok fényiniciált tioladdíciós reakcióját. A **184a,b** glikálok a **176a-e** tiolokkal szobahőmérsékleten is jó hozamokkal, regio- és diasztereoselektíven szolgáltatták a várt származékokat (**185**), míg benzoltiolal (**176g**) végezve a reakciót csak – 78 °C – on sikerült átalakulást elérni.

4. táblázat: Piranoid *exo*-mannál származékok fényiniciált tioladdíciós reakciói

<i>Exo</i> -mannál	R	Hozam (%)		
		185	186	
 184a	176g Ph	ag	0 (67) ^a	n.d
	176a Bn	aa	69	n.d
	176b	ab	64	n.d
	176d	ad	71	3
	176e	ae	79	n.d
 184b	176g Ph	bg	0 (47) ^a	n.d
	176a Bn	ba	51	n.d
	176d	bd	68	12
	176e	be	73	n.d
 33b	176g Ph	cg	n.d ^b (n.d) ^{a,b}	n.d ^b
	176a Bn	ca	n.d ^b	n.d ^b

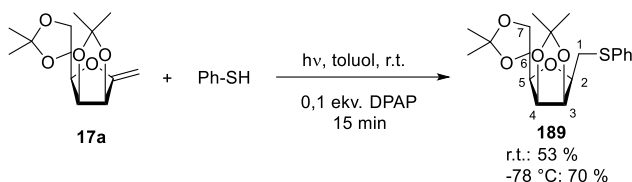
^a -78 °C-on végrehajtva a reakciót

^b alacsony konverzió mellett csak a kiindulási glikál bomlása figyelhető meg

A **33b** per-*O*-benzilezett *exo*-mannál esetében szobahőmérsékleten és – 78 °C – on egyaránt minimális konverziót és a védőcsoportok sérülését tapasztaltuk (4. táblázat).

Szelektív E-NOE mérésekkel igazoltuk a **185** tioladduktok pszeudo-anomer konfigurációját, a H-2_{ax}, H-4_{ax} és H-6_{ax} protonok között fellépő korreláció alapján, ami a szénhidrát-gyűrű ⁵C₂ konformációját is megerősítette. Levegő jelenlétében végezve az addíciós reakciókat, két esetben kis mennyiségű szulfoxid melléktermék (**186ad** és **186bd**) képződését is tapasztaltuk.

Vizsgáltuk a **17a** furanóz gyűrűs *exo*-mannál származék reakcióját benzoltliollal szobahőmérsékleten és 78 °C – on is, és megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékletű átalakuláshoz képest alacsony hőmérsékleten a várt termék (**189**) gyorsabban és jobb hozammal képződött (3. ábra).



3. ábra: A **17a** furanóz gyűrűs *exo*-mannál reakciója benzoltliollal

3.4. Per-O-acilezett *exo*-glikál származékok [2+2]-típusú cikloaddíciós reakcióinak vizsgálata

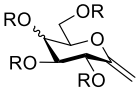
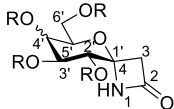
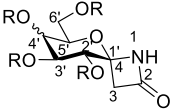
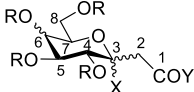
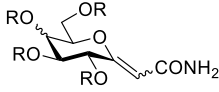
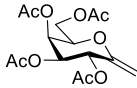
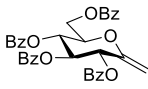
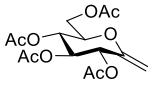
3.4.1. Addíciók klórszulfonil-izocianáttal

Megvizsgáltuk a **110**, **112** és **196** per-O-acilezett *exo*-glikálok [2+2]-típusú cikloaddíciós reakcióját klórszulfonil-izocianáttal. A **110** *exo*-glükál és a **112** *exo*-galaktál esetében vizsgáltuk a reakciók hőmérséklet függését. A **112** *exo*-galaktál reakciójában a várt spiro- β -laktámok közül mindkét anomert izoláltuk ((**1'S**)/(**1'R**)-**190**) a **191a,b** és **192** nyílt láncú származékok mellett, míg a **110** *exo*-glükálból csak az (**1'S**)-**193** spiro-vegyületet és a **194**, **195** amidokat nyertük. Megállapítottuk, hogy a hőmérsékletet csökkentve a reakcióidő növekszik ugyan, de a nyílt láncú származékok mennyisége csökken, és a várt spiro-vegyületek jobb hozamban képződnek. A **196** per-O-acetilezett *exo*-glükált – 40 °C – on reagáltatva a klórszulfonil-izocianáttal szintén mindkét spiro- β -laktám ((**1'S**)/(**1'R**)-**197**) származék és a **198** ulozonsavamid is képződött (5. táblázat).

Azt, hogy a várt **190**, **193** és **197** spiro-laktám regioizomerek keletkeztek HMBC mérésekkel igazoltuk, mivel ezekben a származékokban a szénhidrát gyűrű H-2' protonja csak a laktám gyűrű C-3 atomjával ad keresztcsúcsot. Az egyes anomereket a H-2' és C-3 atomok között mért háromkötéses proton-szén csatolási állandók meghatározásával azonosítottuk, melyeket HSQMBC mérésekkel felvett spektrumokból határoztunk meg ($^3J_{\text{H-2',C-3}}$: (**1'S**)-**190**: 2.2 Hz; (**1'S**)-**193**: 2.3 Hz; (**1'S**)-**197**: 2.3 Hz; (**1'R**)-**190**: 3.7 Hz; (**1'R**)-**197**: 3.7 Hz). A **194** és **198** vegyületek anomer

konfigurációjának igazolását E-NOE módszerrel végeztük a H-4 és H-2 hidrogének között fellépő térbeli korreláció alapján.

5. táblázat: *Exo*-glikál származékok reakciója klórszulfonil-izocianáttal

	1) 4 ekv. CSI 2 ekv. K ₂ CO ₃ vízm. toluol 2) 5 ekv. Lil Et ₂ O -78 °C → 0 °C	 (1'S)-190 (D-Gal, R=Ac) (1'S)-193 (D-Glc, R=Bz) (1'S)-197 (D-Gal, R=Ac)	 (1'R)-190 (D-Gal, R=Ac) (1'R)-193 (D-Glc, R=Bz) (1'R)-197 (D-Gal, R=Ac)		
112 (D-Gal, R=Ac) 110 (D-Glc, R=Bz) 196 (D-Glc, R=Ac)		 191a (D-Gal, R=Ac; X=OH, Y=NH ₂) 191b (D-Gal, R=Ac; X=NH ₂ , Y=OH) 194 (D-Glc, R=Bz; X=OH, Y=NH ₂) 198 (D-Glc, R=Ac; X=OH, Y=NH ₂)	 192 (D-Gal, R=Ac) 195 (D-Glc, R=Bz)		
<i>Exo</i> -glikál	T (°C)	Hozam (%)			
		(1'S)-190	(1'R)-190	191a,b	192
 112	0	12	n.d.	8	30
	-20	19	n.d.	8	25
	-40	16	4	3	17
	-78	32	16	15	8
 110	r.t.	(1'S)-193	(1'R)-193	194	195
	0	21	n.d.	20	24
	-20	42	n.d.	n.d.	15
	-40	20	n.d.	8	8
	-78	14	n.d.	n.d.	13
 196	minimális konverzió				
	-40	(1'S)-197	(1'R)-197	198	
		10	7	7	

3.4.2. Addíciók diklór-keténnel

Triklóracetil-kloridból redukzív körülmények között *in situ* előállított diklór-keténnel reagáltattuk a **110**, **112** és **175a** glikálokat. A **110** és **112** származékok

esetében a **199**, **200** és **203** spiro-monoklór-ciklobutanonokat kaptuk a második redukív dehalogénezési lépés után is, míg a 2-dezoxi-*exo*-glükálból (**175a**) a várt **202** spiro-ciklobutanon képződött. A **199**, **200** és a **203** származékokat előzetesen aktivált cink-porral ecetsav jelenlétében sikeresen átalakítottuk a **201** és **204** célvegyületekké (6. táblázat).

6. táblázat: *Exo*-glikál származékok reakciója diklór-keténnel

Exo-glikál

Termékek

110

175a

112

(1S)/(1R)-199
(18 %, 1S:1R=4:1)

(1S)/(1R)-200
(35 %, 1S:1R=5:1)

201 (45 %)

n.d.

202 (45 %)

(1S)/(1R)-203
(20 %, 1S:1R=1:5)

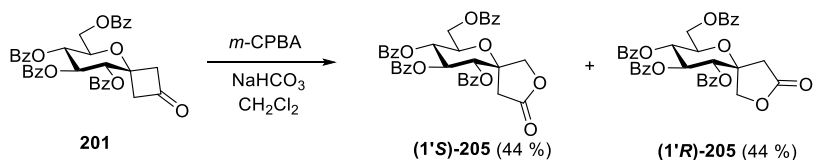
204 (65 %)

205 (65 %)

A **199-204** regioizomerek képződését HMBC mérésekkel felvett spektrumok elemzésével igazoltuk a H-2', C-1 és C-3 atomok között fellépő keresztcúcsok alapján, míg a **199, 200, 203** főtermékként képződő diasztereomerek esetében a monoklór-ciklobutanon gyűrűben található hidrogének és a szénhidrát egység egyes hidrogén-atomjai között fellépő térbeli korreláció az anomer-konfiguráció és a ciklobutanon gyűrűben található sztereogén-centrum abszolút konfigurációjának a meghatározását is lehetővé tette.

Megvalósítottuk a **201** spiro-ciklobutanon Baeyer-Villiger oxidációját az **(1'S)/(1'R)-205** laktonokká, melyeket preparatív HPLC segítségével sikeresen elválasztottunk egymástól (4. ábra), azonban a **201** származékból nyert oxim

Beckmann-átrendeződési reakciójára tett kísérletek ezidáig sikertelennek bizonyultak.



4. ábra: A **201** spiro-ciklobutanon Baeyer-Villiger oxidációs reakciója

A jövőben tervezzük ezen cikloaddíciós reakciók kiterjesztését más cukorkonfigurációkra (pl. D-xilo, D-manno), valamint vizsgálni kívánjuk a spiro-ciklobutanon származékokból nyert oximok Beckmann-átrendeződési reakcióit is.

4. Az eredmények alkalmazási lehetőségei

Munkánk során új szintézismódszert dolgoztunk ki az eddig nem, vagy csak körülményesen hozzáférhető C-(2-dezoxi-β-D-glikopiranozil)metil- és C-β-D-mannozilmetil-szulfanil, valamint spirociklusos azetidin-2-on, ciklobutanon és γ-lakton szerkezeti egységet tartalmazó glikomimetikumok előállítására. Az alkalmazott szintézismódszerek, valamint az előállított vegyületek új, alternatív lehetőséget adhatnak biológiailag aktív vegyületek szintézisére.



**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/249/2021.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: József János
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10062013

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegén nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

1. **József, J.**, Debreceni, N., Eszenyi, D., Borbás, A., Juhász, L., Somsák, L.: Synthesis and photoinitiated thiol-ene reactions of exo-mannals - a new route to C- β -d-mannosyl derivatives.
RSC Adv. 10 (57), 34825-34836, 2020. ISSN: 2046-2069.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D0RA07115C>
IF: 3.119 (2019)
2. **József, J.**, Juhász, L., Somsák, L.: Thio-click reaction of 2-deoxy-exo-glycals towards new glycomimetics: stereoselective synthesis of C-2-deoxy-D-glycopyranosyl compounds.
New J. Chem. 43 (15), 5670-5686, 2019. ISSN: 1144-0546.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C8NJ06138F>
IF: 3.288





**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

További közlemények

Idegén nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

3. **József, J.**, Juhász, L., Illyés, T. Z., Csávás, M., Borbás, A., Somsák, L.: Photoinitiated hydrothiolation of pyranoid exo-glycols: the d-galacto and d-xylo cases.
Carbohydr. Res. 413, 63-69, 2015. ISSN: 0008-6215.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2015.05.008>
IF: 1.817

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 8,224

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 6,407

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudánymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2021.05.05.



Konferencia részvétel

A Ph.D. értekezés anyagához kapcsolódó előadások, poszterek

Előadások:

1. L. Juhász, **J. József**, D. Eszenyi, N. Debreczeni, A. Borbás, L. Somsák; Study Of The Photoinduced Hydrothiolation Of O-Peracetylated Exo-Glycals. 18th European Carbohydrate Symposium, Moscow, Russia, August 2 -6, 2015
2. L. Juhász, **J. József**, D. Eszenyi, N. Debreczeni, A. Borbás, L. Somsák; Acetilezett exo-glikál származékok fotokatalitikus tiol addíciójának tanulmányozása; 2.NKK, Hajdúszoboszló, 2015. augusztus 31. – szeptember 02.
3. L. Lázár, **J. József**, M. Csávás, M. Tóth, L. Juhász, A. Borbás, L. Somsák; Synthesis Of Carbon-Sulfur-Bridged Glycomimetics By Thiol-Ene Coupling Reactions, Debrecen Colloquium on Carbohydrate – András Lipták Memorial Conference, 06 – 08 of November, 2015
4. **János József**, Ferenc Béke, László Juhász, László Somsák: Photochemical thiol-ene additions onto O-peracylated 2-deoxy-exo-glycals and exo-mannal. Annual meeting of the Working Committee for Carbohydrates, Nucleic Acids and Antibiotics of the Hungarian Academy of Sciences, Mátraháza, May 25–27, 2016
5. **János József**, Tünde Zita Illyés, Katalin E. Kövér, László Juhász, László Somsák: Study of [2+2] type cycloadditions of exo-glycal derivatives. Annual meeting of the Working Committee for Carbohydrates, Nucleic Acids and Antibiotics of the Hungarian Academy of Sciences, Mátrafüred, May 23–25, 2018
6. **János József**, Nóra Debreczeni, Dániel Eszenyi, László Juhász, Anikó Borbás, László Somsák: Exo-Mannal Derivatives As Substrates Of Thiol-Ene Reactions; International Workshop on Chemistry and Chemical Biology of Carbohydrates, Nucleic Acids and Antibiotics, 2019. május 22-24, Mátrafüred, Hungary
7. László Juhász, **János József**, Nóra Debreczeni, Dániel Eszenyi, Anikó Borbás, László Somsák: Synthesis and photoinitiated thiol-ene reaction of exo-mannal derivatives; 20th EUROCARB, 2019. június 30 – július 04., Leiden Hollandia

Poszterek:

8. **József János**, Fekete Attila, Juhász László, Somsák László; O-Peracilezett 2-dezoxi-exo-glikálok fotoiniciált tiol-én reakciója, Vegyészkonferencia, Hajdúszoboszló, 2017. június 19-21.
9. **József János**, Illyés Tünde Zita, E. Kövér Katalin, Juhász László, Marietta Tóth, Somsák László: Exo-Glikál Származékok [2+2] Típusú Cikloaddíciós Reakciói. MKE Vegyészkonferencia, 2019, július 24 – 26, Eger, Magyarország
10. **József János**, Debreczeni Nóra, Eszenyi Dániel, Juhász László, Borbás Anikó, Somsák László: Exo-mannál származékok szintézise és fényiniciált tioladdícióinak vizsgálata; MKE Vegyészkonferencia, 2019, július 24 – 26, Eger, Magyarország
11. László Juhász, **János József**, Tünde Zita Illyés, Katalin E. Kövér, Marietta Tóth, László Somsák: [2+2] Types cycloaddition reactions of exo-glycal derivatives; 20th EUROCARB, 2019. június 30 – július 04., Leiden Hollandia

12. László Juhász, **János József**, Nóra Debreczeni, Dániel Eszenyi, Anikó Borbás, László Somsák: Synthesis and photoinitiated thiol-ene reaction of exo-mannal derivatives. 20th EUROCARB, 2019. június 30 – július 04., Leiden Hollandia
13. **József János**, Eszenyi Dániel, Debreczeni Nóra, Juhász László, Borbás Anikó, Somsák László: Per-O-Acilezett exo-mannálok fotoiniciált tiol-én reakciója FKF Szimpózium, 2019. április 3 – 5, Debrecen

Előadások és poszterek egyéb témában:

Előadások:

1. D. Eszenyi, Z. Zsíros, N. Debreceni, L. Lázár, M. Csávás, **J. József**, F. Béke, L. Juhász, M. Tóth, L. Somsák, A. Borbás; Synthesis of C-S-linked disaccharide mimetics by thioladdition reactions. Annual meeting of the Working Committee for Carbohydrates, Nucleic Acids and Antibiotics of the Hungarian Academy of Sciences, Mátraháza, May 27–29, 2015

Poszterek:

2. Gergely Varga, Andrea Sztankovics, **János József**, László Juhász, Tibor Docsa, Pál Gergely, László Somsák; Synthesis and Kinetic Study of the Analogues of A Natural Glycogen Phosphorylase Inhibitor; 4th German – Hungarian Workshop – Debrecen, 2011
3. Varga Gergely, Sztankovics Andrea, **József János**, Juhász László, Docsa Tibor, Gergely Pál, Somsák László; Természetes eredetű glikogén foszforiláz gátló analogoinjainak szintézise és kinetikai vizsgálata. 1 NKK, Sopron, 2011, május 22 – 25.
4. Gergely Varga, Andrea Sztankovics, **János József**, László Juhász, Tibor Docsa, Pál Gergely, László Somsák; Synthesis and Kinetic Study of the Analogues of A Naturally Glycogen Phosphorylase Inhibitor; 17th ESOC; Crete, Greece; 10 – 15 of July, 2011.
5. Gergely Varga, Andrea Sztankovics, **János József**, László Juhász, Tibor Docsa, Pál Gergely, László Somsák; Synthesis and Kinetic Study of the Analogues of A Natural Glycogen Phosphorylase Inhibitor 4th ECCLS, Hungary, Budapest, 31 of Augustus – 03 of September (2011)