

doktori (PhD) értekezés tézisei

SYNTHESIS AND STUDY OF AMINE- CARBOXYBORANES SUBSTITUTED ON THE BORON AND THEIR DERIVATIVES

(BÓRON SZUBSZTITUÁLT AMIN—KARBOXI-BORÁNOK ÉS SZÁRMAZÉKAIK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA)

Berente Zoltán

Témavezető: Dr. Győri Béla
a kémia tudomány kandidátusa

Kossuth Lajos Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 1999

Bevezetés, célkitűzések

Az amin—karboxi-boránok (amin-BH₂COOH) első képviselői a 70-es évek második fele óta ismeretesek. A $[\equiv \text{C}-\text{N} \equiv]^+$ és $[\equiv \text{B}-\text{N} \equiv]$ egységek közötti izoelektronos viszony alapján ezeket a molekulákat - pusztán elméleti alapon - a területen dolgozó kutatók széles köre a protonált α -aminosavak analógjainak tekintette. Ennek alapján az amin—karboxi-boránokat és származékait, mint biomolekulákkal rokon szerkezetű anyagokat, kiterjedt biológiai és farmakológiai hatásvizsgálatoknak vetették alá. Ezen kutatások számos nagyon ígéretes hatást hoztak napvilágra és a mai napig is komoly erőfeszítésekkel próbálják felderíteni a hatásmechanizmusukat. Ugyanakkor az eredményes biológiai hatásvizsgálatok nyomán megélénkültek az amin—karboxi-boránok különféle származékainak előállítását célzó kutatások is. Mindazonáltal az eddig leírt vegyületek jobbára a karboxi-boránnak és annak karbonilcsoporton szubsztituált származékainak az aminok széles skálájával alkotott komplexei (A·BH₂C(O)X), és csak kevés bóron szubsztituált (A·BH(X)COOH) vegyület ismeretes. A bőrkémiai kutatásoknak ez az ága felkeltette a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén dolgozó bőrkémiai kutatócsoport érdeklődését is. Ők azonban az általánosan elterjedt szemlélettel szemben helyesebbnek gondolták az amin—karboxi-boránokat a karbonsavak analógjainak tekinteni. Ez a párhuzam a bőrkémiában korábban ugyancsak elterjedt B—N $\leftrightarrow$ C—C izoelektronos viszonyon alapult (lásd még bórazin $\leftrightarrow$ benzol, hexagonális bór-nitrid $\leftrightarrow$ grafit, köbös bór-nitrid $\leftrightarrow$ gyémánt), és mind elméleti (az izoelektronosnak tekintett vegyületek töltése ilyenformán azonos), mind pedig tapasztalati oldalról (pK-értékek, komplexképzési sajátosságok és néhány röntgenszerkezet alapján) megalapozottabbnak tűnt. Mindezek alapján a kutatócsoport a 80-as évek végétől kísérletezni kezdett az amin—karboxi-boránok bóron szubsztituált származékainak, mint új típusú vegyületeknek az előállításával. A munka hosszú távú célja egyrészt az volt, hogy az újonnan előállított vegyületek kémiai tulajdonságait összehasonlítsák az analógnak tekintett karbonsavak, illetve α -szubsztituált karbonsavak megfelelő származékaiéval, másrészt lehetővé váljon az amin—karboxi-boránok ígéretes biológiai aktivitásával kapcsolatos szerkezet-hatás összefüggés-vizsgálatok kiterjesztése az addig ismert savszármazékokon túl a bóron szubsztituált származékokra is.

Ebbe a munkába kapcsolódtam be 1993-ban egyetemi hallgatóként. Céлом az volt, hogy amin—karboxi-boránokból a laboratóriumban már kidolgozott brómozási eljárások alkalmazásával (esetleg továbbfejlesztésével) nyert amin—bromo-karboxi-boránokon vagy származékaikon ($A \cdot BH(Br)COOR$) keresztül előállítsam az eddig ismeretlen amin—ciano-karboxi-boránok és karbonsavszármazékaik ($A \cdot BH(CN)COOR$) több, lehetőleg különféle típusú aminokat tartalmazó képviselőjét, majd ezekből az - ugyancsak új típust képviselő - megfelelő amin—dikarboxi-boránokat és származékaikat ($A \cdot BH(COOR)_2$). A munka folyamán - ahogy ez ismeretlen területen gyakran előfordul - némileg módosítani kényszerültünk ezt a stratégiát, és így végül az amin—dikarboxi-boránok első képviselőit az elsőként ugyancsak ebben a laboratóriumban előállított amin—diciano-boránokból kiindulva sikerült előállítani. A munka célja természetesen nem elsősorban az ismert bórvegyületek számának szaporítása volt, hanem lehetőségeinkhez mérten igyekeztünk feltárni ezeknek a szerves és szervetlen vegyületnek egyaránt tekinthető molekuláknak gyakran váratlan viselkedése mögött meghúzódó szabályszerűségeket is.

Vizsgálati módszerek

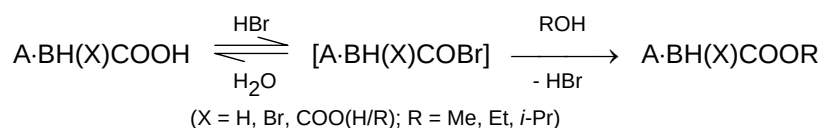
A reakciók lejátszatását és a reakcióelegyek feldolgozását - egyes vizes közegben lejátszatott lépések kivételével - szárított és vízmentesített nitrogénatmoszférában, a szabványos Schlenk-technika alkalmazásával végeztük. A kereskedelmi minőségű oldószereket irodalmi módszerek alapján gondosan tisztítva nitrogénatmoszféra alatt tároltuk és használat előtt minden esetben frissen desztilláltuk (Na-benzofenon-ketilről, P_2O_5 -ről, Mg-alkoholátokról, stb.). A kereskedelembe kapható reagensek kisebb részét a szállított minőségben, nagyobb részét tisztítva vagy szárítva használtuk fel.

A reakciók követéséhez a vizuális megfigyelésen túl általában multinukleáris NMR-spektroszkópiát, néhány esetben vékonyrétegkromatográfiát használtunk. A kész termékeket bór-tartalom-meghatározással, 1H -, ^{11}B - és ^{13}C -NMR-spektroszkópián (Bruker AM 360) és IR-spektroszkópián (Paragon PC 1000 FT-IR) jellemeztük. A pH-metriás vizsgálatokat Radiometer PH M 52 típusú, kalomel elektródra referált pH-mérővel végeztük.

Új tudományos eredmények

1.

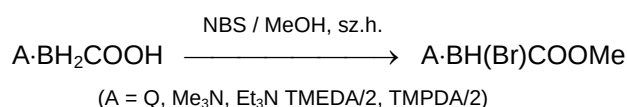
A kutatócsoportban korábban már dolgoztak ki eljárást az amin—karboxi-boránok és metilésztereik brómozására és előállították az amin—bromo-karboxi-boránok és metilésztereik első képviselőit. Ezen reakciók alkalmazhatósági körének kiterjesztésére irányuló vizsgálataink során észrevettük, hogy az amin—karboxi-boránok szokatlanul gyors reakcióban észtereződnek metanolban katalitikus mennyiségű HBr jelenlétében már szobahőmérsékleten is. Erre a felismerésre alapozva új, az addig ismert eljárásokhoz képest gyors és jó hozamú módszert dolgoztunk ki különféle amin—karboxi-boránok metil-, etil- és izopropil-észtereinek előállítására. Tekintettel arra, hogy a HCl katalitikus hatása nagyságrendileg kisebb, továbbá a laboratóriumban korábban vizsgált reakciók tapasztalataira is támaszkodva valószínűsíthető, hogy a reakció savbromid köztiterméken keresztül megy végbe.



Amin—bromo-karboxi-boránok észteresítése esetében magasabb hőmérséklet és/vagy nagyobb mennyiségű katalizátor alkalmazására volt szükség, és a reakciót a komplex némi bomlása is kísérte. Amin—dikarboxi-boránok észteresítésekor a reakció lassabb, mint amin—karboxi-boránok esetén, míg amin—ciano-karboxi-boránokat ezzel a módszerrel nem sikerült észteresíteni. Ezek alapján valószínű, hogy a HBr-dal katalizált észteresítés az amin—karboxi-boránok esetén tapasztalt, az alifás karbonsavakéhoz képest is feltűnően készséges lejátszódása a bórhoz kapcsolódó karboxilcsoport különösen nagy elektronsűrűségének (mely a szokatlanul magas pK-értékekben is megnyilvánul) a következménye.

2.

Az amin—karboxi-boránok és észtereik brómozására korábban használt elemi bróm helyett *N*-bróm-szukcinimidet (NBS) alkalmazva a már ismert vegyületeket jobb kitermeléssel és tisztábban sikerült előállítani, valamint lehetőség nyílt további, bróm alkalmazásával a B—N kötés hasadása miatt csak rossz kitermeléssel, vagy egyáltalán nem előállítható vegyületek preparálására is. Mindazonáltal a karboxi-borán sp^2 hibridizációjú nitrogént tartalmazó aminokkal képzett komplexeinek brómozása brómmal és NBS-del is a B—N kötés hasadását eredményezte. Kísérleti tapasztalataink azonban arra utalnak, hogy a $py \cdot BH(Br)COOR$ típusú vegyületek valószínűleg léteznek, de nagyon rövid élettartamúak. Egy "kísérleti hiba" kapcsán észrevettük, hogy az amin—karboxi-boránok reakciója NBS-del alkoholok jelenlétében a bóron lejátszódó brómozás mellett a karboxilcsoport észteresedéséhez is vezetett. Ez alapján egyszerű, jó kitermelést biztosító módszert dolgoztunk ki amin—bromo-(metoxi-karbonil)-boránok előállítására amin—karboxi-boránokból egy lépésben.

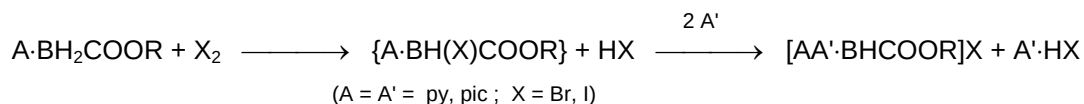


A reakció lefolyásának részletesebb vizsgálata és más brómozási reakciókban szerzett tapasztalataink alapján valószínűnek tűnik, hogy a bór-bróm kötés kialakulását (mind bróm, mind NBS alkalmazásakor) az amin—karboxi-boránok esetében megelőzi egy a karbonilcsoporton bekövetkező, még tisztázatlan átalakulás.

3.

Tekintettel arra, hogy a brómatomot több különböző kísérletben nem sikerült cianocsoportra cserélni a bóron, megkíséreltük előállítani az amin—karboxi-boránok és észtereik bóron jóddal szubsztituált származékait arra számítva, hogy a jód a brómnál jobb távozó tulajdonságú lesz. A kipróbált jódozószerke (I₂, [C₅H₅N:I]Cl stb.) alkalmazásával azonban mindannyiszor a B—N kötés felhasadását tapasztaltuk. Az a tény, hogy (elsősorban sp^2 hibrid N-atomot tartalmazó) aminok jelenlétében a jódozási reakciók (a hasonlóan végrehajtott brómozási reakciókkal analóg módon) [bisz(amin)-

dihidro-bór](1+) kationok képződéséhez vezettek, közvetve arra utal, hogy a bór-jód kötés átmenetileg létrejön, a kialakuló amin—jodo-karboxi-borán azonban rövid élettartamú, elkülönítésére irányuló kísérleteink ezért vallottak kudarcot.



4.

Számos egyéb, a brómnak más csoportra történő kicserélését célzó kísérlet végződött a kiindulási komplex elbomlásával. A laboratóriumban folyó más irányú kísérletek alapján levonható volt a következtetés, hogy a brómot már viszonylag kis egyensúlyi mennyiségben jelenlévő nukleofilok (pl. OH^- , MeO^-) is kicserélik, a létrejövő, oxigéndonorral szubsztituált boránok aminkomplexei viszont nem stabilak, így az említett nukleofilok jelenlétében a kiindulási komplexek B—N kötése felhasadnak és a komplexek irreverzibilisen elbomlanak. Ezek alapján célszerűnek látszott a kívánt bromid→cianid szubsztitúciós reakció poláros aprotikus oldószerben történő végrehajtása. Így végül acetonitrilben, cianidforrásként [tetrabutil-ammónium]-cianidot alkalmazva sikerült átalakítani két amin—bromo-(metoxi-karbonil)-boránt a megfelelő amin—ciano-(metoxi-karbonil)-boránná, amelyek új típust képviselnek. A reakciónak nem végterméke volt az amin—ciano-(metoxi-karbonil)-borán, ugyanis nagyobb cianidfölösleg mellett, vagy magasabb hőmérsékleten az amin cseréje is jelentős mértékben végbement [diciano-hidro-karboxi-borát](1–) anion képződése közben.



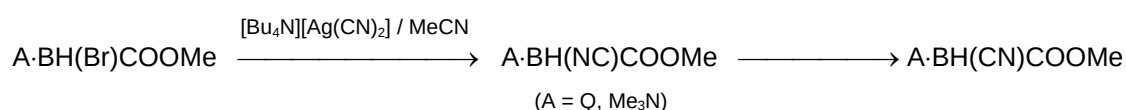
A trimetil-amin—ciano-(metoxi-karbonil)-borán birtokában - az amin—ciano-boránokhoz, amin—karboxi-boránokhoz vagy savszármazékaikhoz hasonlóan - amincsere reakcióval minden bizonnyal igen nagy számú további amin—ciano-(metoxi-karbonil)-borán állítható majd elő, példaként szintetizáltuk a piperidin— és a

pikolin—ciano-(metoxi-karbonil)-boránt. Az amin—ciano-(metoxi-karbonil)-boránokról az észtercsoportot savas közegben hidrolizáltuk. Az így kapott amin—ciano-karboxi-boránok pK-értékei (5,8-5,9) - a cianocsoport elektronszívó hatásának következtében - már viszonylag közel esnek az egyszerű alifás karbonsavak pK-értékeihez, vagyis az $\equiv\text{N}-\text{B}\equiv$ szerkezeti egységnek a bóron lévő szubsztituensek felé mutatott elektronküldő hatását egy a bóra elhelyezett cianocsoport képes jelentős mértékben ellensúlyozni.

A reakció végterméke, a [diciano-hidro-(metoxi-karbonil)-borát](1-) anion alkalmas kiindulási anyag lehet amin—diciano-(metoxi-karbonil)-boránok ($\text{A}\cdot\text{B}(\text{CN})_2\text{COOMe}$) előállítására.

5.

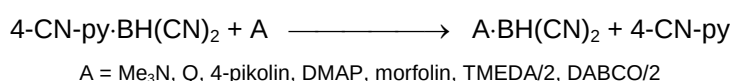
A bromid→cianid cseréhez hasonló körülmények között, reagensként [tetrabutil-ammónium][diciano-argentát]-ot alkalmazva a bórhoz izocianocsoportot sikerült kapcsolni, és az így létrejövő, új típust képviselő amin—izociano-(metoxi-karbonil)-boránok további, a bóron más (pl. tioformamido-, tetrazolil- stb.) csoportokkal szubsztituált amin—karboxi-boránok prekursorai is lehetnek. A bromid→izocianid cserét kisebb részben az amin kiszorítása, nagyobb részben az izocianocsoport cianocsoporttá történő izomerizációja kísérte, mely utóbbi a hőmérséklet emelésével egyre nagyobb teret nyer.



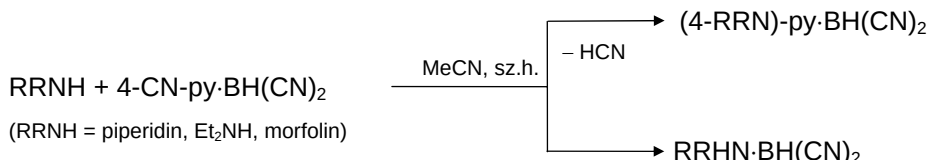
Előkísérleteink alapján megalapozottnak látszik az a várakozás, hogy a trimetil-amin—izociano-(metoxi-karbonil)-boránból, melynek tiszta formában történő előállítása még nem megoldott, nagy számban lesznek előállíthatók további amin—izociano-(metoxi-karbonil)-boránok, és a megfelelő karboxi-borán komplexek is.

6.

Az amin—ciano-karboxi-boránok előállításában mutatkozó nehézségek miatt az amin—dikarboxi-boránok előállítását az eredeti elképzeléseket megváltoztatva végül amin—diciano-boránokból kiindulva valósítottuk meg. A laboratóriumban a 4-ciano-piridin—diciano-borán előállítására korábban kifejlesztett eljárás egyszerűsítésével és hozamának lényeges növelésével lehetőség nyílt ebből az anyagból - mint a diciano-borán meglehetősen gyenge komplexéből - kiindulva nagy számú amin—diciano-borán előállítása aminkicserélődési reakcióval.



A 4-ciano-piridin—diciano-borán és szekunder aminok hasonló körülmények között lejátszott reakcióiban az amincsere mellett (alsó nyíl) a piridingyûrû 4-es helyzetû szénatomján a szekunder amin minőségétől függő mértékben (10-90%-ban) aminodecianálódás is lejátszódott (felső nyíl).



Ez a meglehetősen ritka típusú reakció az elméletileg lehetséges reakcióutak közül legvalószínűbben S_NAr mechanizmus szerint játszódik le, és vélhetőleg az >N·BH(CN)₂ molekularésznek a nitrogénen lévő szubsztituensekre gyakorolt erős elektronszívó hatása teszi lehetővé, hogy a szekunder aminok, mint erős nukleofilok ne csak a bóron, hanem az aromás gyûrûn is támadhassanak.

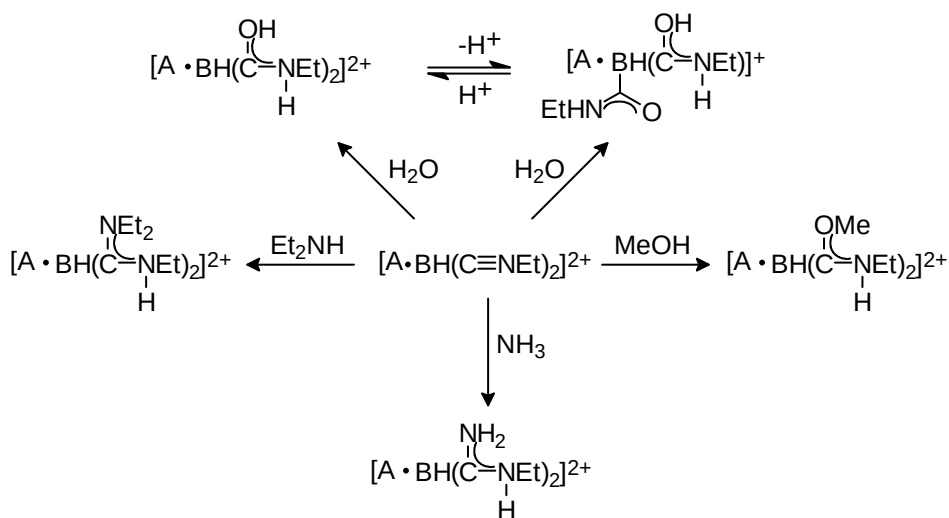
7.

A bórhoz kapcsolódó cianocsoportok karboxilcsoporttá alakítása - az alifás nitrilekétől lényegesen eltérő elektronellátottságuk miatt - erős aktiválást igényel. Erre többféle eljárás közül a [trietyl-oxónium][tetrafluoro-borátos] etilezés terjedt el leginkább. Az

amin—diciano-boránok $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ -tal két, egymástól rosszul elváló lépésben reagáltak [amin—bisz(etil-nitrílium)-hidro-bór](2+) kationok képződése mellett. A két egymást követő etilezési reakció sebességei közötti kis különbség miatt az egyszeresen etilezett [amin—ciano-(etil-nitrílium)-hidro-bór](1+) kationok elkülönítését - és hidrolízisükkel az amin—ciano-karboxi-boránok előállítását - nem sikerült megoldani.

8.

Az [amin—bisz(etil-nitrílium)-hidro-bór](2+) kationok aktivált $\text{C}\equiv\text{N}$ kötéseire rendkívül könnyen addicionálódtak egyszerû nukleofilok, nevezetesen a víz, metanol, ammónia és dietil-amin, így gyors reakciókban, gyakran közel kvantitatív kitermeléssel képződtek a megfelelő (rendre [amin—bisz(C-hidroxi-N-etil-imidát)-hidro-bór](2+), [amin—bisz(C-metoxi-N-etil-imidát)-hidro-bór](2+), [amin—bisz(N-etil-amidínium)-hidro-bór](2+) és [amin—bisz(trietil-amidínium)-hidro-bór](2+)) kationok tetrafluoroborátjai.

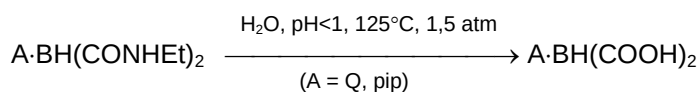


A vízáddíció terméke vízben kétértékû, egybázisúként erős savként viselkedik, ennek megfelelően vízből még meglehetősen savas közegben is csak egyszeresen pozitív töltésû kation formájában preparálható. A második proton eltávolítását jellemző pK-értékek az amintól függően 3,1-3,3 közé esnek, ami egyúttal azt is jelenti, hogy az amin—bisz(N-etil-karbamoil)-boránok az egyik amidcsoportjukon rendkívül könnyen

protonálódnak, ami szintén az $\equiv\text{N}-\text{B}\equiv$ molekulaegységnek a bóron lévő szubsztituensek felé irányuló erős elektronküldő hatásának következménye.

9.

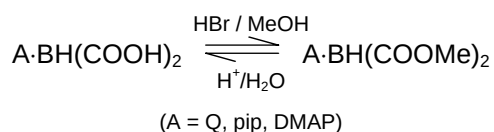
Az amin—(*N*-etil-karbamoil)-boránokban az amidcsoport hidrolízise savas közegben viszonylag jó kitermeléssel amin—karboxi-boránok képződéséhez vezet, már szobahőmérsékleten is. Az amin—bisz(*N*-etil-karbamoil)-boránok amidcsoportjait azonban csak erősebben savas közegben és magasabb hőmérsékleten tudtuk karboxilcsoporttá hidrolizálni, minden bizonnyal azért, mert a sztérikus gátlás - amely az amidcsoport hidrolízisének sebességét nagyban meghatározó tényező - ebben esetben sokkal kifejezettebb, mint a monoamidok esetén. A hidrolízishez szükséges érélyes körülmények között a kevésbé stabilis komplexek $\text{B}-\text{N}$ kötése irreverzibilisen felbomlottak, így hidrolitikus úton csupán két, kifejezetten erős bázist tartalmazó amin—dikarboxi-boránt tudtunk előállítani; ezek a vegyületek új típust képviselnek.



A $\text{B}-\text{N}$ kötés erőssége azonban tapasztalataink alapján nem az egyetlen tényező, amely behatárolja ennek a szintézisútnak az alkalmazhatóságát. A 4-dimetil-amino-piridin—bisz(*N*-etil-karbamoil)-boránt sem sikerült a megfelelő dikarboxi-borán komplexszé átalakítani, noha ebben a komplexben a $\text{B}-\text{N}$ kötés igen erős. Más irányú kísérletekben szerzett tapasztalataink és irodalmi példák alapján az látszik valószínűnek, hogy az $\text{N}-\text{B}$ egység elektronküldő effektusa miatt a bóron lévő hidrogén hidrides jellege kifejezettebb mint a többi hasonló komplex esetén, és így a hidrolízisnél alkalmazott erősen savas közegben a proton képes redoxifolyamatban eltávolítani ezt a hidrogént. Ugyanakkor a 4-dimetil-amino-piridin—dikarboxi-boránt - éppen azért, mert a benne lévő $\text{B}-\text{N}$ kötés nagyon erős - aminkicserélődési reakcióval sikerült előállítani kinuklidin—dikarboxi-boránból. Ezzel a módszerrel azonban nem szaporítható jelentősen az ismert amin—dikarboxi-boránok száma, mert a kinuklidinkomplex meglehetősen stabilis és a kinuklidin nem eléggé illékony.

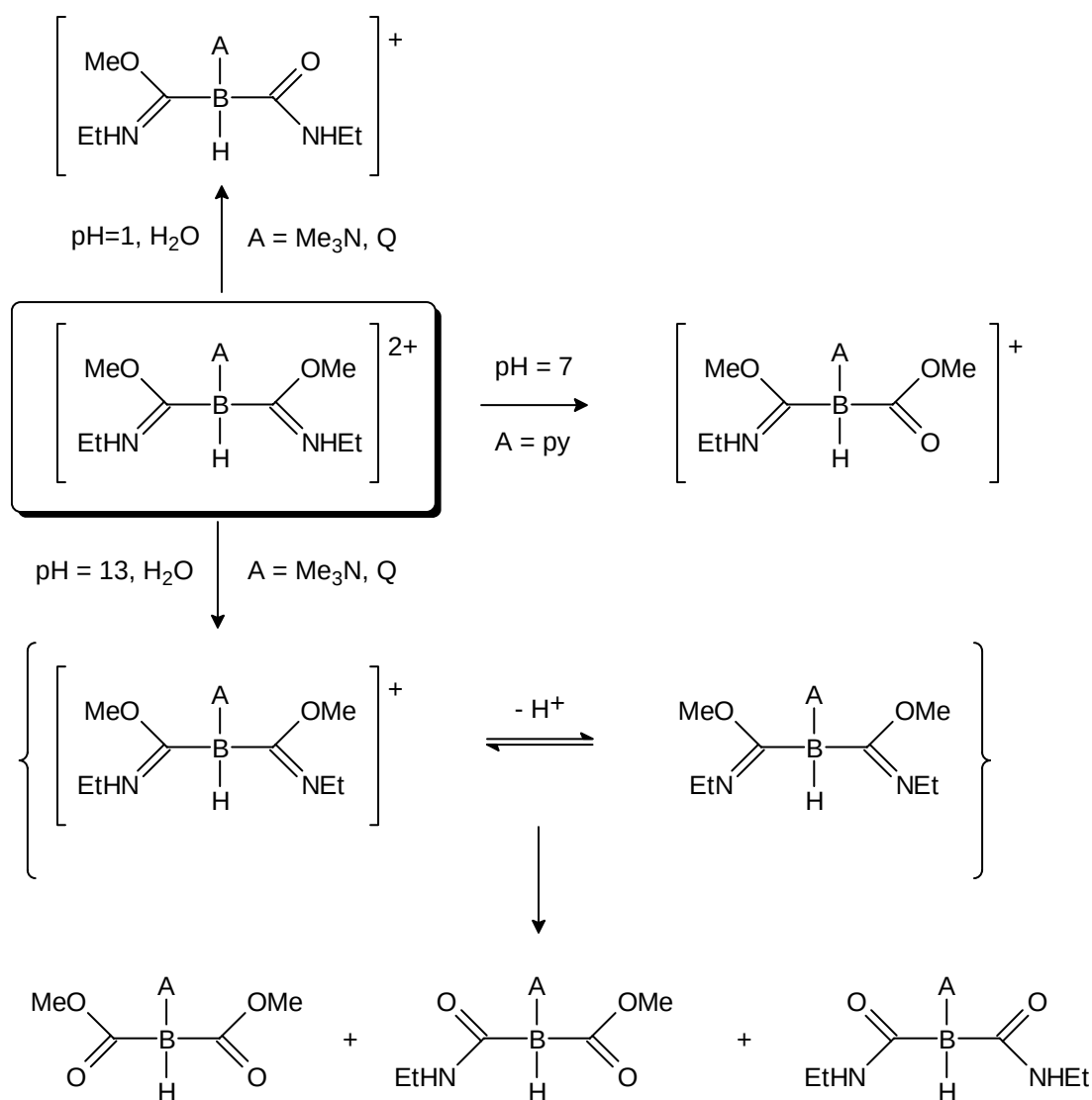
10.

Az előállított amin—dikarboxi-boránokat az amin—karboxi-boránokra kidolgozott módszerrel - igaz, hosszabb idő alatt - sikerült metanolban katalitikus mennyiségű HBr jelenlétében észteresíteni. Mivel a bisz-észterekből a dikarbonsavakat - egy komplex kivételével - savas hidrolízissel könnyen sikerült visszanyerni, az észtercsoport valószínűleg az amin—dikarboxi-boránok esetén is jól használható lesz védőcsoportként.



11.

Tekintettel arra, hogy az amidcsoport hidrolízisével csak meglehetősen erőlyes körülmények között, több tényező által behatárolva az amin—dikarboxi-boránoknak csupán két képviselőjét sikerült előállítani, szeretnénk volna kíméletesebb körülmények között is megvalósítható reakció utat találni olyan amin—dikarboxi-boránok előállítására, amelyekből amincsere-reakcióval nagyszámú további amin—dikarboxi-borán preparálható. A szerves kémiai irodalom alapján ígéretesnek tűnt a már rendelkezésünkre álló [amin—bisz(C-metoxi-*N*-etil-imidát)-hidro-bór](2+) kationok hidrolízise, amely várakozásaink szerint savas közegben a megfelelő amin—bisz(metoxi-karbonil)-boránokhoz vezetett volna, és arra számítottunk, hogy a már ismert amin—bisz(metoxi-karbonil)-boránokhoz hasonlóan ezekből is könnyen kaphatnánk amin—dikarboxi-boránokat. A különböző pH-értékek mellett végrehajtott hidrolitikus kísérletek azonban azt mutatták, hogy a vizsgált csoportok hidrolízise savas, semleges és lúgos közegben egyáltalán nem, vagy csak igen alárendelt - a kémhatástól függően más és más - mértékben vezet a kívánt termékhez, a reakciók jobbra az amin—bisz(*N*-etil-karbamoil)-boránok illetve az amin—(metoxi-karbonil)-(*N*-etil-karbamoil)-boránok képződése felé haladnak.



Várható gyakorlati alkalmazások

Kísérleteink során bizonyítottan széles körű biológiai aktivitással bíró vegyületcsoport származékainak előállítása volt a célunk. Munkánk eredményeképpen előállítottuk több új vegyülettípus első képviselőit, melyek lehetővé teszik a szerkezet-hatás összefüggések vizsgálatának kiszélesítését. Másrészt az újonnan megismert típusokon belül a létező molekulák körének bővítését és továbbalakíthatóságukat célzó vizsgálatokat végeztünk, melyek eredményei és az azokból levonható következtetések remélhetőleg újabb vegyülettípusok előállításához nyújtanak kiindulópontot a jövőben.

Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények:

- 1.) B. Györi, Z. Kovács, J. Emri, Z. Berente:
Synthesis and characterization of some amine complexes of bromocarboxyboranes and bromo(methoxycarbonyl)boranes
J. Organomet. Chem., 1994, 484, 225-231.
- 2.) B. Györi, Z. Berente, J. Emri, I. Lázár:
A Convenient High Yield Synthesis of the Methyl, Ethyl and Isopropyl Esters of Amine-Carboxyboranes and Amine-Bromocarboxyboranes
Synthesis, 1995, 191-194.
- 3.) Z. Berente, B. Györi:
Synthesis of the first amine dicarboxyboranes and their derivatives
Chem. Commun., 1997, 1799-1800.
- 4.) B. Györi, Z. Berente, Z. Kovács:
Synthesis, Characterization, and Bromine Substitution of Diamine Complexes of Carboxyborane and Methoxycarbonylborane. Diazabora Rings Containing B-Carboxyl and B-Carboxylato Groups
Inorg. Chem., 1998, 37, 5131-5141.
- 5.) Z. Berente, B. Györi:
Synthesis of Amine-Dicyanohydroboranes, [Amine-bis(ethylnitrilium)hydroboron(2+)] Tetrafluoroborates and Their Derivatives as Precursors of Amine-Dicarboxyboranes
Inorg. Chem., közlésre elfogadva

Egyéb közlemények:

- 1.) Z. Dinya, G. Pócsfalvi, B. Györi, Z. Berente:
Unexpected Group Migration in Ionized Amine-Carboxyboranes under Electron Ionization
13th International Mass Spectrometry Conference (Budapest, Hungary) Book of abstracts, 1994, 362.
- 2.) B. Györi, Z. Berente, I. Lázár:
Synthesis and characterization of cyanohydroisocyanoborates. Reactivity of the isocyano group towards nucleophiles
Polyhedron, 1998, 17, 3175-3180.
- 3.) N. G. Than, B. Sümegi, G. N. Than, Z. Berente, H. Bohn:
Isolation and sequence analysis of a cDNA encoding human placental tissue protein 13 (PP13), a new lysophospholipase, homologue of human eosinophil Charcot-Leyden Crystal protein
Placenta, közlésre elfogadva
- 4.) G. Petöcz, L. Jánosi, W. Weissensteiner, Zs. Csók, Z. Berente, L. Kollár:
Synthesis and NMR investigation of $\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{diphosphine})$ and $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{triposphine})]\text{Cl}$ complexes
Inorg. Chim. Acta, közlésre elfogadva

Előadások, poszterek:

- 1) Berente Z., Győri B.: Amin—karboxi-boránok, metilésztereik és ezek brómozott származékainak előállítása és vizsgálata (XVII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1994. november 7-9.)
- 2) Berente Z., Győri B.: Amin—dikarboxi-boránok és származékaik előállítása és vizsgálata (XXXII. Komplexkémiai Kollokvium, Kecskemét, 1997. június 4-6.)
- 3) Győri B., Berente Z.: Az α -aminosavakkal és/vagy karbonsavakkal analóg amin—karboxi-boránok brómozási reakciói, C_nN_2B ($n=2,3$) gyűrűk képződése (A MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottságának ülése, Budapest, 1997. november 19.)
- 4) P. Sár C., Jekő J., Berente Z., Ősz E., Hideg K.: Aliciklusos nitronok reakciói (MKE Vegyészkonferencia, Eger, 1999. június)