

In memoriam Bernáth Gábor



Bernáth Gábor
(1933-2009)

Tisztelt Olvasó!

Rendhagyó az itt következő megemlékezés Bernáth Gáborról, egyfelől a kiváló kémikusról és sok évtizedes, gyümölcsöző tudományos együttműködésünk partneréről, másfelől a jó barátról, a közös kutatómunka mellett a közös kedvtelésekben és az együtt elnyert magas kitüntetésben is osztozó nagyra becsült és szeretett pályatársról. Rendhagyó, mert az elfogulatlan szakmai méltatás vagy a személyes érzelmek egyikének egyoldalú előtérbe helyezése a másik rovására egyaránt elfogadhatatlan és természetellenes volna. Így hát különválasztva, de egymást követve hadd emlékezzem előbb a kutató professzorról, egy néhány éve készült szakmai méltatásom alapján, majd pedig az emberről és barátról a temetésén elmondott szavaim idézve.

Sohár Pál

*

Bernáth Gábor Kunszentmiklóson, 1933-ban született és ugyanott érettségizett 1952-ben. A szegedi egyetemen 1957-ben szerzett vegyész oklevelet. A kémiai tudományok kandidátusa fokozatot 1967-ben, a kémiai tudományok doktora fokozatot „Sztereokémiai vizsgálatok az 1,2-diszubsztituált 1,2- és 1,3-difunkciós vegyületek körében” című értekezése alapján 1974-ben nyerte el.

1957 és 1979 között a JATE Szerves Kémia Tanszék oktatója, 1977-től egyetemi tanárként. 1979-től 1998-ig a SZOTE GYTK Gyógyszerészi Vegytani, később Gyógyszerkémiai Intézetének, 1999-től az MTA-SZTE Heterociklusos Kémiai Kutatócsoport vezetője volt.

Fő kutatási területe a kondenzáltvázas telített és részben telített heterociklusok szintézise és sztereokémiájának tanulmányozása, ezen belül a gyógyszerkutató: potenciálisan biológiailag aktív molekulák szintézise, tulajdonságaik és kémiai reakcióik szisztematikus tanulmányozása.

Elsőként szintetizált nitrogénes sztereoizomer morfinvázas kvaterner sókat. Széleskörű szintetikus munkát végzett az izokinolinok körében. Figyelemreméltó eredményeket ért el az aliciklusos 1,3-aminoalkoholok N→O acil-vándorlásának kinetikai vizsgálatában és behatóan tanulmányozta a gyűrűlanc tautomériát.

Széleskörű nemzetközi és hazai együttműködések keretében, nagyműszeres módszerekkel szisztematikus tanulmányozta a vezetésével előállított telített kondenzált heterociklusos rendszerek sztereokémiáját, konfigurációját és konformációs viszonyait. Kutatási eredményei sok vonatkozásban bővítették a korábbi irodalmi ismereteket: így pl. munkatársaival a kedvezményezett konformerek meghatározásának új műszeres módszereit dolgozták ki, s olyan egyensúlyok kialakulását, illetve olyan konformerek preferáltságát igazolták, amelyek analógjait addig nem írták le.

A többgyűrűs kondenzáltvázas heterociklusok retro Diels-Alder reakcióval történő elegáns, kíméletes körülmények közötti egyszerű előállítására munkatársaival kidolgozott módszer igen nagy nemzetközi visszhangot váltott ki. Az eljárás lehetővé tette számos 1-5 gyűrűs új heterociklus

előállítását, a már leírtak könnyebben váltak hozzáférhetővé és ismert heterociklusok korábban nem ismert módon szubsztituált származékait is sikerült ezúton szintetizálni, továbbá korábban téves szerkezettel leírt vegyületek helyes szerkezetét megállapítani.

Igen jelentős Bernáth Gábor gyógyszerkémiai kutatómunkája, amelynek eredményeként számos farmakológiai értékű, várhatóan gyógyszerhatású anyag klinikai vizsgálatára került sor és amellyel hozzájárult sikeres eredeti magyar gyógyszereknek a szerkezet–hatás összefüggések felderítéséhez. Hazai és külföldi gyógyszergyárakkal fennálló szerződése a szegedi egyetemnek és intézetének éveken át komoly anyagi bevételt hoztak.

Több, mint 300 tekintélyes nemzetközi folyóiratban közzétett, hazai folyóiratokban pedig több tucat idegen nyelvű tudományos közleménye jelent meg. Ezen kívül 22 összefoglaló közleménye, 23 szabadalma és 100-nál több magyar nyelvű dolgozata van. Munkáira 1600-nál több független hivatkozást kapott. Közöttük több, eredményeit részletesen bemutató ismertetés van szakterületének legjelentősebb monográfiáiban. A *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, II. például több mint százszor hivatkozik közleményeire.

Posztdoktori ösztöndíjasként hosszabb időt töltött és sikeres kutatómunkát folytatott a Csehszlovák Tudományos Akadémia Központi Kémiai és Biokémiai Kutató Intézetében, Prágában, és az NRC Központi Kutató Intézetében Ottawában. Vendég-professzor volt a Turku-i, St. Andrews-i és a Reims-i Egyetemen. Gyakran kapott felkérést plenáris, vagy meghívott előadások tartására nemzetközi kongresszusokon. Előadásokat tartott két tucatnyi európai és tengerentúli ország egyetemén, kutatóintézetekben és gyógyszergyárakban. Külföldi előadásainak és poszttereinek száma több mint 300.

Tanszékvezetői működése idején több munkatársa tudományok doktora minősítést és egyetemi tanári kinevezést kapott. Tanítványai között akadémikus, több tanszékvezető és egyetemi tanár van.

Sokrétű, igen aktív és évtizedeken át folyamatos tudományos közéleti tevékenységének néhány fontosabb momentuma: Állandó meghívottja, ill. tanácskozó tagja volt az MTA Kémiai Tudományok Osztályának. Elnöke volt a Szegedi Akadémiai Bizottság Kémiai Szakbizottságának és a Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportjának. Tagja volt az MTA Szerves és Biomolekuláris Kémiai Bizottságnak és a Kémiai Doktori Bizottságnak, továbbá a SZOTE Egyetemi Tanácsnak, az OTKA Kémiai Zsűri-jének és egész sor hazai és külföldi szakbizottságnak. Több szakmai folyóirat szerkesztőbizottságának is tagja volt, így pl. a *Die Pharmazie*, *J. Heterocyclic Chem.* és az *Arkivoc* lapoknak.

1994-ben munkásságát megosztott Széchenyi díjjal ismerték el. A Finn Tudományos Akadémia külföldi tagja volt. Számos más kitüntetés mellett az Akadémiai díj, a Than Károly emlékérem, a Szent-Györgyi Albert díj és emlékérem, valamint a Zemplén Géza fődíj tulajdonosa.

*

És most fájó szívvel kell búcsúznom Bernáth Gábortól – a tisztelt és nagyra becsült tudóstól, kutatási területe, a heterociklusos szintetikus kémia egyik legkiemelkedőbb tekintélyű, nemzetközi hírű hazai szakemberétől, a munkatársai szakmai fejlődését, sikeres pályafutását példaadóan támogató, iskolateremtő intézetvezetőtől, a kongresszusokon tartott több száz előadásával, nemzetközi tudományos szervezetekben betöltött tisztségeivel és az ezekben kifejtett tevékenységével, kapcsolatteremtő munkájával a magyar kémikusok és magyarországi kémiai kutatásokat világszerte népszerűsítő, elismertségüket gyarapító tudományos közéleti szereplőtől, a sok évtizeden át hűséges, nagy tudású, lankadatlan munkakedvtől, energiától fűtött, közös kutatásainkat szakadatlanul kitűnő, eredeti és izgalmas ötletekkel lendületben-tartó együttműködő kutatótársától, a kedvteléseinkben is közös lelkes és e téren is kimagaslóan tájékozott filatelistától és a jó baráttól.

Ismeretségünk és az eredményekben gazdag szakmai kapcsolatot hamarosan szorosabbra fűző barátságunk négy évtizedes múltra tekint vissza. A harmadikként hozzánk csatlakozó másik kedves barátommal, Kálmán Alajos professzorral kiegészülve ideális kutatói triumvirátus létesült, és a szintetikus vegyész, a kristallográfus és a spektroszkópus szerkezetkutató egymást kiegészítő, egymást inspiráló munkájának gyümölcseként több tucat közös publikáció, tudományos előadás született, s az ennek elismeréseként kapott megosztott magas kitüntetés még inkább elmélyítette közöttünk a kutatásbeli együttműködést. A közülünk elsőként távozó kedves barátommal, Gáborral ezt a mindhármunk szakmai pályafutásának igen tekintélyes részét kitevő életszakaszunkat is búcsúztatjuk.

Hosszú évek során csodálhattam Gábor hihetetlen munkabírást, minden nehézségen győzni tudó kifogyhatatlan energiáját, mély hivatástudatát, szinte már fanatikus szakmaszeretetét, szorgalmát és gondosságát. Ma már látom, hogy nagyon igaztalanul megmosolyogtam, amikor két, igen hosszúra növekedett, sorszámokkal jelölt, cikk-sorozata a „Saturated heterocycles” és „Stereochemical Studies” kerek számot ért el, vagy az egyik sorszáma „utólérte” a másikat, dísztáviratban hívta fel figyelmem az eseményre. Pedig csak páratlan szakmaszeretete készítette az ilyen és hasonló gyermekien naiv, de nagyon kedves és azt az őszinte örömet, boldogságot sugárzó gesztusokra, amit a sikeresen megoldott tudományos problémák fölött érzett.

Nagyon őszinte, természetes, érzelmeit leplezni nem tudó, minden mesterkéeltségtől, képmutatástól mentes ember volt, s ezzel sok bajt, csalódást is okozott magának. Kézpénznek vette, amit mások mondtak neki, mivel ő maga sohasem mondott mást, mint, amit gondolt. Szinte már atyailag gondoskodott munkatársairól, barátairól. Külföldi utak, kongresszusi részvételek szervezésével, anyagi fedezetének biztosításával, széleskörű nemzetközi kapcsolatrendszer kiépítésével, ösztöndíjak kieszközölésével mozdította elő kollegái karrierjét. Az általa vezetett intézet számára kutatási szerződések létesítésén át nemcsak drága műszerek, könyvtárnyi szakirodalom, s egyéb laboratóriumi eszközök, felszerelés beszerzését alapozta meg, de komoly anyagi támogatást is juttatott munkatársainak.

Betegségét bölcs belenyugvással, bámulatos önuralommal, fegyelmélettel viselte. Bár tudatában volt állapota reménytelenségének, nem esett kétségbe, alig panaszkodott és a legutolsó pillanatig tevékeny maradt. Nem remélhette és nem is remélte, hogy befejezheti, mégis gyengeségét, rossz közérzetét és fájdalmait leküzdve, szinte a legutolsó napokig íróasztalához ült, hogy a szakmai életből visszavonulása után tevékenységét a filatéliának szentelve megírandó könyvét, a barátai körében legendás „nyíregyházi kiadásról” néhány oldallal, a végén már csak néhány sorral tovább írja. Amikor öt nappal halála előtt utoljára beszéltünk telefonon, azt fájta, hogy mindazt a sok szakismeretet, tapasztalatot, amit a témáról élete során összegyűjtött, valószínűleg nem rögzítheti már írásban, nem adhatja tovább az utána jövőknek.

Nem tudta, de valószínűleg sejtette, hogy így lesz. A halálhír e beszélgetés után pár nappal, bár készültem rá,

mégis váratlanul ért és mélyen megrázott! Ennyi elszántság, elkeseredett küzdelem a gyilkos kór ellen sem volt elég, hogy ne következzen be ennyire hirtelen a megváltoztathatatlan!

Készült az elmúlásra, s ez adott erőt – ha hihetünk a nagy filozófusnak, Platónnak – a halál kínjának elviseléséhez. Vigaszunkul szolgáljon, mindnyájunknak, akik gyászoljuk, egy másik bölcsesség, amit Shakespeare is ránk hagyományozott: „Kín a halál, de egyben a kínok vége is.”

Kedves Gábor, kedves barátom! Isten veled! Talán valahol a felhőkön túl egy másvilági laboratóriumban még ismét találkozhatunk, te előállítod, mi meg felderítjük a szerkezetét valamilyen érdekes, új vegyületnek, elmegyünk egy ottani bélyegkörbe, s ott megtalálod a nyíregyházi kiadás egy még hiányzó nagyon ritka példányát!

Nyugodj békében!

Új utak a homogén katalízisben

JOÓ Ferenc^{a,b,*}

^aDebreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

^bMTA-DE Homogén Katalízis Kutatócsoport, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

1. Bevezetés

A homogén katalízis jelentősége számottevően megnövekedett az utóbbi időben. Továbbra is igaz, hogy az ipari katalitikus folyamatok túlnyomó többségében heterogén katalizátorokat használnak, ugyanakkor több homogénkatalitikus eljárás¹ is az ipari termelés részévé vált. A kémiai kutatás egyre gyakrabban használ oldható katalizátorokat olyan folyamatokban, mint például a hidrogénezés,² hidrogén átvitel vagy éppen a szén-szén kapcsolás, különösen akkor, ha nagyfokú szelektivitást kell elérni.

A homogén katalízis szerepének felértékelődését természetesen a kémia egészének, ezen belül elsősorban a fémorganikus kémiának az a rendkívül gyors fejlődése vetette meg, amely a katalizátorokra vonatkozó ismereteink és a használt szintetikus és analitikai módszerek, eljárások körének szinte követhetetlen bővülését hozta magával. Itt mindössze három olyan területet emelek ki, melyeken az elmúlt években munkatársaimmal magam is végeztem kutatásokat.

- Széles körben elterjedt az új (vagy új szerepben alkalmazott) ún. alternatív oldószerek (víz, ionfolyadékok, fluoros oldószerek, szuperkritikus fluidumok) használata.
- Rendkívül nagy számban szintetizáltak új, hatékony oldható katalizátorokat, több esetben került sor már ismert katalizátorok alkalmazására új szerepben.
- A számítástechnika teljes potenciáljával jelen van a katalizátorok tervezésében és a katalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálatában.

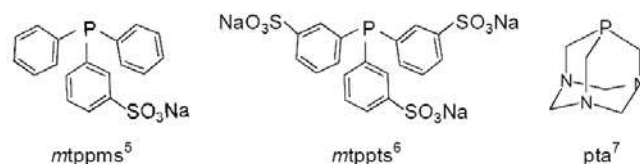
Miért is kell új utakat keresni a homogén katalízisben? Kézenfekvő, hogy a rendszerint igen drága katalizátorok aktivitását és szelektivitását a lehetőségek határáig szeretnénk növelni. Ezzel párhuzamosan egyre nagyobb jelentőséget kap az olyan megújuló vagy bőségesen rendelkezésre álló nyersanyagok felhasználása, mint amilyenek a szénhidrátok vagy éppen a szén-dioxid. A zöld kémia és kémiai technológia új szintézismódszereket, új reakcióközegeket, nem utolsósorban pedig biztonságosabb eljárásokat igényel. Kutatásainkkal ezekhez a törekvésekhez kívántunk hozzájárulni, amint azt a következő példák is szemléltetik.

2. A vizes közegű fémorganikus katalízis alkalmazásai

A vizes közeg alkalmazása a fémorganikus kémiában kissé szokatlannak tűnhet ugyan, mára azonban bebizonyosodott,

*Tel.: 36 52 512 900; fax: 36 52 512 915; e-mail: fjoo@delfin.unideb.hu. Joó Ferenc az MTA rendes tagja 2007. október 9.-én elhangzott székfoglaló előadásának rövidített változata.

hogy számos esetben e téren is a víz a legalkalmasabb oldószere.^{3,4} Különösen igaz ez akkor, ha két, egymással nem elegyedő oldószert használunk (un. vizes-szerves kétfázisú katalízis). A vizet egyedi sajátosságai u.m. a nagy polaritás, erős hidrogén-hidak képzése, viszonylag magas forráspont, stb. egyrészt a poláris anyagok jó oldószerevé teszik, másrészt ugyanezen sajátosságok befolyásolják a vizes oldatokban lejátszódó reakciók mechanizmusát. A vízesszerves kétfázisú katalízisben a katalizátort leggyakrabban a vizes fázis, az átalakítandó szubsztrátumot és a képződő terméket pedig a szerves fázis tartalmazza. A két fázis elválasztásával a termék könnyen kinyerhető, a katalizátor pedig ismételtelen felhasználható. A fémorganikus katalizátorok vízoldhatóságát általában vízoldható ligandumok alkalmazásával érhetjük el; néhány jól ismert vízoldható tercier foszfán mutat az 1. ábra.

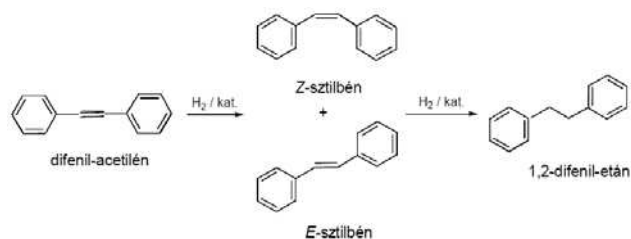


1. Ábra. Vízoldható tercier foszfánok

A vizes közegű fémorganikus katalízisben alkalmazott ligandumok száma igen nagy,^{3,8} köztük a foszfánok mellett sok N-, O- és C-donor ligandumot is találunk.

2.1. Alkinek kétfázisú hidrogénezése

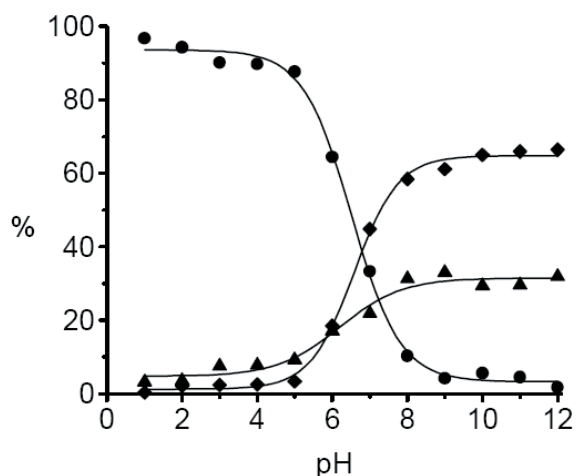
Vizes-szerves kétfázisú rendszerben [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] komplexszel ligandum (mtppps) felesleg alkalmazásával hidrogénezünk különféle alkineket.⁹ Azt tapasztaltuk, hogy fenil-acetilén esetében kizárólag sztirol képződött, azaz a reakció 100 %-os szelektivitással játszódott le. Difenilacetilén hidrogénezésekor (2. ábra) a vizes fázis



2. Ábra. Difenil-acetilén hidrogénezése.

pH-ja jelentősen befolyásolta a szelektivitást (3. ábra). Savas közegben gyakorlatilag csak sztiolbének képződtek,

közülük a Z-sztilbénre nézve a szelektivitás elérte a 90 %-ot. Ezzel szemben ha a vizes fázis pH-ja semleges vagy lúgos volt, akkor az E-sztilbén mellett a Z-izomer alig volt megfigyelhető. Ilyenkor azonban igen jelentős mértékben lejátszódott a difeniletánra történő teljes hidrogénezés is.

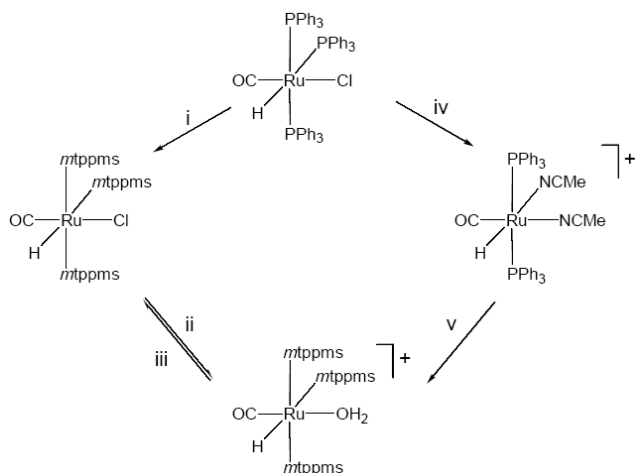


3. Ábra. Difenil-acetilén kétfázisú hidrogénezésének termékeloszlása a vizes közeg pH-ja függvényében. Z-sztilbén -●-; E-sztilbén -▲-; 1,2-difenil-etán -◆-.

Ez a reakció azt is jól példázza, hogy a vizes-szerves kétfázisú fémorganikus katalízisben a vizes közeg pH-jának döntő hatása lehet a lejátszódó reakciók sebességére és a szelektivitásra. A konkrét esetben azt a hatás elméleti úton is értelmeztük,¹⁰ ennek részletezése azonban meghaladja ezen írás kereteit.

2.2. A vizes közeg hatása a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ disszociációs egyensúlyaira

A irodalomból ismert, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ jó katalizátora aldehidek és ketonok hidrogénezésének. A katalízis előfeltétele egy PPh_3 ligandum disszociációja,

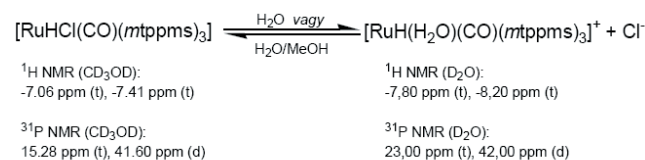


4. Ábra. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ szintézise. i) mtppps , $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$; ii) H_2O ; iii) NaCl ; iv) MeCN , reflux; v) mtppps , $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$, H_2O .

aminek révén szabad koordinációs hely válik elérhetővé a szubsztrátum koordinálódása számára. Vizes-szerves

kétfázisú katalitikus hidrogénezés céljával jó hozamú szintézisutat dolgoztunk ki¹¹ e komplex vízdoldható analógja, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ előállítására egyszerű ligandumcserével (4. ábra, i).

A komplex vizes oldatának ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumai egyértelműen azt mutatták, hogy ilyen közegben nem a foszfán, hanem a klorid ligandum disszociációja játszódik le, kationos $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ képződésével (5. ábra).



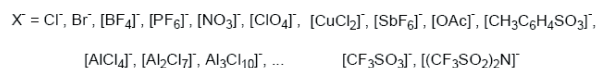
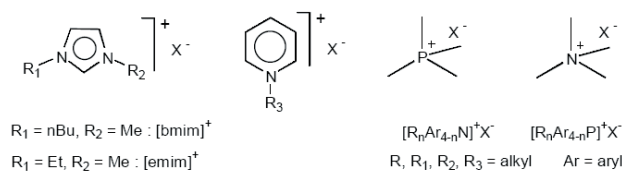
5. Ábra. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ disszociációja vízben.

Vizes oldatban a disszociáció már szobahőmérsékleten is csaknem teljes. Különböző klorid-koncentrációknál felvett ^{31}P NMR spektrumok alapján meghatároztuk K_d értékét, ami $9,8 \cdot 10^{-2}$ -nak adódott. Független úton is előállítottuk a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ kationos komplexet (4. ábra, iv és v), ami klorid hozzáadására a semleges $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplexszé alakul, megfelelően a várakozásnak (4. ábra, iii).

Mindezek a megfigyelések egyértelműen felhívják a figyelmet arra, hogy amikor a fémorganikus katalízisben vizet használunk oldószerként, nem egyszerűen az történik, hogy az egyik oldószert egy másikkal helyettesítjük. A halogenid ligandum disszociációjának hajtóereje a képződő ionos termékek nagy hidratációs energiája, ami ezt a folyamatot kedvezményeztetetté teszi egy foszfán ligandum disszociációjával szemben. Az igen kifejezett pH-hatás (amit más folyamatokban is megfigyeltünk)^{12,13} pedig rendszerint abból adódik, hogy a különböző pH-kon eltérő összetételű és katalitikus tulajdonságú fémkomplexek¹⁴ alakulnak ki.

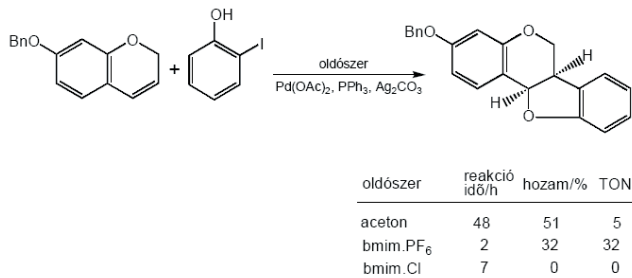
3. Ionfolyadékok a homogén katalízisben

Az ionfolyadékok tulajdonképpen alacsony olvadáspontú (<100 °C) sók olvadáékai. Leggyakoribb képviselőik az imidazólium-, piridínium-, foszfónium- és ammónium-sók közül kerülnek ki (6. ábra), azonban a kereskedelemben is kapható ionfolyadékok köre ma már rendkívül tág. Egyre fokozottabb alkalmazást nyernek¹⁵ a homogén ill. kétfázisú katalízisben is.



6. Ábra. Tipikus ionfolyadékok.

Saját vizsgálataink^{16,17} közül egy Heck-oxiarilezési reakciót mutatok be (7. ábra). A megfelelő pterokarpán származék képződése¹⁶ lényegesen gyorsabban zajlott le az 1-butil-3-metilimidazólium hexafluorofoszfát ionfolyadékban, mint acetonban. Figyelemre méltó, hogy ugyanezen kation klorid sóját alkalmazva oldószerként a reakció hosszabb idő alatt sem ment végbe. A kereskedelmi vagy házilag előállított ionfolyadékok gyakran tartalmaznak klorid szennyezést, és ez az eredmény arra is figyelmeztet, hogy a klorid nem tekinthető ártatlan komponensnek.



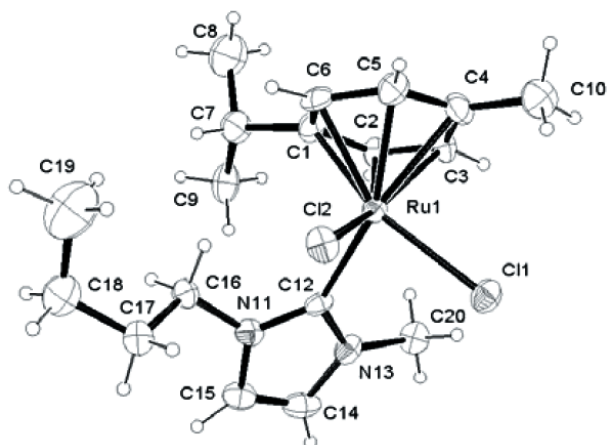
7. Ábra. Heck-oxiarilezés ionfolyadékban.

4. Vízoldható N-heterociklusos karbén komplexek a homogén és kétfázisú katalízisben

A fémorganikus homogén katalízis legtöbbet vizsgált és alkalmazott katalizátorai túlnyomó többségükben foszfán ligandumot tartalmaztak. Köszönhető ez –más okok mellett– annak, hogy a szubsztituensek változtatásával már a legegyszerűbb PR₁R₂R₃ összetétel esetén is rendkívül finoman lehet “hangolni” a katalizátorok tulajdonságait. Ugyanakkor a foszfánok többsége könnyen oxidálódik, ami a katalizátorok stabilitását csökkenti.

Az utóbbi évtizedben az érdeklődés körébe kerültek az Nheterociklusos karbének (NHC) fémkomplexei. Ezek gyakran stabilisabbak, mint a foszfánkomplexek és számos folyamatban (mint pl. a C-C kapcsolási reakciók) nagyobb aktivitást, esetenként jobb szelektivitást mutatnak.

Ilyen irányú saját vizsgálataink¹⁸ egy részét az 1-butil-3-metilimidazólium sók felhasználásával szintetizált Ru komplexekkel végeztük. A [RuCl₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] komplex (bmim = 1-butil-3-metil-imidazol-2-ildén, *p*-cimol = *p*-izopropil-toluol) szerkezetét a 8. ábra mutatja.

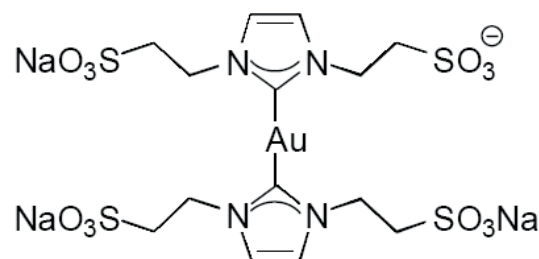


8. Ábra. Az [RuCl₂(bmim)(C₁₀H₁₄)] N-heterociklusos karbénkomplex.

Kimutattuk, hogy vizes oldatban a komplex kloridot veszít és [RuCl(H₂O)(bmim)(η⁶-*p*-cimol)]⁺ és [Ru(H₂O)₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)]²⁺ jön létre. Utóbbi akvakomplexek lúgos közegben deprotonálódnak, ami [RuCl(OH)(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] és [Ru(OH)₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] képződéséhez vezet. pH-potenciometriás mérésekkel meghatároztuk az egyes komplexek eloszlását a pH függvényében. Előállítottuk a [RuCl(bmim)(pta)(η⁶-*p*-cimol)]⁺ és [Ru(H₂O)(bmim)(pta)(η⁶-*p*-cimol)]²⁺ származékokat is.

A [RuCl₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] és pta-származékai hatékony katalizátornak bizonyultak alkének, ketonok és aldehidek hidrogénezésében.¹⁸ Ugyancsak jó katalitikus aktivitást mutattak allilalkoholok redox izomerizációjában aldehidekké ill. ketonokká. A pH-metriás mérések eredményeivel összhangban e reakciók sebességét a vizes fázis pH-ja nagyban befolyásolta.^{19,20} Hasonló módon számos vízoldható Rh(I)- és Ir(I)-NHC-komplexet is szintetizáltunk és vizsgáltuk azok aktivitását hidrogénezési, hidrogén átviteli és redox izomerizációs folyamatokban.

Az arany komplexeiről az utóbbi évtizedben kimutatták, hogy –szemben a korábbi vélekedéssel– kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak. Saját vizsgálataink során eljárást dolgoztunk ki új vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbénkomplexek szintézisére; közülük mutat be egyet a 9. ábra.



9. Ábra. Egy vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbénkomplex.

Az új Au(I)-NHC komplexek jó katalizátornak bizonyultak alkének Markovnyikov-típusú hidratálásába. Így pl. a *p*-etinil-metoxibenzol → *p*-metoxi-acetofenon reakcióban a maximális katalitikus frekvencia (TOF = mol átalakult szubsztrátum/mol katalizátor*óra) értéke 400 h⁻¹-nek adódott.

5. Heterogenizált komplex katalizátorok vizsgálata

Az oldható katalizátorok gyakorlati alkalmazásának határt szab az, hogy a termékegyéből nehezen nyerhetők vissza. Ezen sok esetben segít a két fázisú rendszerek alkalmazása. Egy másik lehetőség az oldható katalizátorok megkötése szilárd hordozókon.

Az általunk vizsgált, többnyire ionos katalizátorokat, így pl. a [{RuCl₂(*m*tpmps)₂}]⁻ komplexet anioncserélők²¹ felületén kötöttük meg. A [RuCl₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] N-heterociklusos karbénkomplex esetén pedig az un. heteropolisavas megkötést^{22,23} alkalmaztuk. Az így nyert katalizátorokat szuszpenzióban^{22,23} továbbá az H-CubeTM mikrofluidikai rendszerű áramlásos hidrogénező reaktorban²¹ vizsgáltuk. Általánosságban elmondható,

hogyan rögzített katalizátorok megőrizték aktivitásukat és szelektivitásukat (pl. difenil-acetilén hidrogénezésében), könnyen visszanyerhetők ill. az áramlásos reaktorban hosszabb időn át stabilan alkalmazhatók voltak.

6. A számítási kémia alkalmazása homogénkatalitikus folyamatok mechanizmusának vizsgálatában

Az elméleti kémiai számítások ma már nélkülözhetetlenek a katalízis kutatásban is. A reakciók mechanizmusának finom részletei sok esetben nem vizsgálhatók kísérletes módszerekkel, a számítási kémia azonban ilyenkor is hasznosan alkalmazható.

E vizsgálataink körében felderítettük annak okát, hogy miért függ nagyon erősen a telítetlen aldehidek (pl. fahéjaldehid) vizes közegben, $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}]$ katalizátorral végzett hidrogénezésének szelektivitása a vizes fázis pH-jától,^{24,25} és hasonló vizsgálatokat végeztünk a fenil-acetilén hidrogénezés szelektivitásának pH-függésére is.¹⁰ Számítási módszerekkel megállapítottuk az alkének D_2O -ban, $[RhCl(mtppps)_3]$ katalizátorral végzett hidrogénezését kísérő H/D izotópcseré,²⁶ továbbá a CO_2 (valójában a $[HCO_3^-]$) vizes közegű hidrogénezésének²⁷ mechanizmusát. Ezek a számítások több, korábban anomálisnak tartott jelenség magyarázatát adták; a részleteket illetően a hivatkozott közleményekre utalok.

Hivatkozások

- Cornils, B.; Herrmann, W. A. eds., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. 2nd edn., Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- de Vries, J. G.; Elsevier, C. J. eds., *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
- Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 23), Kluwer: Dordrecht, **2001**.
- Cornils, B.; Herrmann, W. A. eds., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications*. 2nd edn., Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A. *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288.
- Kuntz, E. *CHEMTECH* **1987**, 17, 570-575.
- Daigle, D.J.; Pepperman A.B.; Vail S.R. Jr. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, 17, 407-408.
- Shaughnessy, K. H. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 643-710.
- Horváth, H. H.; Joó, F. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, 85, 355-360.
- Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2879-2889.
- Papp, G.; Horváth, H.; Kathó, Á.; Joó, F. *Helv. Chim. A.* **2005**, 88, 566-573.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A.Cs.; Kathó, Á. *Catal. Today* **1998**, 42, 441-448.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Nádasdi, L.; Laurenczy, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 193-199.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Kathó, Á. *Angew. Chem.*

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm mindazok segítségét, akikkel az MTA levelező tagjává választásom óta eltelt években együtt dolgozhattam. A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke és az MTA-DE Homogén Katalízis Kutatócsoport munkatársai, doktori hallgatói és posztdoktorai: Ambroz Almássy, Bényei Attila, Csabai Péter, Elek János, Fekete Marianna, Győrváriné Horváth Henrietta, Horváth Henrietta, Horváthné Csajbók Éva, Józai István, Kovács Gábor, Kovács József, Nádasdi Levente, Novákné Papp Éva, Papp Gábor és Udvardy Antal kiváló közreműködése nélkül a kutatások nem vezettek volna el az ismertett eredményekhez. Hazai és külföldi együttműködő partnereink: Horváth Ibolya, Vígh László (MTA SZBK), Notheisz Ferenc, Zsigmond Ágnes (SZTE), Pápai Imre, Schubert Gábor (MTA KKK), Laurenczy Gábor (EPFL, Lausanne), Luis A. Oro, Eduardo Sola, Marta Martín, Olga Torres (U. Zaragoza), Agustí Lledós, Gregori Ujaque (U. Barcelona) Antonio Romerosa és Tatiana Campos-Malpartida (U. Almería) a kutatásokban történt közvetlen részvétel mellett állandó inspirációt nyújtottak az új területek vizsgálatához. Köszönöm az MTA és az OTKA, valamint az NKTH, az EU FP6 Aquachem projekt, a Johnson Matthey plc és a ThalesNano Nanotechnology Inc. anyagi támogatását. Külön is hálásan köszönöm feleségem, Kathó Ágnes nélkülözhetetlen segítségét mind a kutatásokban, mind az élet valamennyi más területén.

- 1998**, 110, 1024-1026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 969-970.
- Dyson, P. J.; Geldbach, T. J. *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 29), Springer: Dordrecht, **2005**.
- Kiss, L.; Papp, G.; Joó, F.; Antus, S. *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7, 417-420.
- Navarro, J.; Sági, M.; Sola, E.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Kathó, Á.; Joó, F.; Oro, L. A. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 280-288.
- Csabai, P.; Joó, F. *Organometallics* **2004**, 23, 5640-5643.
- Fekete, M.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 783-786.
- Fekete, M.; Joó, F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 1037-1045.
- Horváth, H. H.; Papp, G.; Csajági, C.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 442-446.
- Zsigmond, Á.; Undrala, S.; Notheisz, F.; Papp, G.; Joó, F. *Catal. Lett.* **2007**, 115, 163-168.
- Zsigmond, Á.; Balatoni, I.; Notheisz, F.; Joó, F. *J. Catal.* **2004**, 227, 417-424.
- Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, 25, 862-872.
- Rossin, A.; Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, 25, 5010-5023.
- Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Organometallics* **2005**, 24, 3059-3065.
- Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Catal. Today* **2006**, 115, 53-60.

of prime significance. The new ways of homogeneous catalysis considered in this article include

- Use of alternative solvents (water, ionic liquids, fluoruous solvents, supercritical fluids)
- Synthesis of a great number of new catalysts, application of old catalysts for novel purposes

New ways in homogeneous catalysis

1. Introduction

Homogeneous catalysis has become more and more important recently. Chemical research and industrial production applies homogeneous catalysis^{1,2} especially in cases where selectivity is

- Application of computational chemistry for the catalyst design and for mechanistic studies of catalytic reactions.

An important aim is to increase the activity and selectivity of the (usually expensive) catalysts. In addition, new catalytic processes have to be developed for utilization of renewable starting materials (e.g. carbohydrates) and for that of abundant ones such as e.g. CO₂. The research of our group in the last decade was devoted to these objectives as shown in the followings.

2. Aqueous-organic biphasic catalysis

It is now generally accepted^{3,4} that water can be used advantageously in aqueous organometallic catalysis. Solubility of organometallic catalysts is usually provided by their water-soluble ligands,⁸ such as *m*tppps,⁵ *m*tppts,⁶ or *pta*.⁷ (Fig. 1). In biphasic hydrogenation of diphenyl acetylene⁹ (Fig. 2) we achieved complete selectivity towards the formation of *Z*-stilbene using acidic solutions of [$\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$] while the selectivity was reversed by applying basic solutions of the catalyst (Fig. 3). Theoretical calculations revealed the causes of this pH-effect¹⁰.

A new synthesis of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]$ was developed¹¹ and the complex was studied in aqueous solution. Unexpectedly, we observed dissociation of chloride (Fig 4) in contrast to phosphine dissociation observed in organic solvents. At room temperature, the equilibrium constant of chloride dissociation was found $K_d = 9,8 \cdot 10^{-2}$ (Fig. 5). The resulting $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]^+$ was also synthesized and isolated on an independent way (Fig 4).

3. Ionic liquids in homogeneous catalysis

Ionic liquids (Fig. 6) have gained significance in homogeneous catalysis recently.¹⁵ We studied the synthesis of pterocarpan via Heck-oxyarylation¹⁶ (Fig. 7) as well as the hydrogenation of 1-alkynes¹⁷ in ionic liquids. The Heck-oxyarylation proceeded significantly faster in 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate than in acetone. In contrast, in *b*mim.Cl as solvent there was no reaction at all. In addition to its synthetic value, this study calls attention to the non-innocent role of chloride impurities usually found in ionic liquids.

4. Water-soluble N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous and biphasic catalysis

N-heterocyclic carbenes (NHC-s) can replace tertiary phosphines as ligands in catalytically important transition metal complexes. With the aim of developing new water-soluble catalysts we studied the complexes formed from N-heterocyclic imidazolium salts, some of which were purposefully synthesized to yield complexes with high water solubility.

$[\text{RuCl}_2(\text{b}m\text{im})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (*p*-cymene = *p*-isopropyl-toluene, *b*mim = 1-butyl-3-methyl-imidazol-2-ylidene) was synthesized¹⁸ from [$\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2$], its structure is shown on Fig. 8.

In aqueous solutions this complex undergoes chloride dissociation and –as a function of the pH– yields aqua- and hydroxoruthenium (II) complexes. $[\text{RuCl}(\text{b}m\text{im})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{b}m\text{im})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^{2+}$ were also obtained. These complexes were active catalysts for the hydrogenation of alkenes, aldehydes and ketones as well as for the redox isomerization of allylic alcohols.¹⁸ N-Heterocyclic carbene complexes of Rh(I) and Ir(I) were also prepared and studied in hydrogenation, hydrogen transfer and redox isomerization reactions. The reaction rates of such catalytic reactions were strongly influenced^{19,20} by the pH of the catalyst-containing aqueous phase.

It has been demonstrated recently that –in contrast to the general expectations– complexes of gold show spectacular catalytic properties. We synthesized new water-soluble NHC ligands and their Au(I) complexes (Fig. 9). These compounds showed high catalytic activity in the Markovnikov-type hydration of terminal alkynes. For example, *p*-ethynyl-methoxybenzene was hydrated to *p*-methoxy-acetophenone with a turnover frequency of 400 h⁻¹.

5. Heterogenized complex catalysts

The practical application of soluble catalysts is hindered by the difficulties associated with their recovery from the product mixtures. One possibility to overcome these difficulties is offered by the heterogenization of such catalysts onto insoluble supports. We have anchored complexes of ionic ligands, such as [$\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$] onto ion-exchange materials,²¹ while the NHC-complexes such as $[\text{RuCl}_2(\text{b}m\text{im})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ were heterogenized by the heteropolyacid method.^{22,23} The heterogenized catalysts were applied in suspension²¹⁻²³ or studied in the H-CubeTM microfluidic flow hydrogenation reactor.²¹ It was found, that the supported complexes retained their activity and selectivity (e.g. in hydrogenation of diphenyl-acetylene) and could be used for prolonged times in the flow reactor.

6. Application of computational chemistry in mechanistic study of homogeneously catalyzed reactions

In recent days, computational studies are indispensable in catalysis research. Fine details of reaction mechanisms are often unattainable for experimental scrutiny while computations still can provide important insight.

With the use of computational chemistry, we established the causes for a dramatic selectivity change in the biphasic hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by [$\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$] upon changing the pH of the aqueous phase^{24,25} and similar studies were made on the hydrogenation of diphenyl acetylene.¹⁰ The mechanism of H/D isotope exchange during the hydrogenation of alkenes in D₂O with the watersoluble $[\text{RhCl}(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]$ catalyst²⁶ as well as that of the hydrogenation of CO₂ (in fact: $[\text{HCO}_3^-]$)²⁷ were also established by theoretical methods. These computations provided explanations for several unusual earlier observations; for details see the cited references.

Válogatott irányított izomer transzformációs reakciók alkalmazása növényvédő szerek szintézisében, javaslat az aszimmetrikus transzformáció fogalmának kiterjesztésére

BERTÓK Béla*

AGRO-CHEMIE Növényvédőszer Gyártó, Forgalmazó és Értékesítő Kft., Bányalég utca 2., 1225 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

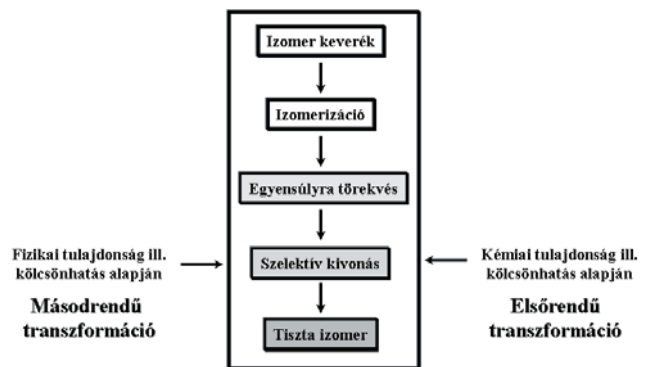
Köztudott, hogy a biológiailag aktív anyagok izomerei hatásmódjuktól függően különböző biológiai tulajdonságokkal bírnak. Habár hagyományosan a növényvédő szer hatóanyagoknál, alapvetően költség és rezisztencia okokból nem volt jellemző az izomer tisztaságra törekvés, ma már itt is elvárás, hogy toxikológiai és környezetkímélési szempontokból izomerektől mentes terméket forgalmazzanak. Egy peszticid gyártásánál, az originális gyógyszer molekulák előállításával összehasonlítva, döntő szerepe van az olcsó és gazdaságos szintézisnek. A termény értéke behatárolja, hogy milyen áron értékesíthető a növényvédő szer. Ezek a szempontok a területen dolgozó szintetikus kutató-fejlesztő vegyészeket arra kényszerítik, hogy minél olcsóbb és egyszerűbb megoldásokat találjanak a hatóanyagok sztereoselektív előállítására. Ebben többek között kiváló lehetőséget nyújtanak a ma még talán kevésbé tudatosan alkalmazott irányított izomer transzformációs reakciók. Mindamellet, hogy régóta ismertek a szerves kémiában, ezek egységes kezelésére és összefoglaló ismertetésére alig találunk példát. Általános vélekedés, hogy nem lehet őket előre tervezni és nehéz őket kivitelezni. Elterjedt szemlélet, hogy egyedi esetekről van szó, ami kívül esik a vegyészek általános eszköztárára, sokkal inkább a szerencsének, semmint a tudatos fejlesztésnek köszönhető. Ez alulértékeli a reakció fontosságát és az abban rejlő lehetőségeket. Jelen összefoglalóban szeretném néhány, a CHINOIN Növényvédő szer Üzletágánál, a későbbi Agro-Chemie-nél kifejlesztett és iparilag megvalósított példával demonstrálni a reakció hatékonyságát, tervezhetőségét és sikerét.

2. Irányított izomer transzformációk

Azokat a reakciókat soroljuk ide, melyek azzal írhatók le, hogy egy izomerizációs egyensúlyi állapoton keresztül az egyik izomert eltávolítva a másik izomert folyamatosan az eltávolított izomerré transzformáljuk és végeredményben a kívánt izomerben dús vagy izomer tiszta anyagot kapunk. A folyamatot az 1. ábrán bemutatott séma szemlélteti.

Nagyon fontos hangsúlyozni, hogy annak ellenére, hogy a folyamat több elvi lépésre bontható, egy reakcióról, egy egységről van szó. Ha bármelyik elem hiányzik a folyamatból, a reakció nem játszódik le. Ezek egymástól nem különíthetők el, csak ezek együttes megvalósulásával történik meg az irányított izomer transzformáció. Másik

lényeges elem, hogy többről van szó, mint izomerizációról. Utóbbira az a jellemző, hogy a termodinamikailag stabilabb izomerré alakul a kevésbé stabil komponens. Esetünkben az egyensúlyi elegyből folyamatosan kivonva a kívánt anyagot mi irányítjuk a reakció előrehaladását. Ez pedig akár ellentétes is lehet az izomerizáció természetes egyensúlyi összetételével, irányával: a termodinamikailag stabilabb izomer helyett a kevésbé stabil izomert, vagy annak további származékát is megkaphatjuk. Az izomer

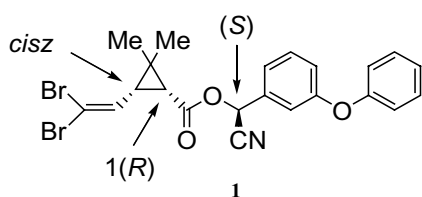


1. Ábra. Irányított izomer transzformációk.

transzformációs reakciókat elnevezésükben hiányosan és félreérthetően kezeli a szakirodalom. Nagy adatbázisokat izomer transzformációkra lekérdezve viszonylag kevés ide vonatkozó választ kapunk. Ennek nem az az oka, hogy kevés ilyen reakció lenne. Sok ténylegesen működő és sikeres irányított izomer transzformációs reakciót egyáltalán nem nevesítenek. A reakció ma használatos hivatalos elnevezése ugyanis nem kifejezetten szerencsés. A nevezéktanban mértékadó IUPAC Gold Book az ilyen típusú reakciókat általánosan első- vagy másodrendű aszimmetrikus transzformációnak („asymmetric transformation of the first or the second kind”), esetenként deracemizációnak nevezi.¹ Ez valamennyire félrevezető. Az aszimmetrikus szó azt a képzetet kelti, hogy reakció csak királis (aszimmetria centrumot tartalmazó) molekulákra vonatkozik és a kapott termék optikailag aktív. A reakció azonban, mint ahogy az alábbi példák igazolják, ennél lényegesen általánosabb. Ez a nomenklatura talán annak köszönhető, hogy az első jelentős és tudatosan felismert irányított izomer transzformációs reakciók ilyen molekulákhoz köthetők. Növényvédő szerek köréből vett tankönyvi példa a deltametrin előállítása. A 2. ábrán bemutatott (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-(1R,3R)-

*Szerző. Jelenlegi munkahely: AMRI Hungary Kutató-fejlesztő Zrt., Záhony utca 7., 1031 Budapest, Magyarország, Tel.: +36 1 6666 108; fax: +36 1 6666 110; e-mail: bela.bertok@amriglobal.com.

3-(2,(2-dibrómvinil)-2,2-dimetilciklopropánkarboxilát (1), nemzetközi nevén a deltametrin, az egyik ismert leghatékonyabb rovarölőszert.² A molekula 3 aszimmetria centrumot tartalmaz. Ennek megfelelően 8 optikai izomerrel rendelkezik. Közülük a piretroidoknál szokásos nomenklatúra szerint az *1RcisS* izomer a hatékony (2. ábra). Előállításának utolsó lépésében az aktivált *1R,3R*-ciklopropán karbonsavat racém 3-fenoxi-benzaldehid cianhidrinjével reagáltatják, ennek következtében a 2 optikai izomert, az *1RcisS* és az *1RcisR* diasztereomerek közel egy-egy arányú keverékét kapják. Ezt alkalmas oldószerben feloldva, majd bázis jelenlétében lassan kristályosítva tisztán az *1RcisS* optikai izomert nyerik, mivel az alfa szénatomon bekövetkező epimerizáció miatt az *1RcisR* izomer is a kívánt anyaggá alakul.

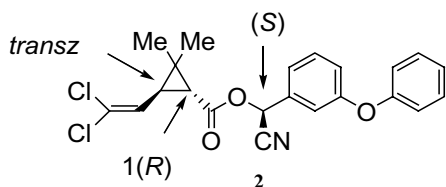


2. Ábra. Deltametrin.

A folyamat hajtóereje a kristályosodás. Az *1RcisS* izomer magas olvadásponttal (104 C°) rendelkező kristályos anyag míg az *1RcisR* epimer olaj. A transzformáció ennek megfelelően egyértelmű és jól irányítható, végeredményben pedig egy izomert kapunk. A piretroidok előállítása között azonban találunk több olyan esetet is, mikor racém izomer keverékkel is lejár a reakció.

2.1. Másodrendű szimmetrikus izomer transzformáció

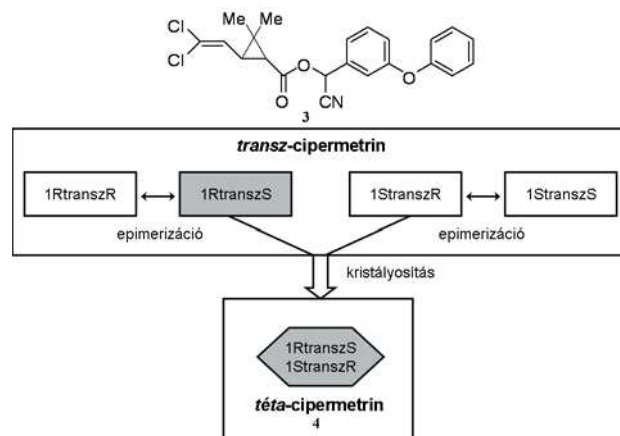
Deltametrin (1) gyengéje, hogy a dibróm-vinil csoport kialakítása relatív költséges másrészt, hogy a szintézisben optikailag tiszta *1(R),cis*-ciklopropán-karbonsavra van szükség. Lényegesen olcsóbb molekula a 2 képletű diklórvinil analogon, a cipermetrin (3. ábra). Ebben az esetben azonban lehetetlennek látszik az irányított izomer transzformáció végrehajtása, mert egyik szóban forgó diasztereomer sem kristályos.⁴ Pedig a molekula *1RtranszS* optikai izomerje közel olyan hatékony mint az deltametrin (1), mégpedig úgy, hogy melegvírekre lényegesen kevésbé toxikus, ennél fogva szelektivitási indexe kiemelkedő.^{5,6}



3. Ábra. Cipermetrin *1RtranszS* izomerje.

Az irányított izomer transzformáció, igaz némi módosítással, mégis végrehajtható. A 2 *1RtranszS* izomer az enantiomer párjával (*1StranszR*) kristályos racémátot ad. Ez már elvileg lehetővé teszi a transzformáció végrehajtását. A dolgot azonban nehezíti, hogy a másik diasztereomer pár; az *1RtranszR* és *1StranszS* racémát is, és a 4 izomert tartalmazó *transz*-cipermetrin is kristályos. Ennek ellenére az Agro-

Chemienél sikerült olyan körülményeket találni, melyek során a négy *transz*-cipermetrint tartalmazó anyagot alkalmas oldószerből, bázis jelenlétében, előzőleg kromatográfiásan elkülönített *1RtranszS/1StranszR* kristállyal beoltva, közel kvantitatívan és tisztán az oltókristálynak megfelelő termék képződik. A transzformációt a 4. ábrán szemléltethetjük.

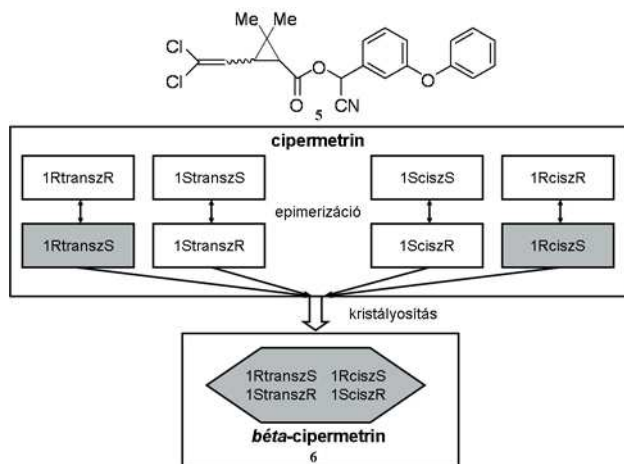


4. Ábra. teta-Cipermetrin (4) előállítása.

A folyamat során bázis hatására az alfa-szénatomon bekövetkező epimerizáció hatására egyensúly alakul ki a két epimer pár között, melyből az *1RtranszS/1StranszR* racémát kristály a másik diasztereomer pár mellől kikristályosítható, mialatt az is terméké alakul. Így a racém, mind a négy izomert tartalmazó *transz*-cipermetrinből egy kétszer olyan hatékony, biológiailag egyedülálló terméket, a teta-cipermetrint kapjuk.⁷ Az eljárás igen egyszerű és iparilag nagy volumenben is olcsón kivitelezhető. A módszer a deltametrin (1) előállításánál bemutatott esettől abban különbözik, hogy két aszimmetrikus transzformáció párhuzamosan fut és a kapott termék racém. A reakciót szabadalmi okokból jobb másodrendű szimmetrikus transzformációnak nevezni utalva a szimmetrikusan lejátszódó aszimmetrikus transzformációkra és arra, hogy a kapott termék racémát. Felvetődött a kérdés, hogy vajon a transzformáció mind a nyolc optikai izomert tartalmazó cipermetrinnel is elvégezhető-e. Így nem lenne szükség a *transz* izomer elkülönítésére sem és a termék a másik biológiailag aktív izomert az *1RcisS* izomert is tartalmazhatná. Ez az inszekticid hatásspektrum, a rezisztencia kialakulás és az izomereknél fellépő szinergizmus miatt is kedvező lenne. A kép a teta-cipermetrinnel is lényegesen bonyolultabb. A 8 izomer majdnem minden reálisan szóba jöhető kombinációja kristályos, így annak a lehetősége, hogy epimerizációval egybekötött szelektív kristályosítást találjunk, igen kicsi. Hosszú fejlesztő munkával és némi szerencsével sikerült azonban olyan körülményeket találni, ahol ez az átalakítás is egyszerűen kivitelezhető. Ez az új izomer transzformáció ma a beta-cipermetrin (6) inszekticid gyártásának alapjául szolgál.⁸ A reakció analóg a teta-cipermetrin előállításánál a bemutatott szimmetrikus izomer transzformációval (5. ábra).

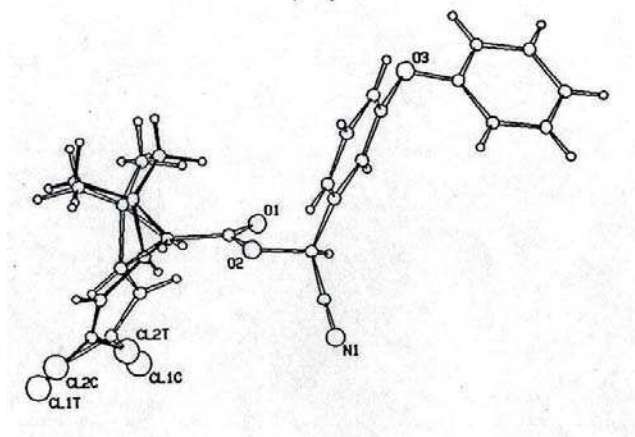
A transzformáció kulcsa annak felfedezése, hogy a beta-cipermetrinben a négy izomer egy olyan kristályformát képezhet, mely egyrészt bizonyos mértékig tolerálja a *cis* és a *transz* izomerek arányának változását, másrészt termodinamikailag az egyik kedvező formát adják, annak

köszönhetően, hogy a kristályrácsban az izomerek a 6. ábrán bemutatott módon olyan konformációban vannak, hogy képesek egymást helyettesíteni.⁹



5. Ábra. *béta*-Cipermetrin (6) előállítása.

Ennek jelentőségét fokozza, hogy a kiindulási ciklopropánkarbonsav *cisz:transz* aránya előállításából fakadóan 4:6, így a nyers cipermetrin anélkül, hogy külön izomer elválasztásra vagy dúsításra lenne szükség

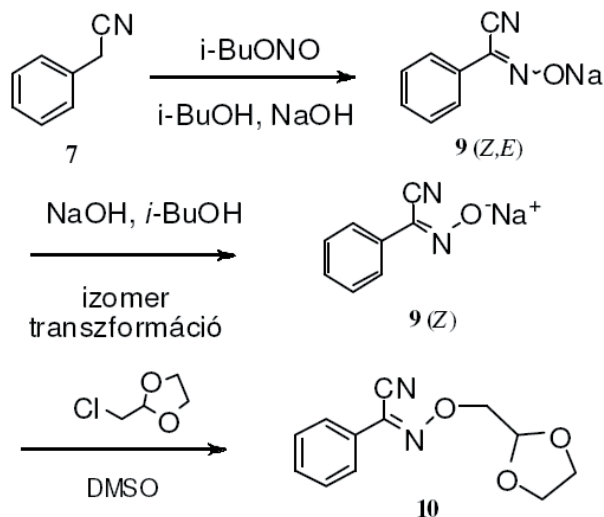


6. Ábra. *cisz*- és *transz*-Cipermetrin izomerek konformációs egybeesése.

közvetlenül alakítható a végtermék *béta*-cipermetrinné. Mind a *téta*-, mind a *béta*-cipermetrin kifejlesztése eredeti eredmény, ami alapján mára már (sajnos a világ más országaiban) nagy volumenben gyártják az anyagokat.¹⁰

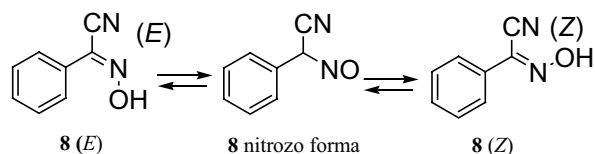
2.2. Másodrendű irányított izomer transzformáció

Az előző reakciókban közös volt, hogy aszimmetria centrumot tartalmazó molekulákkal zajlott. Az irányított izomer transzformáció azonban akirális molekulákkal is végrehajtható. Erre kiváló példa a 7. ábrán bemutatott oxabetrinil (10) előállítása. A 10 oxabetrinilt egyes gyomirtók hatásának csökkentésére, kivédésére antidótumként használják. Az anyaggal csávázott köles magok jól tolerálják a metolachlor herbicidet, mintegy kémiai védelmet adva a gazdanövénynek. A molekula két izomerje közül az oxim *Z* formája az aktív. Előállítása a 7. ábrán bemutatott reakciósor szerint a benzil-cianid oximjának (9) bázikus körülmények között klórmetil-dioxolánnal történő reakciójával történik.



7. Ábra. Az oxabetrinil előállítása.

A nitrozálás során azonban a 9 oxim nátriumsó *E* és *Z* izomerjeinek 3:7 arányú keveréke keletkezik. Ebből közvetlenül nem lehet tiszta végterméket előállítani. Az izomerek a 8. ábrán bemutatott mechanizmus szerint, a 8 nitroso tautomer formán keresztül egymásba alakíthatók. Szerencsés módon a *Z* izomer nátrium sója kristályos és a rendszerből kivonható ezáltal az *E* izomer transzformálásával a teljes mennyiség a megfelelő 8(*Z*) átrium sóvá alakítható, melyből már izomertiszta termék nyerhető. A módszerrel tonnás tételben lehet ipari módon oxabetrinilt (10) előállítani.¹¹

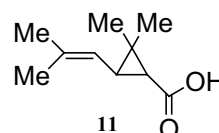


8. Ábra. N-hidroxi-benzimidóil-cianid izomerizáció.

A reakció teljesíti a másodrendű aszimmetrikus transzformációknál látott feltételeket: a kialakított izomer egyensúlyból kristályosítással az *E* izomert tiszta *Z* izomerré alakítjuk. Ugyanakkor megtévesztő lehet a reakciót aszimmetrikus transzformációnak nevezni. Sokkal egyértelműbb a másodrendű irányított izomer transzformáció megjelölés.

2.3. Elsőrendű irányított izomer transzformáció

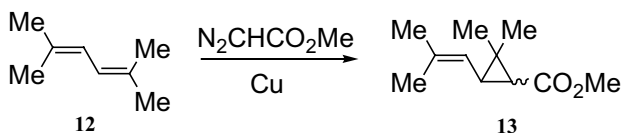
A bemutatott példák mindegyike kristályosodás, vagyis egy másodrendű kölcsönhatás egyensúly eltoló hatásán alapult. Az izomer transzformáció más módon is, például kémiai reaktivitás alapján is irányítható. Erre is találunk ipari megoldást a volt Agro-Chemie Kft. növényvédő szer gyártásai között. A 11 képletű krizantémsav a természetben előforduló piretrin és származékainak építőköve.⁶



9. Ábra. *transz*-Krizantémsav.

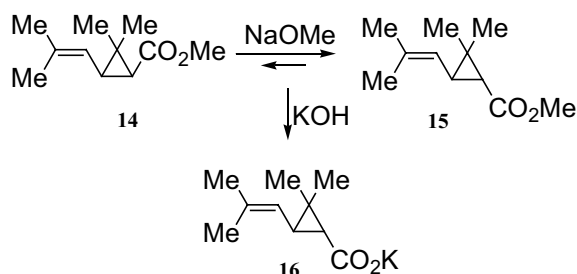
Ezekre a kiemelkedő inszekticid hatással rendelkező molekulákra a ciklopropán gyűrű szubsztituenseinek *transz* konfigurációja jellemző.

Előállításánál mint ahogy azt korábban már említettük, a **13** metilészter intermedier *cisz*- és a *transz* izomerjeinek 4:6 arányú keveréke keletkezik (10. ábra).



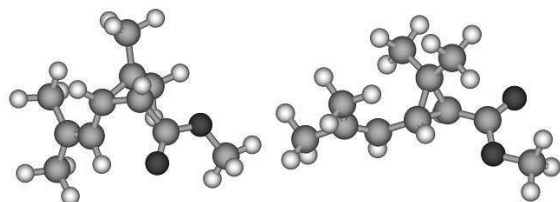
10. Ábra. Krizantémsav-metilészter előállítása,

A **11** *transz* izomer előállítása a **13** izomer elegyből mindamelllett, hogy kifinomult kristályosítási módszerekkel lehetséges, ipari szempontból költséges. A ciklopropán gyűrű 1-es szénatomjának protonja erős bázissal eltávolítható, így a **14** *cisz*-metilészter nátrium-metiláttal *cisz*: *transz* 1:4 eleggyé izomerizálható (11. ábra).



11. Ábra. *transz*-Krizantémsav előállítása.

Krizantémsav-metilészter (**13**) kálium-hidroxiddal B₂ mechanizmus szerint közvetlenül **16** krizantémsav sóvá hidrolizálható. A *cisz*-krizantémsav-metilészter (**14**) szterikus okok miatt, amit a molekula számított¹² optimális geometriája is meggyőzően bemutat (12. ábra), lassabban reagál, így a hidrolízis a **15** *transz* izomer irányába kedvezményezett. A gyorsabban kireagáló *transz* észtert az izomerizáció folyamatosan pótolja. Ennek eredményeképpen a *cisz*-*transz* keverék krizantémsav-metilészter (**13**) egy lépésben 93% izomer tisztaságú *transz*-krizantémsavvá alakítható.¹³ A transzformáció, habár nem triviális, megfelel az irányított izomer transzformáció feltételeinek. Az izomerizációs egyensúlyt ebben az esetben elsősorú kölcsönhatás, a kémiai reaktivitás különbség alapján toljuk a számunkra kedvező irányba. Ennek megfelelően a reakció elsősorú izomer transzformációnak felel meg.



12. Ábra. *cisz*- és *transz*-Krizantémsav-metilészter optimált geometria.

Csakúgy mint az 2.2. pontban bemutatott transzformáció esetén itt sem királis molekulák átalakításáról van szó és félrevezető az aszimmetrikus transzformáció elnevezés. Helyette az egyszerűsített elsősorú irányított izomer transzformáció megjelölés pontosabb.

3. Irányított izomer transzformációs reakciók tervezése

Mint ahogy az előbbi példák igazolják igen hasznos reakció típusról van szó, melyet tudatosan tervezhetünk és a megfelelő paraméterek kiválasztásával sikeresen hajthatunk végre. A tervezés fő lépései az 1. ábrán megadott sémának megfelelően a következők:

1. Izomerizáció: ki kell választanunk a molekula struktúrájából adódó, olyan izomerizációs lehetőségeket, melyek során az anyag nem bomlik és az izomerizáció sebessége összemérhető az elvárt izomer kivonás sebességével.
2. Szelekció: meg kell keresnünk azokat a módszereket, melyekkel a számunkra kedvező izomer kivonható az egyensúlyból. Ez lehet például forrpont, kristályosodás, oldhatóság, adszorpció, szolvatáció, komplexálódás stb. tulajdonság alapján, de lehet kémiai reaktivitásbeli különbség szerint is, beleértve a sóképzést is.
3. Egyesítés: meg kell találni a két folyamat között azokat a közös pontokat ahol azok egyesíthetők és egyszerre végrehajthatók.

Optimálás: az így megtalált reakciót a reprodukálhatóság és a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából tovább kell finomítanunk.

4. Előállítási példák

4.1. *téta*-Cipermetrin (**4**) előállítása másodrendű szimmetrikus transzformációval⁷

Egy mágneses keverős készülékbe bemérünk 100g (0,24 mol) *transz*-(*RS*)- α -ciano-3-fenoxibenzil-(*1RS,3SR*)-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetilciklopropánkarboxilátot (**3**), 30 ml izopropil alkoholt és 30 ml trietilamint. Az elegyet 24 órán keresztül 18 C°-on intenzíven kevertetjük, majd 40 ml izopropanollal meghígítjuk és 5 C°-ra hűtjük. A szuszpenziót további 24 órán keresztül kevertetjük, a hígítást megismételjük, majd a képződött fehér kristályos anyagot szűrjük, izopropanollal mossuk és szárítjuk. Kitermelés 85%. Op: 82 C°.

4.2. *béta*-Cipermetrin (**6**) előállítása másodrendű szimmetrikus transzformációval⁸

Egy mágneses keverős készülékbe bemérünk 140 g (0,336 mol) *cisz*- és *transz*-(*RS*)- α -ciano-3-fenoxibenzil-(*1RS,3SR*)-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetilciklopropánkarboxilát keveréket (**5**), 310 ml izopropil alkoholt, 30 ml trietilamint és 70 g *béta*cipermetrin oltókristályt. A szuszpenziót 72 órán keresztül 12,5 C°-on kevertetjük, majd a képződött 170 g fehér kristályos anyagot szűrjük, izopropanollal mossuk és szárítjuk. Kitermelés 71%. Op: 64-71 C°.

4.3. Oxabetrinil (**10**) előállítása másodrendű izomer transzformációval¹¹

Egy mechanikus keverővel, ellátott gömblombikba, bemérünk 290 ml izobutil-alkoholt és 108,3 g (0,93 mól) benzilcianidot (**7**). Nitrogén alatt az elegyhez hozzáadunk 38,8 g (0,97 mól) szilárd nátrium-hidroxidot majd az

elegyet 15 °C-ra hűtjük. Ezt követően a reakcióba frissen készített 115,4 g (0,95 mol) 85%-os izobutil-nitrit oldatot csepegtetünk úgy, hogy az elegy belső hőmérséklete 20-25 °C között maradjon. 5 óra szobahőmérsékleten történő kevertetést követően a nyomást 60 kPa-ra csökkentjük és 80-85 °C belső- illetve 70-75 °C pára hőmérséklet tartva 6 óra alatt ledesztilláljuk a víz-izobutil-alkohol azeotrópot. A nyomást 3 kPa-ra csökkentjük és a 9 oxim nátrium sóit szárazra pároljuk. A kapott 148 g (0,88 mol) sárga kristálypor HPLC analízis szerint 99%-ban a Z izomert tartalmazza. A kapott só feloldjuk 200 ml száraz dimetil-szulfoxidban, majd 70 °C-on 136,0 g (1,11 mol) 2-klórmetil-1,3-dioxolánt csepegtetünk hozzá. Az elegyet 24 órán át 75 °C-on kevertetjük, majd 1 kPa nyomáson az oldószert ledesztilláljuk. A maradék nyersteamékhez 400 ml metanolt adunk és felforraljuk, a kivált nátrium-kloridot forrón szűrjük, 80 ml forró metanollal mossuk. A szűrlethez még melegen 160 ml vizet adagolunk és az elegyet 0 °C-on kristályosítjuk. A 183,5 g terméket szűrjük, hideg metanollal mossuk és szárítjuk. Hatóanyag tartalma 99,4 %, E izomert nem tartalmaz. A benzil-cianidra számított kitermelés 85%.

4.4. *transz*-Krizantémsav (11) előállítás elsőrendű izomer transzformációval¹³

Egy mechanikus keverővel, desztilláló feltétell ellátott gömblombikba, bemérünk 181 g (1 mol) *cisz* és *transz*krizantémsav-metilészter keveréket (13) és 10,8 g (0,1 mol) nátrium-metilátot. Az elegyet 120 °C-ra melegítjük, 1,5 órán át nitrogén alatt kevertetjük, majd 110 °C-ra hűtjük. Ezt követően az anyaghoz 14,0 g (0,25 mol) káliumhidroxidot adunk. Ettől a reakció hőmérséklete 120 °C-ra emelkedik és metanol desztillál ki. A metanol desztillációt a 120 °C hőmérséklet tartásával szabályozzuk. Amint a metanol desztilláció leáll, a reakciót 20 g (0,5 mol) nátrium-hidroxid hozzáadásával folytatjuk. A beadást követően az egyre sűrűsödő szuszpenziót még 45 percen keresztül kevertetjük, majd visszahűtjük 80 °C-ra. Az elegyet 200 ml vízzel és 30 ml metanollal hígítjuk, majd további 12,0 g (0,3 mol) nátrium-hidroxidot adunk hozzá. A hidrolízist 1,5 órán keresztül folytatott refluxátatással tesszük teljessé. Az oldatot 300 ml vízzel hígítjuk, a metanolt 100 °C fejhőmérséklet eléréséig kidesztilláljuk, majd 60 °C-ra hűtjük. A lúgos oldatot 120 g (1,22 mol) cc. sósavval pH 1,5-2,5 érték közé savanyítjuk. Az oldat hőmérsékletét 80-90 °C közé állítjuk és ezen a hőmérsékleten 1 órán át üleptjük. Az elvált ömledéket leválasztjuk és melegen 144 ml metanolban feloldjuk. 57 ml víz hozzáadását követően -2 °C-on kristályosítjuk, a terméket szűrjük és szárítjuk. A kapott 128 g fehér kristályos anyag 93,2 % *transz*-krizantémsavat⁴ tartalmaz, tisztasága 97%. Op: 44-48 °C. Kitermelés: 76%.

5. Összefoglalás

Az első- és másodrendű izomer transzformációs reakciók kiváló eszközök tiszta izomerek előállítására. Mindamelllett, hogy régóta ismertek, ezek egységes kezelésére és

összefoglaló ismertetésére alig találunk példát. Ennek egyik oka, hogy a reakció hivatalos elnevezése nem kifejezetten szerencsés. A nevezéktanban mértékadó IUPAC Gold Book az ilyen típusú reakciókat általánosan első- vagy másodrendű aszimmetrikus transzformációnak („asymmetric transformation of the first or the second kind”), esetenként deracemizációnak nevezi. A reakció azonban lényegesen általánosabb, nem csak királis molekulák és aszimmetrikus folyamatok, de racém keverékek, illetve geometria izomerek és szimmetrikus folyamatok esetében is használható. Ezek alapján célszerű a reakciókat általánosan irányított izomer transzformációs reakcióknak és azon belül, első- vagy másodrendű, racemátok illetve királis vegyületek esetén szimmetrikus illetve aszimmetrikus transzformációnak nevezni. A megadott és gyártással fejlesztett példák: a *téta*- illetve *béta*-cipermetrin előállítása a másodrendű szimmetrikus transzformációt, az oxabetrinil szintézise a másodrendű, a *transz*-krizantémsav-metilészter sztereospecifikus hidrolízise pedig a geometriai izomerek közötti elsőrendű izomer transzformációt mutatja be. A módszerek nagy volumenű alkalmazása igazolja a reakció kiterjeszhetőségét és a tervezhetőségét.

Köszönetnyilvánítás

Elismerés illeti a hajdani CHINOIN Növényvédőszer Üzletágában, a későbbi, mára megszűnt AGRO-CHEMIE Kft.-ben dolgozó munkatársaimat. Ezúton is köszönöm lelkes és sikeres munkájukat.

Hivatkozások

1. IUPAC. McNaught A. and Wilkinson A D. *Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book)*. Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
2. Elliott, M.; Farnham, A. W.; Janes, N. F.; Needham, P. H.; Pulman, D. A. *Nature* 1974, 248, 710-11.
3. Tessier, J. *Chem. Ind.* 1984, 6, 199-204.
4. Bertók, B.; Czudor, I.; Székely, I.; Pap, L.; Csiz, L.; Forgó, P. *J. Environ. Sci. Health* 1996, B31(3), 495-513.
5. Pap, L.; Kelemen, M.; Tóth, A.; Székely, I.; Bertók, B. *J. Environ. Sci. Health* 1996, B31(3), 527-543.
6. Pap, L. *Pyrethroides*, in *Encyclopedia of Agrochemicals Vol3, p1298*, John Wiley & Sons: New York, 2003.
7. Hidasi, Gy.; Székely, I.; Bertók, B.; Zoltán, S.; Nagy, L.; Gajáry, A.; Somfai, É.; Hegedűs, Á.; Pap, L. WO 8604216, 1986; *Chem. Abstr.* 1987, 106, 14735.
8. Zoltán, S.; Hidasi, Gy.; Bertók, B.; Székely, I.; Hajimichael, J.; Botár, S.; Nagy, L.; Somfai, É.; Lak, I. WO 9008132, 1990; *Chem. Abstr.* 1991, 114, 82189.
9. Simon, K.; Bertók, B. *Kémiai Közlemények* 1991, 73, 307-8.; valamint *nem publikált eredmények*
10. Tomlin C. *The Pesticide Manual, 14th Edition*, Edited by British Crop Protection Council, 2006
11. Árvai, G.; Bertók, B.; Jánosi, Á.; Székely, I. HU 200202078, 2002; *Chem. Abstr.* 2007, 146, 441483
12. HyperChem® (HYPERCUBE, Inc.) software
13. Bertók, B.; Jánosi, Á.; Csiz, L.; Hegedűs, Á. *Nem publikált eredmények*

Application of shifted isomer transformations in pesticide synthesis. A proposal to extend the terminology of asymmetric transformation

Stereoselective reactions play very important role in the synthesis of biologically active substances including pesticides. Isomer transformation reactions are rarely reported among them. Although the reactions are well known in the literature for long time there are only few examples named as such and there is practically no general overview available for the method. A possible reason is that the official definition of the reaction in the IUPAC Gold Book is somewhat confusing. These types of reactions are called „asymmetric transformations of the first or the second kind” or sometimes as „deracemisations”. That identification indicates that these reactions can be carried out with optical substances only. Isomer transformations are, however, much more general and are used in practice extensively. Apart from chiral molecules and asymmetric processes they are also applicable for racemic mixtures, geometric isomers and symmetric transformations. Therefore it is more precise to

extend the definition to shifted isomer transformations of first or second kind in general and in case of raceme mixtures to introduce a new term of symmetric transformation. The original terminology of asymmetric transformation could be reserved for optically active products only. The concept is demonstrated by the manufacturing processes of *theta*- and *beta*-cypermethrin (**4**, **6**) as examples of symmetric transformations of second kind (Figures 4. and 5.) and by of oxabetrinil (**10**) and *trans*-chrysanthemic acid (**11**) productions of the isomer transformations of geometric isomers of second and first kind (Figures 7. and 11.) respectively. The industrial success of the methods developed at Agro-Chemie, the former CHINOIN AgChem Business Unit, proves that the reactions can be generalized and designed by a simple scheme (Figure 1.) by which the potential of shifted isomer transformations can be utilized in the synthesis of many isomer pure or isomer enriched products.

Új energiatakarékos mikrohullámú technológia és berendezés rövid főzési idejű rizs előállítására

II. Hőkezelési vizsgálatok üzemi méretű mikrohullámú berendezésben, üzembehelyezés

PALLAI-VARSÁNYI Erzsébet^a, GÖLLEI Attila^b, VASS András^{a*}

^aPannon Egyetem Műszaki Informatikai Kar Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Egyetem u. 2 H-8200 Veszprém, Magyarország

^bPannon Egyetem Műszaki Informatikai Kar Villamosmérnöki és Információs Rendszerek Tanszék, Egyetem u. 2 H-8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

Az értékes alkotóelemekből (szénhidrátok, fehérjék, ásványi sók, vitaminok) álló rizs fontos és közkedvelt, változatos formában elkészíthető táplálék. A learatott rizs kereskedelmi forgalomba általában hántolt, koptatott és polírozott formában (fehér rizs), illetve hántolt terméként (barna rizs) kerül.

A beltartalmi érték megőrzése szempontjából igen fontos a főzési idő csökkentése a vízben oldódó értékes alkotóelemek veszteségének elkerülésére. Ezen megfontolás alapján kerültek piacra a különböző előfőzési technológiákkal gyártott ún. „gyors főzési idejű” rizstermékek.^{1,2} E termékfélések előállítására kidolgozott technológiák közös jellemzője, hogy jelentős víz, energia és munkaigénnyel járó-, általában többfokozatú hidrotermikus műveletekből (áztatás, gőzölés, főzés), valamint végszárításból állnak. Hátrányt jelent a hidrotermikus műveletek során az értékes vízdoldható összetevőkben jelentkező veszteség.

Figyelembe véve a publikált gyártási technológiák előnyeit és hátrányait, a szerzők egy egyszerű, lényegesen kevesebb műveleti lépésből álló, gazdaságos, mikrohullámú energiát alkalmazó, üzemi méretben is megvalósítható technológiát és berendezést fejlesztettek ki, amely alkalmas jó minőségű „gyors-rizs” előállítására.^{3,4}

A nagylaboratóriumi készülékben végzett kísérleti eredmények alapján tett, a végleges üzemi technológiát meghatározó főbb megállapítások a következők:⁵

1. A rizs előzetes hidrolízisét (előfőzését) célzó áztatást el kell hagyni, mivel a mesterséges nedvesítés hatására az erősen higroszkópos rizsszemek szilárdsága jelentősen lecsökken.

2. A rizs dielektromos állandójának hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapítást nyert, hogy a rizs mikrohullámú hőkezelése során nem várható a minőséget károsító gyors hőmérséklet megugrás. A vizsgálatok további eredménye azt bizonyította, hogy mikrohullámú hőkezelés esetén a rizskeményítő kismértékű hidrolízise, főként pedig a rizs mikroszerkezetének lazulása következik be. A mikroszerkezet fellazulása tehát megfelelő körülmények között végzett mikrohullámú hőkezelés hatására a szilárdság

csökkenése nélkül segíti elő a rizs gyors vízfelvételét, vagyis a készre- főzés idejének csökkenését. Ez tehát azt jelenti, hogy a mesterséges nedvesítés (áztatás) elhagyható, következésképpen a végszárítás is, vagyis a hántolt, koptatott fehér rizs mikrohullámú hőkezelése közvetlenül az egyensúlyi (tárolás során beállt) nedvességtartalmú rizzsel végezhető el.

3. A mikrohullámú hőkezelés optimális körülményeinek meghatározásánál, elsődleges szempont a mikrohullámú energia egyenletes eloszlásának biztosítása a kezelendő rizs rétegében, valamint a kiindulási (egyensúlyi) nedvességtartalom megőrzése, vagyis a mikrohullámú hőkezelés során a rizs számottevő száradásának elkerülése. Nagylaboratóriumi körülmények között a legegyszerűsebb energia-eloszlást abban az esetben sikerült biztosítani, amennyiben a rizs mikrohullámú hőkezelését perforált műanyag „főzőtasakokban” végezzük. A megtöltött és szorosan egymás fölé helyezett tasakokból álló kis csomagok ellenállása révén a mikrohullámú hőkezelés hatására keletkező vízgőz egyenletesen oszlik meg a rétegben anélkül, hogy számottevő száradás következne be.

4. A nagylaboratóriumi kísérletek eredményei alapján jó minőségű (10-11 perc főzési idejű) gyorsrizs állítható elő a tárolás során állandósult egyensúlyi nedvességtartalmú (12 - 14%-os) hántolt és koptatott rizsből mikrohullámú hőkezeléssel 0,29 - 0,4 W/g fajlagos mikrohullámú teljesítmény mellett.

2. Kísérleti rész

2.1 Szállítószalaggal ellátott, folyamatos működésű üzemi méretű mikrohullámú berendezés

A LinnHigh Therm cég által gyártott, MDBT-20 270x120/4300 típusú mikrohullámú berendezés egymással kompatibilis 13 db mikrohullámú kezelőelemekből áll (1. ábra). Ezeknek száma tetszés szerint változtatható a termelési kapacitásnak megfelelően. A konstrukció széleskörű lehetőséget nyújt pl. pihentető szakaszok beiktatására, az egyes kezelőelemekben eltérő mikrohullámú teljesítmény bevitelére. Mindegyik kezelőtér 2 db 800W-os, 2,45 GHz frekvencián működő magnetronnal van ellátva.

*e-mail: vass@delta.richem.hu

A mikrohullámú hőkezelő berendezés mindkét végén a kezelőelemekkel azonos kialakítású ún. abszorberzóna van beépítve a mikrohullám kijutásának megakadályozására. A kezelőelemeken keresztül igény szerint levegő is átáramoltatható. A folyamatos üzemelést a kezelőelemeken

átfutó szállítószalag biztosítja. A berendezés további előnye az egyenletes energiaeloszlás, ami a mikrohullámú kezelőtér hengeres kialakításának és a magnetronok speciális-, a készülék palástja mentén hengeres alakban kiképzett elhelyezésének köszönhető.



1.Ábra. A Karcagi rizshántolóban üzembe helyezett MDBT-20/4300 típusú üzemi mikrohullámú hőkezelő berendezés.

2.2 Szállítószalaggal ellátott, folyamatos üzemű mobil félüzemi mikrohullámú berendezés

A félüzemű mobil mikrohullámú berendezésben a nagylaboratóriumi hőkezelési vizsgálatok „quasi optimális” körülményeinek ellenőrzését, adaptálhatóságát vizsgáltuk. A félüzemi mikrohullámú berendezés az üzemi MDBT-20 270x120/4300 Linn-típusú berendezéssel azonos kialakítású és méretű, de csak 4 hengeres hőkezelő elemből áll. Főbb műszaki adatai azonosak az üzemi méretű berendezésével, figyelembe véve természetesen a csökkentett hőkezelő elemek számát.

2.3 Adaptációs kísérletek félüzemi mikrohullámú készülékben

A kísérletek célja a nagylaboratóriumi (szakaszos) mikrohullámú készülékben kapott eredmények adaptálhatóságának vizsgálata félüzemi méretű (folyamatos) mikrohullámú berendezésre, valamint üzemeltetési tapasztalatok szerzése az üzemi megoldáshoz.

2.3.1 A mikrohullámú energiaeloszlás vizsgálata

A kísérleteket a [7] publikációban részletezett módszer szerint végeztük perforált falú polipropilén dobozban, egymás fölé rétegeztett „Thaiföldi A” rizzzel. Az egyes rétegeket lézeres lyuggatású fólia választotta el egymástól. A hőmérséklet alakulását az egyes rétegekben mikrohullámú térben használható hőmérőkkel, a doboz közepén pedig üvegszálal mérőfejjel követtük. A mérések során változtattuk a kezelt rizs tömegét (3,5kg -10,5kg), a fajlagos mikrohullámú teljesítményt (0,61 W/g -1,8 W/g), a hőkezelés idejét (7,7 perc-22 perc).

Az energia-eloszlás vizuális megjelenítése,- valamint az egyes rétegekben kialakuló hőmérsékletek összehasonlítása alapján végzett értékelés szerint a félüzemi berendezés mikrohullámú terének homogenitása jó (az egyes rétegek közötti hőmérséklet eltérés maximálisan 2°C), kivéve a szállítószalag haladási irányával párhuzamos oldalakon, ahol 4-5cm-es sávban a rizs hőmérséklete 15-20°C-al magasabb volt, mint a dobozban levő rizstöltet többi részein. A hőmérséklet növekedését e sávban jelezte a rizs barnulása, pörköldése is. Ez tehát azt jelenti, hogy míg a szállítószalag haladási irányára merőlegesen mindkét irányból azonos mikrohullámú energia éri a rizstöltetet, addig a szállítószalag haladási irányában többlet mikrohullámú energia jelentkezik. Ennek a jelenségnek a kiküszöbölésére a 3 dobozt alkalmaztunk szorosan egymás után helyezve a szállítószalagra. A középső dobozban az energiaeloszlás egyenletessé vált, mivel az előtte, illetve a mögötte levő dobozokban a „puffer” rizstöltet elnyelte az átlagosnál nagyobb, a szállítószalag haladási irányában kialakuló mikrohullámú energia többletet. A félüzemi adaptációs kísérleteknél ezt az eredményt figyelembe kell venni, vagyis az értékelésre kerülő rizsminta előtt és után „puffer”- rizscsomagokat helyeztünk el.

2.3.2 Mikrohullámú hőkezelési kísérletek félüzemi mikrohullámú berendezésben

A félüzemi berendezésben a nagylabor kísérletek során meghatározott „optimális” hőkezelési paraméterekhez képest csak közel azonos értékeket lehetett beállítani. Ennek oka a kétféle mikrohullámú rendszerben a mikrohullámú kezelőtér és a kezelt minta térfogatarányaiban fennálló jelentős eltérés (Az NE-1540 típusú nagylabor készülékben

ez az arány 7:1, míg a félüzemi berendezésben 28:1 volt.)

A kísérletek körülményeit, valamint a vizsgálati eredményeket a 1. táblázat tartalmazza. A kiindulási (kezeletlen) Thaiföldi A rizs főzési ideje 19 perc, a szilárdságra jellemző törésszám 0-1, azonban készre főzés után hosszában megnyílt szemeket tartalmaz (1. kísérlet).

A hőkezelt termék szilárdságát, megjelenési formáját és a

készrefőzés idejét a fajlagos mikrohullámú teljesítmény és a hőkezelés vég hőmérséklete együttesen határozzák meg. Így például nagy W/g értékeknél (3. kísérlet) még alacsony hőmérséklet esetén is csökken a szemcsék szilárdsága, míg alacsony W/g értéknél, de nagy vég hőmérséklet esetén is hasonló az eredmény (6. kísérlet). Előnyösnek mutatkozott a 0,40 - 0,45 W/g fajlagos teljesítmény és 102-104°C vég hőmérséklet (5. kísérlet).

1. Táblázat. Félüzemi mikrohullámú hőkezelési kísérletek „Thaiföldi A” rizzsel.

Kísérlet száma (minta jele)	Hőkezelés módja	Fajlagos teljesítmény (W/g)	Hőkezelési idő (perc)	Rizsminták vég hőmérséklete (°C)	A rizs minősítése		
					Főzési idő (perc)	Törésszám (%)	Készre-főzött rizs jellemzése
1. Thaiföldi A rizs	Kezeletlen rizs				19	0-1	Több hosszában megnyílt szem
2.	Rizs perforált falú dobozban puffér rizs a töltet előtt és után	0,426	18	103-106	10-11	10-15	Több Hosszában megnyílt szem, a felület picit rojtos
3.	Rizscsomagok közvetlenül a szállítószalagon, puffér rizs nélkül	0,641	11	98-102	11-12	2-4	Duzzadt, hosszában megnyílt szemek
4.	„	0,512	20	102-106	11	2-4	Több hosszában megnyílt szem
5.	Rizscsomagok közvetlenül a szállítószalagon, puffér alkalmazás	0,426	15	102-104	11-12	0	Szép, duzzadt szemek
6.	„	0,376	25	116	10	32	Hosszában megnyílt szemek, a felület rojtos

2.4 Hőkezelési kísérletek üzemi méretű mikrohullámú berendezésben, tartós üzemeltetés

A nagylaboratóriumi-, valamint a félüzemi kísérletek eredményeire támaszkodva az üzemi kísérletek fő célja, hogy megfelelő alapul szolgáljon az üzemi technológia, és a mikrohullámú berendezés esetleges módosításához, figyelembe véve az alábbi szempontok teljesülését:

- a hőkezelés paramétereit úgy kell megválasztani, hogy a rizsszem belső szerkezetének módosulása (lazulása, pórusméretek változása, repedése keletkezése, stb.) csak olyan mértékű legyen, hogy a szilárdságot ne csökkentse, de elősegítse a rizsszem vízfelvételét,

- a mikrohullámú hőkezelés során csak kismértékű száradás menjen végbe,

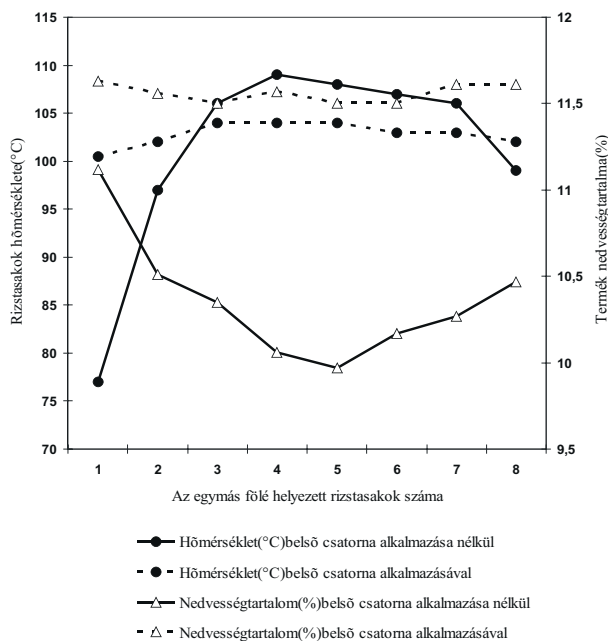
- a végtermék (gyors-rizs) jó minőségű, amennyiben a főzési idő 10-12 perc, a rizsszem megfelelő szilárdságú (törésszám: 0-2), a készre-főzött gyors-rizs duzzadt, alaktartó, sima felületű szemekből áll, jó természetes ízű és fehér színű.

A fenti szempontok teljesülése érdekében a következő technológiai és készülék-konstrukciós módosítások váltak szükségessé:

- a hőkezelés során bekövetkező száradás elkerülésére, valamint a rizsszem belső szerkezetének megfelelő módosulása érdekében a mikrohullámú hőkezelést

meghatározott, 90-95°C hőmérsékletű nedves vízgőz atmoszférában kell megvalósítani. Ennek a feltételnek a betartása érdekében a következő módosításokat kellett végrehajtani:

A mikrohullámú kezelőtér megfelelő mértékű lecsökkentése érdekében (a mikrohullámú kezelőtér és a kezelőtérben levő rizscsomagok térfogataránya = 3:1) a mikrohullámú berendezés belsejébe egy speciális alakú és meghatározott méretekkel rendelkező műanyag csatornát kell beépíteni, ami a kifejlesztett technológia másik fő követelménye. A folyamatos üzemelést biztosító szállítószalag ebben a műanyag csatornában szállítja a hőkezelő elemeken keresztül a ráhelyezett rizscsomagokat. A lecsökkentett térfogatú mikrohullámú kezelőtérben a nedves vízgőz atmoszféra könnyen előállítható (pl. az értékelhető kísérlet, illetve a termelés megindítása előtt az e célra szolgáló nedves rizzsel, amelyet a megfelelő atmoszféra kialakulásáig a mikrohullámú kezelőtérben - a belső csatornában- oda-vissza szállítunk). Az így kialakított gőz-atmoszféra egyenletesen hatja át a tömör rizscsomagokat, gátolja a rizs száradását. Az így megvalósított hőkezelési körülmények között a tömör rizscsomagokban egyenletessé válik a hőmérséklet-eloszlás ami egyúttal egyenletes nedvességtartalmat, és főzési időket eredményez. A 2. ábrán a rizscsomagokban a hőmérséklet-, és nedvességeloszlást tüntettük fel csatorna nélkül, valamint csatornával ellátott berendezésben



2. Ábra. Hőmérséklet-, és nedvességeloszlás belső csatornával ellátott-, és csatorna nélküli mikrohullámú berendezésben hőkezelt, egymás fölé helyezett rizszaszakokban.

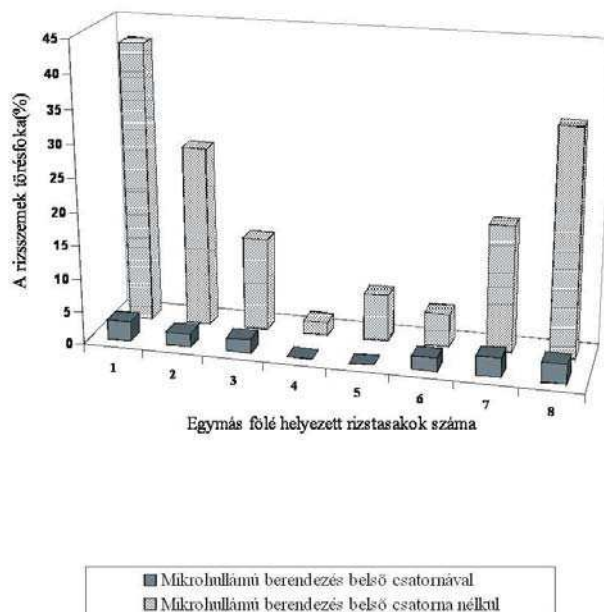
A mikrohullámú hőkezelés során a rizscsomagokat körülvevő vízgőznek a hidegebb készülék falon bekövetkező kondenzációja révén vízcseppek kerülhetnek a rizscsomagokat alkotó rizzzel töltött perforált tasakokra, elsősorban a felső 1-2 tasakra. Az erősen higroszkópos benedvesedett rizs ezáltal törékennyé válik. Ennek elkerülésére a mikrohullámú berendezésbe beépített csatorna teteje megfelelő szögben kiképzett háztető alakú, a belső felület pedig a vízcseppek levezetése céljából barázdált. A csatorna alján az oldalfalak mentén vályúszerű mélyedés fut végig a lefolyó vízcseppek összegyűjtésére, illetve levezetésére.

Az 3. ábrán a csatorna nélküli, illetve speciális kialakítású csatornával ellátott mikrohullámú berendezésben hőkezelt rizscsomagot alkotó, - egymás fölé helyezett rizzzel töltött tasakokból vett - rizsminták törési fokának mért értékeit, vagyis a rizscsomag magassága mentén a rizs szilárdságára jellemző törési fok értékeket mutatjuk be. Mint azt az ábrán feltüntetett diagram bemutatja, a csatornával ellátott mikrohullámú berendezésben a hőkezelt rizs törékenysége minimális, míg a tört szemek aránya a csatorna nélküli mikrohullámú berendezésben akár a 40%-ot is elérheti.

A kísérleti üzemi gyártás (12 óra üzemelés) során a gyorsrizs főbb minőségi adatait félóránként vett minták elemzése alapján határoztuk meg. A készre főzés ideje 9-10 perc között változott, a törésszám 0-4 tartományon belül volt. A termék nedvességtartalma 13,6%, íze, színe is jól megfelelt a követelményeknek. A Karcagi Rizshántolóban üzemelő mikrohullámú berendezés jelenlegi termelési kapacitása 300 kg gyorsrizs/óra.

Folyamatos üzemi gyártás során a hőkezelést 0,45 W/g fajlagos teljesítmény mellett, 15 perces kezelési idő beállításával végeztük. A gyors rizs termék főbb minőségi

adatait félóránként vett minták elemzése alapján határoztuk meg. A főbb minőségi adatokat a 2. táblázatban tüntettük fel.



3. Ábra. Csatorna nélküli, valamint csatornával ellátott mikrohullámú berendezésben hőkezelt, -a rizscsomagot alkotó főzőtasakokból vett- rizsminták törési fok értékei.

A mikrobiológiai tisztaság megfelelése a mikrohullámú energia által a mikrobiológiai szennyezésekre gyakorolt hatás következménye. Ehhez az eredményhez még nagymértékben hozzájárult, hogy a rizs hőkezelése az új technológia szerint már végleges kiszerezésben (perforált műanyag zacskókban) végezhető, így a termék a hőkezelést követően már nem kerül érintkezésbe a környezettel. Mivel a késztermék nedvességtartalma nem haladja meg a mikrobiológiai stabilitáshoz szükséges értéket, így utólagos szárításra nincs szükség.

2. Táblázat. Tartós üzemi gyártás során vett minták főbb minőségi adatai.

Fél óránként vett minták minőségére jellemző adatok	Átlag értékek
A kiindulási hántolt rizs nedvességtartalma	14,3%
A hőkezelt rizstermék nedvességtartalma	13,6%
A készre főzés időtartama (perc)	9-10
Törési fok	0-4%
A termék íze	jó
A termék színe	fehér
Mikrobiológiai tisztaság	megfelel a követelményeknek

A piaci értékesítéshez szükséges a mikrohullám által a rizs aminosav tartalmára gyakorolt hatás tisztázása. A vizsgálatokat a Kaposvári Egyetem Állattudományi Karán működő Biokémiai és Élelmiszerkémiai Tanszékén végezték el. A vizsgálatok célja kezeletlen illetve hőkezelt minták D-aminosav tartalmának meghatározása. A mérések során 5 db kezeletlen és 5 db mikrohullámmal hőkezelt rizsminta

3. Táblázat. A gyors rizs gyártására kifejlesztett üzemi méretű mikrohullámú berendezés főbb műszaki és elektromos adatai.

Műszaki és elektromos jellemzők	Adatok
A mikrohullámú berendezés külső mérete (mm)	66x1200x2200
A mikrohullámú hőkezelő kamra hasznos hossza (m)	4,3
A belső csatorna szabad keresztmetszete (mm)	270x120
A hőkezelő kamrák (elemek) száma	15
A magnetronok száma	26
A szállítószalag mérete (mm)	270x20000
Maximális terhelhetőség (kg)	100
Kilépő mikrohullámú teljesítmény (W)	26x 800
A frekvencia illesztett terhelésnél (GHz)	2,45

D-aszparaginsav-, D-glutaminsav-, illetve D-alanin-tartalmának analizisét végezték el. Mivel ez a három aminosav teszi ki együttesen a fehérje 35%-át, ezeket választották a vizsgálatok céljául. Amennyiben ezeknél a vizsgált aminosavaknál nem mérhető racemizáció, akkor igen nagy valószínűséggel a D-aminosav tartalom növekedése a többi aminosavnál sem következik be. Az elemzéseket a Hitachi Merck LaChrom nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal, fluoreszcens detektálással végezték. Az eredményeket értékelve megállapítást nyert, hogy a kezelt és kezeletlen minták D-aminosav aránya – ismerve a meghatározás hibahatárát, illetve az azonos mintából elvégzett párhuzamos analízisek szórását – azonosnak tekinthető. Tehát a mikrohullámú hőkezelés nem okozott D-aminosav növekedést, racemizációt a vizsgált rizsmintákban.

4. Táblázat. Kezeletlen és mikrohullámmal hőkezelt minták aminosav módosulatainak %-os tartalma.

Mintaszám	Megnevezés	D-Asp% ¹	D-Glu% ¹	D-Ala% ¹
2700	kezeletlen rizs	4,3	3,2	2,2
2705	MH kezelt rizs	4,3	3,1	2,0
2701	kezeletlen rizs	4,3	2,8	1,7
2706	MH kezelt rizs	4,6	3,0	1,9
2702	kezeletlen rizs	4,4	3,0	2,2
2707	MH kezelt rizs	4,6	2,7	1,4
2703	kezeletlen rizs	4,5	2,6	1,7
2708	MH kezelt rizs	4,7	2,8	2,1
2704	kezeletlen rizs	4,6	2,3	1,8
2709	MH kezelt rizs	4,8	2,3	1,7

$$I = \left(\frac{D}{D+L} \cdot 100 \text{ arány} \right)$$

ahol D illetve L a D-aminosav illetve L-aminosav mennyiségeket jelenti.

3. Összefoglalás

A kereskedelmi forgalomban levő fehér rizs a szokásos konyha-technikával általában 20 perc alatt megfőzhető. A hosszú főzési idő eredményeképpen a rizs elvesztheti élvezetes ízét, emellett minőség romlás is bekövetkezhet a vízdoldható értékes alkotórészeknek a főzővízbe jutása révén. Mindezen szempontok fontos szerepet játszottak a felgyorsult életvitel mellett a különböző gyors főzési idejű, illetve félig megfőzött rizstermékek piaci megjelenésében és a különböző technológiák kifejlesztésére irányuló törekvésekben. Közös jellemzője és egyúttal a legfőbb közös hátránya a korábban gyors főzésű rizs gyártására kidolgozott technológiáknak, hogy a megfelelően előfőzött késztermék csak több, -jelentős víz és energia igénnyel bíró műveleti lépésen keresztül állítható elő.

Figyelembe véve a hagyományos technológiák hátrányait, a fejlesztés célja egy egyszerű, gazdaságos, környezetbarát, üzemi méretben megvalósítható mikrohullámú technológia és berendezés kifejlesztése jó minőségű gyorsrizs előállítására.

A kidolgozott technológia alkalmas a piaci követelményeknek megfelelő, jó minőségű gyors főzési idejű rizs gyártására egyetlen hőkezelési művelet és a különböző gyártási módoknál egyaránt szükséges hűtés megvalósításával.

A főzési idő megkívánt mértékű csökkentése a megfelelő körülmények között végzett (10-15 perces) mikrohullámú hőkezelés hatására bekövetkező részleges keményítő zselatinosodás (hidrolízis) és a rizsszem mikroszerkezetének módosulása (laza, pórusos magbelső) révén teljesül.

A kutatás-fejlesztési eredmények alapján egy megadott magyar szabadalom és egy nemzetközi találmányi bejelentés született, a közzétételi szakasz befejeződött.^{3,4} A nemzetközi szabadalom alapján a további találmányi bejelentések születtek meg, melyeknek közzététele is befejeződött.⁶

Az új mikrohullámú technológiával előállított gyorsrizs termék 2004-ben díjat nyert Németországban /R.I.O. (Ressourcen Input Optimierung) Innovationspreis 2004/, valamint Magyarországon /FOODAPEST 2004/.

A kidolgozott technológia főbb előnyei:

- A kidolgozott technológia alkalmas a piaci követelményeknek megfelelő, jó minőségű gyors főzési idejű rizs gyártására egyetlen hőkezelési művelet és a különböző gyártási módoknál egyaránt szükséges hűtés megvalósításával.
- Az eddigi gyártási eljárások jelentős energia, víz felhasználással, idő, valamint munkaerőigénnyel járó műveletei (áztatás, pihentetés, mechanikai vízelvonás, szárítás) az új mikrohullámú technológia esetén elmaradnak.
- A főzési idő megkívánt mértékű csökkentése a megfelelő körülmények között végzett (10-15 perces) mikrohullámú hőkezelés hatására bekövetkező mikroszerkezet módosulás (laza, pórusos magbelső), valamint részleges keményítő zselatinosodás (hidrolízis) révén teljesül.
- A rizs mikrohullámú hőkezelése végleges kiserelésben

(perforált műanyag-zacskókban) végezhető el, következésképpen elkerülhető a mikrobiológiai, vagy mechanikai szennyeződés.

- A mikrohullámú technológiával előállított rizs-termék rendelkezik a korábbi, lényegesen bonyolultabb, több műveleti lépésből álló gyártási eljárásoknál elérhető előnyökkel.

Összefoglalva, a jó minőségű gyors főzési idejű rizs gyártására kifejlesztett mikrohullámú technológia és berendezés egyszerű, környezetbarát, csökkentett energia, idő és vízfelhasználást igénylő hőkezelési eljárás.

4. Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton köszönik meg az EU INCO-COPERNICUS pályázat keretében nyújtott anyagi támogatást, valamint a kutatási-fejlesztési munkában résztvevő partnerüknek (ABO MILL Malomipari Zrt, Nyíregyháza, Karcagi Rizshántoló Üzem) a szakmai együttműködést és anyagi támogatást. Köszönetüket fejezik ki Szalontai Gábornak az NMR spektrumok értékeléséért, valamint Gabona Júliának a kísérletek során végzett pontos és értékes munkájáért.

5. Bibliográfiai hivatkozások

1. Gerhardt Erich; Lehrack Uwe, HU. Patent 200667, **1990** *Chem. Abstr.*
2. Taniguchi Morio, U.S. Patent 4 794 012, **1988** *Chem. Abstr.*
3. Vass András; Pallai Ivánné; Fazekas Gyula; Kovács János; Édes István, HU. Patent 224862, **2002** *Chem Abstr*;
4. Linn Horst; Vass András; Pallai Ivánné; Fazekas Gyula; Kovács János; Édes István, Patent WO03073867 (A1), **2003**
5. Pallai-Varsányi, E.; Gölle, A.; Vass, A. Új energiatakarékos mikrohullámú technológia és berendezés rövid főzési idejű rizs előállítására I. Hőkezelési vizsgálatok nagylaboratóriumi mikrohullámú készülékek, üzembehelyezés, *Magyar Kémiai Folyóirat* **2008**, *114*, 50.
6. US 2005280307 (A1)
JP 2005531294 (T)
EP 1496756 (A1)
CN 1646030 (A)
CN 100346714 (C)
7. Vass András; Pallai Ivánné, Hőmérséklet-eloszlás szemcsés anyagok mikrohullámú kezelése során. Műszaki Kémiai napok **2003**, Előadás vázlatok 436. Veszprém, 2003 április 8-10.

6. New Energy Saving Microwave Technology for Production of Short Cooking Rice of High Quality

Generally, consumable white rice can be cooked with usual kitchen techniques in about 20 minutes. During the long cooking time, besides the decrease of enjoyment value, quality deterioration occurs as well because some of the valuable components were extracted in boiling water. These standpoints played an important role – in addition to the speeding up life – in the appearance of short cooking time rice products in the market and in the development of manufacturing processes.

The manufacturing processes used generally for the production of „short cooking time rice” consist of the following rather high water, time, and energy consuming steps: soaking; mechanical water removal; resting; heat treatment to hydrolyze the crystalline starch content (gelatinization); drying until the moisture content reaches the required 12-14%.

The authors decided to elaborate an up-to-date, in plant size adaptable microwave technology of reduced water, time, and energy demand for the production of short cooking time rice. The best way seemed to be the omission of some process steps, e.g. soaking and drying.

Preliminary experiments⁵ proved that the moistened and microwave heated rice became fragile and after ready cooking they were sticky of damaged frazzled surface. Thus, the results of the experiment showed that for the sake of obtaining good product quality, the moistening process, as possible, should be omitted. Further measurements were performed to determine the value of the (dielectric constant (ϵ') and dielectric loss factor (ϵ'') of rice), as well as their temperature dependence (Figure 3. in reference 5.). These results provide important information for the MW heat treatment process of rice. The curves of Figures 3. prove that in the case of microwave-heated quick rice no sudden increase in the value of dielectric constant or sudden temperature increase while the microwave treating processes can be observed. Considering the results of moistening experiments, the microwave heat treatment processes were carried out with husked white rice of equilibrium moisture content (12-14%) depending on the storage conditions, that is, without previous moistening. To achieve uniform temperature distribution within the microwave treated rice layer the following method was used: The husked rice of 12-14% moisture content was filled into perforated plastic bags used for ready cooking. A number of bags were stacked one above the other forming compact packages. These packages were placed in a perforated polypropylene box with a perforated lid and put into the microwave oven. The optimum process conditions are as follows: specific microwave power (W/g) = 0.3-0.5; microwave heating period = 10-15 minutes; maximum temperature at the end of microwave treatment = 100-105°C. The ready cooking time of the produced quick rice was 9-12 minutes, the rice grains are of required shape, surface and colour, with a natural good taste. Under the microwaves, not hydrolysis but microstructure changes proceed (Figure 4. in reference 5.), that is, a loose, porous grain inside was obtained promoting water absorbing capacity, hereby the reduction of the ready cooking time as well.

It is basically important, that no drying, but partly gelatinization and mainly microstructure modification happens. Results of "low temperature nitrogen-vapour adsorption" measurements proved that the total pore-volume of larger pores increased, while the pore-volume of smaller pores decreased on effect of microwave treatments (Figure 6. in reference 5.).

The results obtained in laboratory size microwave oven serve as basic data for pilot-size experiments and for the realization of an economical industrial microwave technology.

Experiments of industrial scale were carried out in a microwave equipment of type MDBT-20 (270x120/4300) elaborated by Lynn High Therm GmbH in Germany (Figure 1). Technical data of the microwave equipment are demonstrated in Table 3.

The main advantage of this microwave oven type is its uniform energy distribution due to the cylindrical form of the microwave treating chambers and to the special placement of magnetrons. Further advantage of the Linn-type microwave equipment is that it consists of more compatible treating elements the numbers of which are optionally changeable according to the required capacity.

To fulfill these requirements the following technology was elaborated and implemented. The hulled rice of equilibrium moisture content (12-14%) was filled into perforated plastic bags used for ready cooking. The portion of rice filled in each bag was 125g. A number of bags (e.g. 8-9 bags) were staged one above the other forming in these way compact packages. These packages were then placed close to each other on the band-conveyer working in

the microwave furnace. In order to realize a uniform heat-treatment and also to avoid notable drying the rice packages should be treated in a wet (water vapor) atmosphere of certain temperature. For this reason the microwave oven was provided with an inner tunnel of special shape and dimensions. The rice packages were moved by means of the band-conveyer through that tunnel where in the tunnel a wet atmosphere of 90-95°C was generated, in the environment of the rice packages. The wet atmosphere formed from the moisture content of the microwave heated rice penetrates uniformly the compact rice packages. Consequently, the temperature distribution in the rice packages became uniform resulting in a uniform product quality and a uniform ready cooking time too. The temperature and moisture content distribution, as well as the fragility index of the microwave treated rice product obtained in microwave equipment with and without inner channel are demonstrated on Figure 4. and Figure 5 respectively.

Also the fragility of the rice grains, due to the moistening effect of the water drops, arose as a consequence of the water vapor condensation on the cooler walls of the microwave oven. However, in the case of microwave oven with inner tunnel the fragility diminished to the accepted value (Figure 5.).

The tunnel, was formed with a special roof-like top area preferably angled and grooved for collecting water drops or steam to diminish in this way the moistening of rice. Also the bottom part was formed with channels to drain the condensed steam and the collected water drops away.

The quality of the short cooking time rice produced by the developed microwave method under industrial conditions met the requirements (Table 2.).

The appropriate microbiological cleanness could be fulfilled by the use of microwave energy which affects adversely microbiological contaminations and by the rice treated even in the final packaging of ready cooking rice products. As it can be seen, the final moisture content (11.7%) does not exceed the microbiological stability value, consequently, there is no need for additional high energy drying. The most important technical data of the elaborated microwave equipment of industrial scale are demonstrated in Table 3. Present capacity of the elaborated microwave equipment of industrial size working in Hungary: 300 kg rice / hour

In summary, the new procedure is a simple, environment friendly, energy- and water saving, economical and delicate heat treatment process.

The inner channel was formed with a special roof-like top area preferable angled and grooved for collecting water drops condensed on the colder walls of the channel. In this way the moistening of the upper rice bags was diminished.

The quality of the short cooking time rice produced by the developed microwave method under industrial conditions met the requirements (Table 2.).

The appropriate microbiological cleanness could be fulfilled by the use of microwave energy which affects adversely microbiological contaminations and because the rice was treated even in the final packaging used for ready cooking rice products. As it can be seen the final moisture content was 13.6%, consequently there is no need for additional drying of high energy demand

Az akadályok a tudomány területén is legyőzhetők

Emlékeim Angyal professzorról

LIPTÁK András

MTA-DE Szénhidrátkémiai Kutatócsoport, Debrecen

Röviddel a diplomamunkám befejezése előtt egy benzil-csoportot kívántam bevinni a diacetonglükóz szabad 3-hidroxi-csoportjára. A szintézis délelőttjén Bognár professzor úr lépett be a laboratóriumba és szokásos kérdésével lépett hozzám: „mi újság van?..”. Röviden elmondtam professzor úrnak, hogy McCloskey közelmúltban közölt összefoglaló cikkében¹ igen pozitívan értékelte egy Angyal István nevű, akkor még fiatal munkatárs módszerét. Bognár professzor úr arcán mosoly futott át és csak annyit mondott: Angyal egy kiváló elméleti kémikus, de a Zemplén laborban végzendő

kísérleti munkát nem mindig értékeli. Angyal eredeti munkáját² elolvasva szimpátiám növekedett és örömmel tapasztaltam a célvegyület reprodukálhatóságát.

Addig Angyalról nem sokat hallottam. Annyit sikerült felderíteni, hogy a Sydney-i Állami Egyetem munkatársaként tevékenykedik. 1953-tól a KLTE Kémiai Könyvtára ajándékként kapta az Aust. J. Chem. éves köteteit. Az ajándékozást Angyal István kezdeményezte a Sydney-i Egyetem támogatásával.



Angyal professzor és felesége Helga asszony a Lipták-házaspár társaságában.

Az akkor ritkán és csak késve elérhető hírek következtében, 1974-ben a VII. Nemzetközi Szénhidrát-kémiai konferencián (Bratislava), ahol két előadással is szerepelt, elmulasztottam vele a találkozást. Négy évvel később a fenti konferenciasorozat IX. ülését Londonban rendezték meg, s Angyal István két újabb előadással jelent meg, szerencsém volt: személyesen is találkozhattam vele. A rendkívül barátságos, ekkor már professzor, fiatalos mozgásával szinte teljesen feleltette éveit.

Bognár Rezső 1981 tavaszán meghívta Angyal professzort Debrecenbe, aki akkor Szegeden és Pécsen is látogatást tett. Debrecenben rendkívül érdekes előadást tartott az inozitok kémiájáról és ezek ¹H-NMR vizsgálatáról. Előadását kiváló magyarsággal tartotta meg, s csak attól félt, hogy az NMR

spektroszkópia angol nyelvű kifejezéseit hibásan fordítja magyarra. Ezért gyakran megkérdezte a szakkifejezések helyes magyar változatát. Nagyszerű előadást tartott.

Az előadás az egyetemen hangzott el, szállása pedig a DAB székházban volt. A kellemes hangvételű, rövid egyetemi beszélgetés után Angyal professzor urat Bognár Rezső és Nánási Pál professzorokkal együtt kísérhettem a DAB-hoz. E sétát, Angyal professzor úr kérésére további két órás beszélgetés követte. Nagy élmény volt hallani, amikor arról beszélt, hogy Lemieux mellett dolgozott, aki elsőként vizsgálta a metil- α -D-glükopiranozid protonjainak csatolási állandóit egy 40 MHz-es NMR-készüléken. Ezek a mérések alapját szolgáltatták a nevezetes Karplus-egyenlet megfogalmazásának. Érdekes volt elbeszélése

nyomán követni a fizikusok 50-es évek közepén zajlott vitatkozását, akik ekkor még az ezred végére maximum 100 MHz-es spektrométerek rutinszerű alkalmazását várták. Természetesen a fejlődés korábban jelzett „gyorsaságát” 1981-ben már megmosolyogtuk.

A hosszú, séta közbeni beszélgetés során a ^{13}C -NMR került a beszélgetés középpontjába. Meglepetésemre Angyal professzor, aki akkor már több, mint egy évtizede intenzíven alkalmazta az ^1H -NMR technikát a cukrok kutatásában,³ a ^{13}C -NMR módszerrel szemben tartózkodóbb volt, s kiderült, hogy eddig nem is foglalkozott vele. Ebben az időben mi, a KKKI szakembereivel együttműködve igen sok anyag ^{13}C -NMR spektrumát tanulmányoztuk. Számunkra ezek a mérések óriási segítséget jelentettek, s így bátran propagáltam a módszer alkalmazásának eredményességét. Talán nem túlzás állítani, hogy e közel kétórás beszélgetés eredménye volt, hogy vendégünk hamarosan megkísérelte a ^{13}C -NMR spektroszkópia cukrok területén való alkalmazását. Ennek eredménye kb. másfél év után publikáció⁴ formájában meg is jelent.

Kapcsolatunk a következő években tovább gyarapodott. 1990-ben az MTA Közgyűlése Angyal Istvánt külső taggá választotta. Az oklevelet 1991. május 29.-én Debrecenben vette át Angyal professzor neves külföldi vendégek és kiváló hazai szakemberek jelenlétében. A kitüntetés átvételét a hazai Szénhidrát-kémiai Munkabizottság tagjai nagy örömmel és egyetértéssel fogadták.

Angyal professzor e debreceni látogatásának zárónapját Sárospatakon töltötte, ahol megismerhette a város történelmi jelentőségét, a Rákóczy család nemzeti szerepét. A tokaji borok előállításának módját a Rákóczi-pincészet szakértői mutatták be. A pompás tokaji borok megízlelése, a kitűnő tokaji vacsora, a magyar táncok bemutatása és gyakorlása nemcsak Angyal professzort, de feleségét (Helgát) is elragadta.

1991 után csak néhány külföldi konferencián találkoztunk. Különösen emlékezetes maradt számomra a 2002-ben Ausztráliában, Cairns-ben a XXI. Nemzetközi Szénhidrátkémiai Konferencia, a gazdag tudományos eredmények mellett a sajátos ausztráliai életforma és az őslakosság kultúrájának bemutatása. A konferencia elnöke Angyal professzor volt.

Kedves kapcsolatunk az Angyal házaspárral nem sorvadt el. Tudományos cikkek és karácsonyi üdvözlések sorozatosan érkeznek Debrecenbe. Legutóbb 2008-ban egy különnyomat a következő sorokkal érkezett: „This is my latest (and last) paper. I thought it may interest you. Best regards, Stephen”

Angyal professzor 2009. XI. 21.-én tölti be 95. életévét. További jó egészséget és maradandó alkotási vágyat kívánok Istvánnak és Helgának.

1. McCloskey, C.M. *Adv. Carbohydr. Chem.* **1957**, *12*, 137.
2. Zemplén, G.; Csürös, Z.; Angyal, S. *Ber.* **1937**, *70*, 1848.
3. Angyal, S. J. *Angew. Chem.*, *81* (1969) 172.
4. Angyal, S. J.; Odier, R. *Carbohydr. Res.* **1982**, *100*, 43.

Életem és munkásságom

ANGYAL István*

School of Chemistry, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia



Angyal István

1914-ban születtem Budapesten; a háború akkor már kitört. Az apám, Dr. Engel Károly egyetemi magántanár, belgyógyász volt, s ez időben egy katonai kórházban dolgozott. Az én nevem is, persze, akkor még Engel volt, de amikor a nemzeti szocialisták Németországban hatalomra kerültek, nem akartam német nevet viselni, és 1932-ben magyarosítottam.

Édesapámtól jó nevelést kaptam. Német nevelőnőm volt. Apám kirándulásokra vitt a hegyekbe, bevezetett az irodalomba és a muzsikába. Jól játszott zongorán és rendszeresen részt vett kamarazenélésben; én lapoztam a kottát.

A piaristákhoz jártam iskolába, főleg azért, mert nagyon közel laktunk az iskolához: alig 100 méterre. Nyolc éven át minden reggel félnyolckor kellett az iskola kápolnájában lennem. Jól tanítottak és én jól tanultam. Az érettségim minden tárgyból a legjobb jegyet kaptam, csak görögből voltam yenge.

A szaktárgyaktól eltekintve, a nevelés igen színvonalas volt a piaristáknál. Cserkész lettem és gyakran vettem részt kirándulásokon, táborozásokon, megtanultam úszni, evezni, főzni, és – ami számomra különösen fontos volt – síelni. Akkoriban még nagyon kevesen síeltek Pesten. A sí-klub karácsonykor a Semmeringre vitt minket. Azóta három kontinensen síeltem és csak tavaly hagytam abba.

Beiratkoztam a Pázmány Péter Tudományegyetemre, a természettudományi fakultásra. Az első évben főleg

matematikát tanultam, de aztán rájöttem, hogy ez a tárgy nem nagyon érdekelt. A következő években kémiai tárgyakat vettem fel és a szerves kémiára specializálódtam. A vegyészoklevelet *summa cum laude* minősítéssel kaptam meg, 1932-ben. De akkor nehézségbe ütköztem: Az akkori szabályok szerint a doktoráló hallgatót csak egy professzor vezethette; de a szerves kémia professzora (Széki) éppen akkor nyugalomba vonult és az utódját még nem nevezték ki. Ezért átmentem a Műegyetemre, ahol Zemplén Géza elvállalta a vezetésemet 1935-ben.

Zemplén Géza, a kiváló cukorkémikus, aki évekig dolgozott Emil Fischer mellett, a doktoranduszok számra nem volt jó vezető. Csak ritkán láttam, a vezetést munkatársára Csűrös Zoltánra bízta. Ha valami tanácsra volt szükségem, Csűrös megbeszélte Zemplénnel és azután megmondta nekem, hogy mit csináljak. A levoglükózán néhány származékának a szerkezetét kellett meghatároznom. A doktorátust 1937-ben, *summa cum laude* eredménnyel kaptam meg. Ekkor elhatároztam, hogy nem fogok többé szénhidrátokkal foglalkozni, mert a cukrok szerkezetét és tulajdonságait Fischer már meghatározta.

A gyógyszerkémia területén akartam dolgozni és hamarosan kaptam is állást a Chinoinnál. A Chinoin volt az ország egyik vezető gyógyszergyára és néhány kitűnő vegyész dolgozott ott akkor: Földi Zoltán, Gerecs Árpád és Fodor Gábor. A cég vezetője, Wolf Emil, több időt töltött a laboratóriumban, mint az irodában. Sok kémiát tanultam ott; főleg a stilbesztről és a szulfatiazol szintézisén dolgoztam.

A politikai helyzet egyre rosszabb lett. Nem akartam a németek oldalán küzdeni, ha kitör a háború. Egy unokabátyám akkor már kivándorolt Ausztráliába és jó üzletet létesített Sydneyben. Ő szerzett nekem bevándorlási engedélyt, de ezt akkor még nem használtam fel. Amikor a háború kitört, behívtak, ám szerencsés voltam: Magyarország még semleges maradt és egy hónap múlva hazaküldtek a seregből. Akkor utaztam Ausztráliába. Ismét szerencsém volt, mert az olasz hajó, amelyen utaztam, volt az utolsó, ami még Sydneybe érkezett. Olaszország azután belépett a háborúba.

Ausztralia – Állást találni nehéz volt ott a háború alatt. Kémiai előadásokra jártam, meglátogattam az egyetem kémiai intézetét és részt vettem a kémiai intézet ülésein. Ott találkoztam egy magyar vegyészrel, Ungár Andrással, aki gyógyszereket importált és azután egy garázsban felállított egy laboratóriumot, ahol gyógyszereket kezdett gyártani. A háború alatt nem volt mindig elég gyógyszer. En segítettem ott a laboratóriumban. Megismerkedtem más vegyészekkel is és jártam a strandra. Pályáztam állásokra, sikertelenül. De végül kaptam egy jó állást Melbourneben, a Nicholas Pty. Ltd.-nél. 1940 végén Melbournebe költöztem. Dr. Ungár cége aztán nélkülem is sikeresen kifejlődött Sydneyben.

*E-mail cím: s.angyal@unsw.edu.au

Nagy szerencse volt, hogy Melbournebe mentem, mert ott találkoztam Helgával, akit egy év múlva feleségül vettem. Ő a családjával érkezett oda Bécsből, két hónappal előttem. Most is boldogan élünk együtt.

Nicholas fő jövedelme az aszpirin árusításából származott, de más gyógyszerekkel is kereskedett. A cég ki akart terjeszkedni a vitaminokra, s az A-vitamint már árusították. Én tanulmányoztam a többit illető a lehetőségeket. Akkor jegyeztem fel magamnak, hogy az inozittal kapcsolatban érdekes kémiai problémák merülhetnek fel. Akkor még azt hitték, hogy az inozit a B-vitamin csoport tagja. De ahogy a háború kiterjedt, több orvosságra volt szükség. Gyártottunk prokaint, marfanilt, szulfaganidint, és végül mindnyájan, még a vegyészek is, sok időt töltöttünk a gyógyszerek tablettázásával és csomagolásával a hadsereg számára. Egy alkalommal egy amint akartunk nagy mennyiségben előállítani, de a reakció egy aldehidet eredményezett. Egy új reakciót figyeltünk meg. Később kiderült, hogy ezt a reakciót már felfedezte egy francia vegyész, Sommelet, de ő nem tanulmányozta és nem is közölte.

A kutatásra nem volt sok alkalom a Nicholasnál, s ezért vissza szerettem volna költözni Sydneybe, amit jobban szerettem, mint Melbourne-t. Amikor a háború befejeződött, más állásra kezdtem pályázni. És szerencsés voltam: 1945-ben tanári állást kaptam a sydney-i egyetemen.

Sydney – A University of Sydney a város legrégebbi és legnagyobb egyeteme. Fő feladatomban az elsőéves hallgatók oktatása volt, de a Szerves Kémiai Intézetben – egy másik épületben – kutatást is vezettem. Először az új aldehid szintézisének vizsgálatával foglalkoztunk: tisztáztuk a mechanizmusát, alkalmazási lehetőségeit, és elneveztük Sommelet reakciónak. De később ismét a cukrok felé fordultam.

A sydney-i Műegyetem 1953-ban meghirdetett egy adjunktusi állást a Kémiai Intézetében. Megpályáztam és kineveztek. A Műegyetemet akkoriban bővítették teljes egyetemmé, University of New South Wales néven. A Kémiai Intézet már sok éve működött és sok jó vegyész dolgozott ott. Néhány év után elkészült egy új kémiai épület. 1960-ban szerves kémiai tanszéket létesítettek, amelynek vezetésére professzori állást hirdettek. Pályáztam és professzor lettem. 1970-ben kineveztek a tudományos fakultás dékánjának. 1979-ben, amikor 65 éves lettem, nyugalomba kellett vonulnom, de az egyetemen maradtam és folytattam a kutatásaimat. Még most is van egy irodám a Kémiai Intézetben.

Kutatás – 1945-ben már megértettem, hogy a cukorkémiaiában még sok probléma vár megoldásra. Akkoriban új kutatási módszerek terjedtek el: a Röntgen-kristallográfiás szerkezet-meghatározás, az NMR felhasználása a különböző izomerek arányának meghatározására, a konformáció-analízisre, és a konformációs viszonyok magyarázatára.

Elkezdtek az inozitok kutatását. Kémiailag az inozitok nagyon hasonlítanak a cukrokra, de nincs oxigén a gyűrűben és az ezért nem nyílik könnyen. A legtöbb ciklitol szimmetrikus és minden inozitolnak csak egy szerkezete van. (A glukóz oldatban hat különböző szerkezetű molekula

keveréke!) Ezért könnyebb tanulmányozni a ciklitolokat, mint a cukrokat. Kilenc inozit izomer lehetséges, de csak hét volt ismeretes. A nyolcadikat könnyen sikerült elkészítenünk, de az utolsót csak véletlenül találtuk meg. Jó szintézisét csak később sikerült megoldanunk. Az inozit nagyon érdekes vegyület, mert a gyűrű egy oldalán három axiális oxigén atom van. Az inozitok kémiájáról akkoriban nem volt sok ismeret; mi részletesen tanulmányoztuk a kémiai és fizikai tulajdonságaikat, metil- és benzil-étereiket, anhidrid-, foszfát-, trícium-származékaikat, tozil-észtereiket, az acetil-vándorlást, az NMR spektrumokat, deuteralásukat, a biológiai oxidálásukat, és papír-kromatográfiás viselkedésüket. A legutolsó közlemény ezekről a vegyületekről 1995-ben jelent meg. Összesen 60 közleményem van a ciklitolokról.

E kutatások kapcsán egyre többet foglalkoztunk cukrokkal. Tanulmányoztuk az egyensúlyokat a különböző szerkezetek közt vizes oldatban és dimetilszulfoxidban; az egyensúlyt cukrok és anhidridjeik közt; tanulmányoztuk az NMR spektrumokat. A ¹³C-spektrumok értelmezése nehéz volt, de az inozitok spektrumait megoldottuk, és akkor már a cukrokét is megértettük. A konformáció-analízis – az NMR-nek köszönhetően – épp akkortájt terjedt el és mi is alkalmaztuk előbb a ciklitokra, később a cukrokra. Ez a módszer nagyon hasznosnak bizonyult a cukorkémiaiában. A cukrok és cukoranhidridek közötti egyensúlyokkal kapcsolatos eredményeket a konformáció-analízis megmagyarázta. Oxidáltuk a cukrokat krómtrioxiddal ecetsavban. Deutérium atomokat vezettünk be előre megválasztott helyzetekbe.

Részletesen vizsgáltuk az inozitok és a cukrok kombinációját anionokkal és kationokkal. Úgy találtuk, hogy a lantanida kationokkal képződő komplexek különösen hasznosak a cukrok tisztításra és elválasztására. Az egyik utolsó közleményem (2005) leírja az L-ribóz egyszerű előállítását ezzel a módszerrel.

Több mint 200 közleményem jelent meg tudományos folyóiratokban, közülük 50 már a nyugalomba vonulásom után. Egy közleményem sem utasították vissza. Kilenc fejezetet írtam könyvekben, közülük a legfontosabb az 5-ös számú az alábbi publikációs listában. Öt összefoglaló közleményt publikáltam az *Advances in Carbohydrate Chemistry* sorozatban. Kb.150 cukor- és ciklit-mintát küldtem vegyész kollegáimnak, akik kértek ezeket az anyagokat tőlem.

Sabbatical útjaim – Azt terveztük, hogy minden hetedik évet egyetemi szabadságon töltünk, de az első alkalmat követően úgy találtuk, hogy hat hónap szabadság minden három év tanítás után sokkal praktikusabb. Az első alkalommal, 1952-ben, Cambridgebe mentünk. Todd meghívott és, azt hiszem, hogy az ő segítségével kaptam egy jó ösztöndíjat, a Nuffield Dominion Travelling Fellowship-et. Nem dolgoztam sugárkémiai témán Cambridgeben, de sok kitűnő kémikussal ismerkedtem meg, közöttük volt Khorana, Lythgoe, Kenner és Alan Johnson, akivel együtt dolgoztam.

Az év végén, Amerikán keresztül tértem haza és ezt tanulmányútra használtam fel.

Todd segítségével utazási ösztöndíjat kaptam a Carnegie Corporation-tól, akik anyagilag is segítettek, de jól meg

is dolgoztattak. Két hónap alatt 22 intézményt látogattam meg, 80 vegyésszel ismerkedtem meg és három előadást tartottam. Mire hazatértem, ismertem a legtöbb vegyészt, aki az én területemen dolgozott Európában és Amerikában.

1957-ben Berkeleybe mentünk a Californiai Egyetemre, ahol Emil Fischer fia, Hermann volt a biokémia professzora. 1962-ben hat hetet töltöttünk Gif-sur-Yvette-ben és utána a Barton-intezetében, Londonban. Ez alkalommal vettem részt az első International Symposium on Carbohydrate Chemistry konferencián. Ettől kezdve 2004-ig, két évente, résztvevője voltam ezeknek a rendezvényeknek és én voltam Ausztrália szervezőbizottsági képviselője. Én rendeztem e konferenciák sorában a sikeres 1980. évi szimpóziumot Sydneyben.

1968-ban Grenobleba mentünk a Természettudományi Intézetbe (CERMAV). Itt nemcsak dolgoztam, hanem egy előadás sorozatot is tartottam franciául (a hallgatók segítségével). Sokat sieltünk! Grenoble-t annyira megszerettük, hogy 1976-ban és 1981-ben, nyugalomba vonulásom után kétszer is visszamentünk. Amikor Grenoble-ban voltunk, részt vettünk a Burgenstock-i konferencián. Ezt a nagyon színvonalas kémiai rendezvényt minden év áprilisában tartják ezen a szép svájci üdülőhelyen. Ez szokásommá vált: az évek folyamán kilencszer voltam résztvevője a Burgenstock-i konferenciának. 1976-ban, Grenoble után, két hónapot töltöttünk Oxfordban, Ewart Jones meghívására, s onnan látogattunk több európai egyetemre.

1970-ben Amerikába utaztam: meghívást kaptam, hogy tartsak előadást New Yorkban egy szimpóziumon a ciklitolokról és foszfoinozidokról. Két másik ausztrál vegyész is meg volt híva, de nem tudtak részt venni és én tartottam meg mind a három előadást.

1972-ben és 1981-ben Magyarországon voltunk: Budapestet, Pécsét és Debrecenét látogattuk meg.

Kitüntetések – H. G. Smith Memorial érem és előadás, Royal Austr. Chem. Inst., 1958 – Austr. Academy of Science tagja, 1962 – A Magyar Tudományos Akadémia külső tagja, 1990. – D. Sc., Univ. of NSW, 1964 – A legnagyobb összegű állami tudományos kutatási ösztöndíj (\$61,000), 1968 – Officer of the British Empire, Ausztrál kormány, 1977 – Archibald S. Olle díj, Ausztrál Kémiai Intézet, 1968 – Vendégprofesszor, Univ. of California, 1957 és Oxford Univ., 1968 – Haworth Memorial érem és előadás, Chem. Soc. London, 1980 – Hudson Memorial érem és előadás, Amer. Chem. Soc., 1987 – Centenary érem, Ausztrál kormány, 2003.

Fontosabb Közlemények

1. Angyal, S.J.; Macdonald, C. G. *iso*Propylidene derivatives of inositols and quercitols, *J. Chem. Soc.* **1952**, 686-695.
2. Angyal, S. J.; Gilham, P. Anhydroinositols and the "epoxide migration," *J. Chem. Soc.* **1957**, 3691-3699.
3. Angyal, S.J. The composition and conformation of sugars in solution, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1957**, 8, 157-166.
4. Angyal, S.J.; Gorin, P.A.; Pitman, M.E. Stereospecific epimerization of cyclitols: conformational free energies,

- J. Chem. Soc.*, **1965**, 1807-1815.
5. Eliel, E.L.; Allinger, N.L.; Angyal, S.J.; Morrison, G.A. *Conformational Analysis*, Wiley, **1966**, 351-432 [Published also in Russian and in Japanese].
 6. Angyal, S.J. Conformational free energies. The conformation and : ratios of aldopyranoses in aqueous solution, *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 2737-2748.
 7. Angyal, S.J.; Russel, A.F. Methyl esters of inositol phosphates. The structure of phytic acid, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 383.
 8. Angyal, S.J.; Hickman, R.J. A practical synthesis of *cis*-inositol, **1971**, *Carbohydr. Res.* 20, 97-104.
 9. Angyal, S.J.; James, K. A new synthesis of 1-deoxyhexuloses, *Aust. J. Chem.* **1972**, 1967-1977.
 10. Angyal, S.J.; James, K.; Angyal, S.J.; Greeves, D.; Mills, J.A. Conformations of alditols in aqueous solution, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 1447-1456.
 11. Angyal, S.J.; Bodkin, C.L.; Parrish, F.W. Syntheses of methyl glycosides in the presence of metal ions, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 1541-1549.
 12. Angyal, S.J.; Greeves, D. Lanthanide-induced shifts in the p.m.r. spectra of cyclitols, *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 1223-1230.
 13. Angyal, S.J.; Bethell, G.S.; Beveridge, R.J. The separation of sugars and polyols on cation-exchange resins in the calcium form, *Carbohydr. Res.* **1979**, 73, 9-18.
 14. Angyal, S.J.; Odier, L. The ¹³C-n.m.r. spectra of inositols and cyclohexanepentols: the validity of rules correlating chemical shifts with configuration, *Carbohydr. Res.* **1982**, 100, 43-54.
 15. Angyal, S.J.; Mills, J.A. Separation of sugars and alditols by means of their lanthanide complexes, *Aust. J. Chem.* **1985**, 38, 1279-1285.
 16. Angyal, S.J.; Craig, D.C. Complex formation between polyols and rare metal cations. *Carbohydr. Res.* **1993**, 241, 1-8.
 17. Anderson, J.E.; Angyal, S.J.; Craig, D.C. Eclipsed exocyclic carb on-oxygen bonds in the hexamethyl ether of *scyllo*-inositol. X-Ray crystallographic and NMR studies, *Carbohydr. Res.* **1995**, 272, 141-148.
 18. Angyal, S.J. Chromatography on cation columns: a much-neglected method of separation, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 79-81.
 19. Angyal, S.J. L-Ribose: an easily prepared rare sugar, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 58-59.
 20. Angyal, S.J., Anderson, J. E., Craig, D.C. Inositols: the effect of bulky substituents on conformation, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 572-577.

Biography and career of Professor Stephen John Angyal

Stephen J. Angyal was born in 1914 in Budapest and was educated there. He obtained his B. Sc. Degree in Science at the University of Science, and his Ph. D. at the Technological University in 1935. Then he worked in the pharmaceutical industry (Chinoin) but when the war broke out in 1940, he migrated to Australia. There again he worked in the pharmaceutical industry (Nicholas) in Melbourne, mainly on essential drugs required by the army.

After the war, he became lecturer at the University of Sydney in 1946; then in 1953 he was appointed Associate Professor at the University of New South Wales in Sydney. There he became Professor of Organic Chemistry in 1960 and Dean of Science in 1970. He retired in 1979 but remained at the University as Emeritus Professor and continued his research. He still has an office there. He spent sabbatical leaves at Univ. of Cambridge, the Univ. of California in Berkeley, Univ. of Oxford, Eidgenössische Hochschule, Zurich, Univ. de Grenoble, the Imperial College of Science and Technology, Inst. for Chemistry and Natural Products, Gif-sur-Yvette, and Univ. of British Columbia, in Vancouver.

He first worked on a new reaction to make aldehydes (Sommelet reaction) but soon switched to carbohydrates. There was still little known about the chemistry of cyclitols: he prepared the still unknown 8th and 9th isomers, studied their interconversion, their equilibria, their derivatives, their NMR spectra, their conformations and their conversion to sugars.

The experience gained from the study of cyclitols was then applied to carbohydrates. New methods (X-ray crystallography, NMR spectra) were applied to determine their equilibria, their conformations, their separations, the preparations of rare sugars,

and their complexes with cations - particularly heavy ones - and their chromatography. Conformational analysis was very useful for explaining these results and was widely used for predicting their properties and their reactions.

Professor Angyal published more than 200 research papers, 5 reviews, 9 chapters in books. He received the D.Sc. degree from the University of NSW, and prizes from the Australian, the British and the American chemical societies; and made Officer of the British Empire by the Australian government.