



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00931**

(22) Data de depozit: **21/09/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2016** BOPI nr. **10/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2013 BOPI nr. **4/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA 3,
BL. 59, SC.3, AP. 36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5326440; JP 2001226306

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A COMPUȘILOR CHIMICI DE TIP
ODORANȚI PRIN CONVERSIA FOTOCHIMICĂ A ENERGIEI
LUMINOASE**



RO 128293 B1

1 Prezenta invenție se referă la obținerea de hidroperoxizi olefinici și transformarea
ulterioară a acestora, printr-o reacție de reducere, în alcooli nesaturați odoranți, ca produse
3 chimice utile în industria chimică și cosmetică. Invenția se bazează pe capacitatea unor
hidrocarburi olefinice de a suporta reacția de fotooxidare convertind energia luminoasă în
5 compuși chimici utili (alcooli nesaturați odoranți).

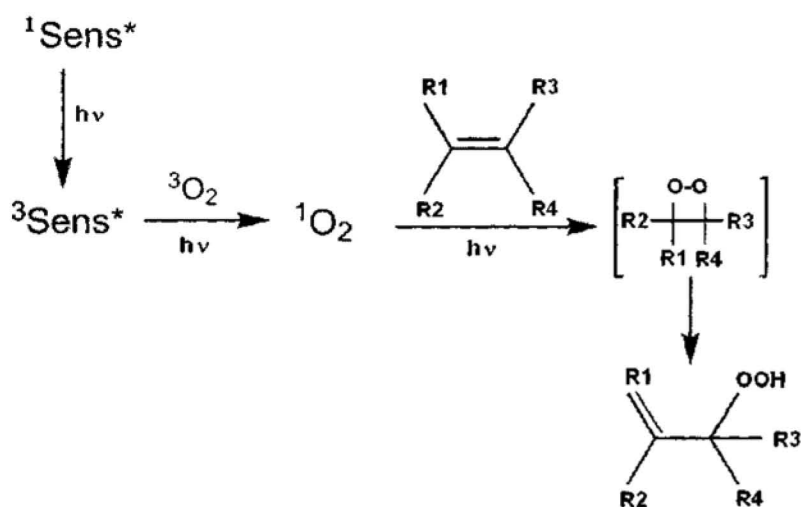
În ultimul deceniu, preluând exemplul naturii, care utilizează lumina în complexul
7 proces al fotosintezei, s-au amplificat cercetările în domeniul utilizării energiei solare pentru
stimularea/inducerea unor reacții chimice cu ajutorul radiației luminoase a soarelui
9 (cunoscute și ca reacții fotosolare). În general, orice reacție indusă de radiații luminoase
poate forma baza unui proces de conversie. Energia necesară trebuie să fie egală cu energia
11 de excitare a moleculei (40...100 Kcal/mol), energie care se regăsește în domeniile ultraviolet
și vizibil ale spectrului solar.

13 Reacția de oxidare reprezintă cea mai des întâlnită reacție în chimia organică de
sinteză, cu relevanță academică și industrială. Printre căile de oxidare uzuale, fotooxidarea
15 prin intermediul oxigenului singlet joacă un rol decisiv ("*The Singlet Oxygen Ene Reaction*,"
A. A. Frimer and L. M. Stephenson in Part I, A. A. Frimer, Editor, Chemical Rubber
17 Company, Boca Raton, Florida, 1985).

Reacția de fotooxidare a olefinelor reprezintă, printre altele, și o modalitate eficientă
19 de conversie fotochimică a energiei luminoase, hidroperoxizii obținuți în urma acestei reacții
conducând ulterior la compuși chimici utili, de tip odoranți sintetici. Prin reacția de fotooxidare
21 se pot realiza conversia și stocarea energiei luminoase. Hidroperoxizii obținuți au un potențial
energetic mai ridicat decât hidrocarburile din care provin (cu 30...40 Kcal/mol), prin formarea
23 de legături peroxo. Pe de altă parte, această energie poate fi utilizată pentru obținerea de
compuși chimici utili, fără consum suplimentar de energie.

25 În mod convențional, reacțiile de fotooxidare se realizează în soluții omogene. Cu
toate acestea, recent se înregistrează preocupări în ceea ce privește utilizarea de
27 sensibilizatori eterogeni, solizi, reciclabili și prietenoși cu mediul, răspunzând cerințelor
"chimiei verzi".

29 Reacția de fotooxidare se desfășoară prin intermediul oxigenului singlet, prin așa-
numita reacție Schenck, cunoscută și ca reacție "enă" (Clennan, Pace, 1995). Producerea
31 hidroperoxizilor prin reacția oxigenului singlet cu olefinele alchil-substituite a fost raportată
pentru prima dată de Schenck în 1943 (Schenck, G. O. *Naturwissenschaften* 1948, 35, 28-
33 29).



RO 128293 B1

De obicei, oxigenul singlet este produs prin fotoexcitarea unor fotosensibilizatori precum: coloranți xantenici, porfirine, ftalocianine, coloranți fenotiazinici. Rolul sensibilizatorilor este de a absorbi lumina și de a transfera energia către oxigenul molecular, formând oxigenul singlet. 1 3

Prepararea alchil-hidroperoxizilor din olefine se regăsește raportată în literatură, precizându-se numai căile catalitice și necatalitice (termice) de obținere a acestora [V. A. Belyakov, G. Lauterbach, W. Protzkov V. Vorckel, J. Prakt. Chem., 334(1992) pp. 373; US 4154768]. 5 7

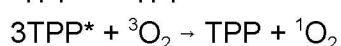
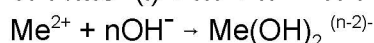
Sunt cunoscute încercări de fotooxidare a olefinelor, dar numai pentru hidrocarburi încapsulate în zeoliți, și prin iradiere cu lungimi de undă selective (US 5827406). Astfel, se cunoaște obținerea hidroperoxizilor prin reacția olefinelor cu peroxizi anorganici în medii de acizi minerali (acid sulfuric, acid clorhidric), utilizând diverși catalizatori, cei mai mulți fiind pe bază de metale tranziționale [I. M. Martynova, L. P. Stepovik, and V. A. Dodonov, Russian Journal Of General Chemistry Vol. 71 No. 5 2001]. Hidroperoxizii astfel obținuți rezultă în concentrații mici, însă prezența acizilor minerali poate conduce la reacția cu hidroperoxidul obținut, conducând la distrugerea acestuia din urmă. Reacția are selectivitate și conversie scăzute. În plus, prin reacția de auto-oxidare rezultă un număr mare de specii reactive intermediare, precum alcooli, compuși carbonilici și epoxizi. 9 11 13 15 17

Pentru a evita asemenea probleme, s-a propus utilizarea drept catalizatori a unor structuri porfirinice și metaloporfirinice. Acestea au fost utilizate pentru a produce compuși oxigenați la presiune și temperatură ambiantă [GUO Can-cheng. Synthesis of μ -oxo-bis iron(III) porphyrins compounds and their catalysis for cyclohexane hydroxylation, Journal of Catalysis, 1998, 178(1): 182-187]. 19 21 23

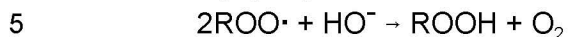
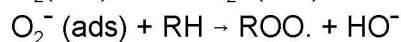
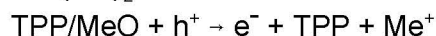
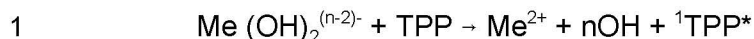
Activitatea de fotosensibilizator manifestată de metaloporfirine prezintă un interes deosebit în practica chimică [S. E. Gribkova, R. P. Evstigneeva, V. N. Luzgina, "Synthesis of molecular complexes based on porphyrins for the investigation of the energy transfer and primary charge separation in photosynthesis", Russian Chemical Reviews 62(10), 963-979 (1993)]. 25 27

În scopul menținerii stabilității termice și fotochimice a acestor compuși, se pot depune pe diverse suporturi metalice, acestea din urmă având activitate de fotosensibilizator recunoscută [Gohre K., Miller G. C., "Photochemical generation of singlet oxygen on non-transition-metal oxide surfaces", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, Volume 81, Issue 3, 1985, Pages 793-800]. Prin depunerea porfirinelor pe oxizi metalici apar legături de hidrogen între porfirină (între grupările NH ale macrociclului) și suport (prin grupele OH de suprafață), dar și legături ce implică ciclul delocalizat de electroni π porfirinic. Totodată apare și un proces de fotogenerare de transportori de sarcină în solid [R. M. Ion, F. Moise, Bercu C, "NMR parameters-photochemical reactivity correlation at TPP supported on metallic oxides", Rev. Chim., 46, 7-15(1995)]. 29 31 33 35 37 39

Mecanismul de reacție este următorul:



RO 128293 B1



Mecanismul s-a dovedit valabil pentru depunerea TPP pe ZnO, NiO, WO₃, TiO₂.

7 Se cunoaște brevetul **US 5326440**, care se referă la fotooxidarea hidrocarburilor, respectiv, a ciclohexenei sau tetralinei, în prezența unui agent de fotosensibilizare de tip cetone alifatică, în prezența luminii cu lungime de undă de 2000...7000 Å, furnizată de o lampă cu vapori de mercur, la temperaturi cuprinse între 0 și -150°C, și la presiunea atmosferică. De asemenea, se cunoaște brevetul **JP 2001226306**, în care se descrie o metodă industrială de producere a 2(3)-ciclopentadecen-1-onei, cu randament ridicat, prin fotooxidarea unui enol eter al ciclopentadecanonei, într-un solvent organic, în prezența unui agent de fotosensibilizare și prin iradiere UV.

15 Ambele brevete utilizează hidrocarburi ciclice și folosesc fotosensibilizatorii în soluții omogene care se pot degrada în timpi foarte scurți.

17 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea pe cale fotochimică a alcoolilor olefinici (hexenici și heptenici) cu proprietăți odorante.

19 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că hidroperoxizii se obțin pe cale fotochimică, mult mai economic decât prin procedeele chimice clasice, prin următoarele etape:

21 1. Picurarea izoamilenelor peste un amestec de 87...89% acid sulfuric concentrat 96% și 11...13% acid fosforic concentrat 85%, la o temperatură cuprinsă în intervalul 0...5°C, și menținerea amestecului timp de 3 h la 37,5°C, spălare cu soluție de carbonat de sodiu 10% până la realizarea unui pH neutru (7...7,2), și uscare pe sulfat de sodiu la temperatură ambiantă, din care rezultă un amestec hexene/heptenă.

27 2. Amestecul astfel obținut este introdus într-un reactor fotochimic și fotooxidat, utilizând energia luminoasă de la o lampă cu vapori de mercur de medie presiune de 125 W, cu randament de 22...23% în 24 h, utilizând fotosensibilizatori de tip porfirină (5, 10, 15, 20-tetra-*p*-fenil-porfirina (TPP)) depusă pe suport de oxizi metalici (Al₂O₃ și SiO₂).

31 3. Amestecul de hidroperoxizi obținut este introdus într-o instalație și supus unui tratament cu o soluție NaOH 40%, sub agitare continuă, formându-se sarea de sodiu a hidroperoxizilor respectivi. După spălări repetate cu acetonă și uscare la aer, produsul se tratează cu o soluție de 10% FeSO₄, după care se extrage în benzen și se usucă pe Na₂SO₄.

35 4. Amestecul rezultat în etapa 3 este supus unei distilări la presiune redusă, rezultând un amestec de alcooli olefinici (hexenici și heptenici) cu proprietăți odorante.

37 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 39 - permite obținerea de hidroperoxizi olefinici hexenici și heptenici în amestec;
- permite obținerea de hidroperoxizi olefinici pe cale neconvențională - fotochimică, prin iradiere cu radiația policromatică provenită de la o lampă cu vapori de mercur de medie presiune, de 125 W;
- 41 - utilizează fotosensibilizatori heterogeni - porfirină depusă pe suporturi oxizi metalici;
- 43 - hidroperoxizii obținuți sunt prelucrați și conduc la obținerea de noi compuși odoranți, prin reducere și distilare la presiune redusă;
- 45 - compușii odoranți obținuți se pot utiliza în industria cosmetică și farmaceutică, ca dezinfectanți (acțiune antimicrobiană și antifungică).

RO 128293 B1

Exemplu de realizare a invenției

Într-un balon cu trei gâturi se adaugă: 625 g acid sulfuric concentrat 96%, 85 g acid fosforic concentrat 85%. Balonul este prevăzut cu agitator, o gură de aerisire și o pâlnie de picurare prin care se picură 230 ml izoamilene. Picurarea de izoamilene se face la o temperatură de 0...5°C. După încetarea picurării, amestecul de reacție se menține timp de 3 h la 37,5°C, formându-se două straturi, unul organic și celălalt apos. Se separă cele două straturi din vas cu ajutorul unei pâlnii de separare. Se spală stratul organic cu o soluție de carbonat de sodiu 10%, până la pH neutru (7...7,2). Soluția rezultată se usucă pe sulfat de sodiu. Analiza amestecului hexene/heptenă se efectuează prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometri de masă.

Compoziția procentuală a amestecului hexene/heptenă este următoarea:

3,4,5,5-tetrametil-2-hexenă	23,61%;	
2,3,4,4-tetrametil-1-hexenă	5,48%;	13
3,5,5-trimetil-2-heptenă	11,67%;	
3,4,4,5-tetrametil-2-hexenă	44,12%;	15
Alte componente	15,12%.	
Densitatea acestui amestec este	0,759 g/ml.	17

Amestecul de hidrocarburi olefinice mai sus obținut este introdus într-o instalație de fotooxidare. Reactorul fotochimic utilizat pentru realizarea reacției de fotooxidare este iradiat cu radiația policromatică provenită de la o lampă cu vapori de mercur de medie presiune, de 125 W. Peste acest amestec sunt adăugate 2 g de agent fotosensibilizator 5, 10, 15, 20-tetra-*p*-fenil-porfirină (TPP) depus pe Al₂O₃ sau SiO₂ (fază solidă). Reacția decurge timp de 24 h, timp în care concentrația de hidroperoxid ajunge la valoarea de 22,6%. Analiza hidroperoxidilor se realizează prin metoda iodometrică.

După 24 h, agentul fotosensibilizator se separă de mediul de reacție prin filtrare, și amestecul de hidroperoxizi separați este supus în continuare etapei de purificare și reducere la alcoolii nesaturați, după cum urmează:

Într-un balon cu trei gâturi, răcit într-o baie cu gheață cu apă, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru, se introduc 180 ml (150 g) amestec de hidroperoxizi (cu un conținut de 22,6% hidroperoxid), peste care se picură treptat, sub agitare continuă, 32,5 ml soluție NaOH 40%. Formarea sării de sodiu se observă aproape instantaneu. După finalizarea picurării, se menține agitarea timp de 9 h la 50°C, pentru definitivarea reacției. Masa de reacție se filtrează la vid. Precipitatul este reintrodus în vas și spălat cu 75 ml acetonă p.a. la rece (în baie de gheață, întrucât solubilitatea sării de sodiu este destul de mare în acetonă). Cristalele se filtrează din nou la vid și se spală pe filtru cu încă 20 ml acetonă rece. Operația de spălare a sării de sodiu se repetă de două ori. În acest fel, se îndepărtează resturile de soluția mamă înglobată în cristale. Produsul umed obținut se usucă la aer. Rezultă 60 g sare de sodiu a hidroperoxidilor obținuți. Produsul se spală apoi cu o soluție de 10% FeSO₄, după care se extrage în benzen și se usucă pe Na₂SO₄. Soluția rezultată este introdusă într-o instalație de distilare la presiune redusă, și se separă următoarele fracții:

Fracția I - 18 g la 32°C și 5 mm coloană Hg;	43
Fracția II - 6 g la 39...55°C și 4 mm coloană Hg;	
Fracția III - 3 g colectată la 62°C și 4 mm coloană Hg;	45
Fracția IV - 4 g coadă distilare.	

Aceste fracții au fost analizate atât prin cromatografie de gaze, cuplată cu spectrometrie de masă, cât și prin spectroscopie în IR, rezultând alcoolii nesaturați, după cum urmează: alcoolii olefinici 95,19%; reactanți nereacționați - 0,4%; epoxizi 3,97%; produse secundare neidentificate - 0,44%.

1

Revendicare

3 Procedeu de obținere a compușilor chimici de tip odoranți, prin conversia fotochimică
a energiei luminoase, **caracterizat prin aceea că** se folosește un amestec hexene/heptenă,
5 obținut prin picurarea izoamilenelor peste un amestec de 87...89% acid sulfuric concentrat
96% și 11...13% acid fosforic concentrat 85%, la o temperatură cuprinsă în intervalul 0...5°C,
7 și menținerea amestecului timp de 3 h la 37,5°C, spălare cu soluție de carbonat de sodiu
10% până la realizarea unui pH neutru 7...7,2, și uscare pe sulfat de sodiu la temperatură
9 ambiantă; amestecul astfel obținut este introdus într-un reactor fotochimic și fotooxidat,
utilizând energia luminoasă de la o lampă cu vapori de mercur de medie presiune, de 125
11 W, cu randament de 22...23% în 24 h, utilizând fotosensibilizatori de tip porfirina 5,10,15,20-
13 tetra-*p*-fenil-porfirina TPP depusă pe suport de oxizi metalici Al₂O₃ și SiO₂; amestecul de
hidroperoxizi obținut este supus unui tratament cu o soluție NaOH 40%, sub agitare continuă,
15 formându-se sarea de sodiu a hidroperoxizilor respectivi; produsul rezultat se spală prin
spălări repetate cu acetonă și uscare la aer, și se tratează cu o soluție de 10% FeSO₄, după
17 care se extrage în benzen și se usucă pe Na₂SO₄; soluția rezultată este introdusă într-o
instalație de distilare la presiune redusă, rezultând un amestec de alcooli olefinici cu
proprietăți odorante.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 479/2016