



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00931

(22) Data de depozit: 21.09.2011

(41) Data publicării cererii:
30.04.2013 BOPI nr. 4/2013

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

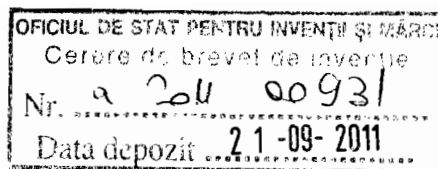
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor odoranți sintetici. Procedeu conform invenției constă din fotooxidarea hidrocarburilor olefinice, utilizând energia luminoasă, în prezența de porfirine depuse pe oxizi metalici, ca sensibilizatori eterogeni, rezultând

hidroperoxizi olefinici, care, ulterior, sunt transformați, printr-o reacție de reducere, în alcooli olefinici cu proprietăți de odoranți.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Procedeu de obținere a compușilor chimici de tip odoranți prin conversia fotochimică a energiei luminoase

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 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 compuși chimici utili (alcooli nesaturați odoranți).

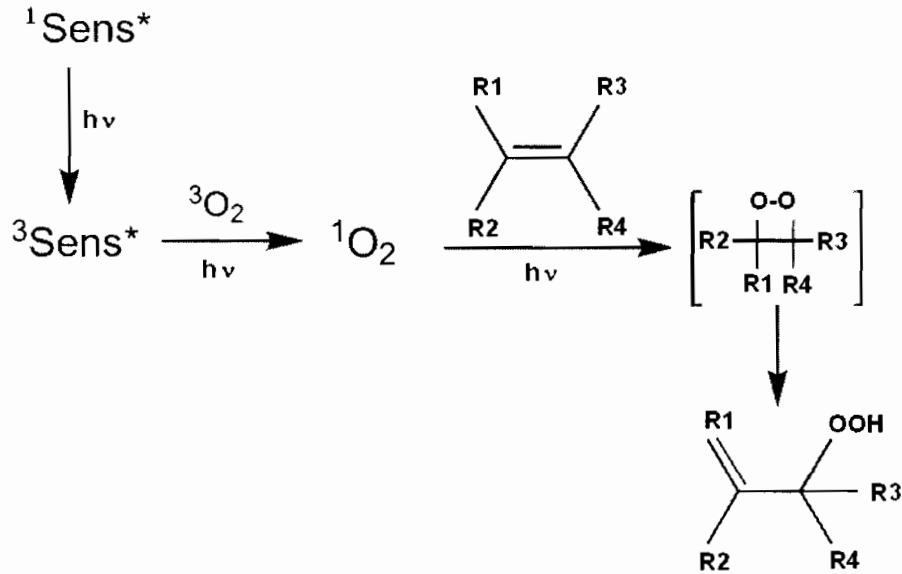
În ultimul deceniu, preluând exemplul naturii, care utilizează lumina în complexul proces al fotosintezei, s-au amplificat cercetările în domeniul utilizării energiei solare pentru stimularea/inducerea unor reacții chimice cu ajutorul radiației luminoase a soarelui (cunoscute și ca reacții foto-solare).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

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 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 Company, Boca Raton, Florida, 1985).

Reacția de fotooxidare a olefinelor reprezintă printre altele și o modalitate eficientă 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 se poate 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 de legături peroxo. Pe de altă parte, această energie poate fi utilizată pentru obținerea de compuși chimici utili, fără consum suplimentar de energie. În mod convențional, reacțiile de fotooxidare se realizează în soluții omogene. Cu toate acestea, recent se înregistrează preocupări în ceea ce privește utilizarea de

sensibilizatori eterogeni, solizi, reciclabili si prietenoși mediului, răspunzând cerințelor "chimiei verzi".

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



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.

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

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 tranzitionale [I. M. Martynova, L.

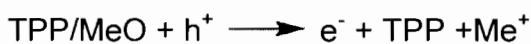
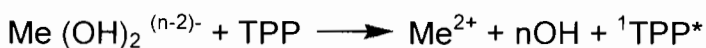
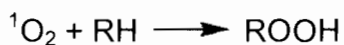
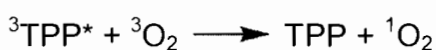
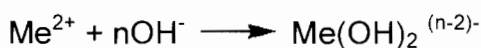
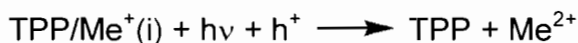
P. Stepovik, and V. A. Dodonov, Russian Journal Of General Chemistry Vol. 71 No. 5 2001]. Hidroperoxizii astfel obținuți rezultă în concentrații mici, însă prezența acizilor minerali poate conduce la reacția cu hidroperoxidul obținut, conducând la distrugerea acestuia din urmă. Reacția are selectivitate și conversie scăzute. În plus, prin reacția de auto-oxidare rezultă un număr mare de specii reactive intermediare precum alcooli, compuși carbonilici și epoxizi.

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].

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)].

În scopul menținerii stabilității termice și fotochimice a acestor compuși, se pot depune pe diverși suporturi metalici, aceștia 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);].

Mecanismul de reacție este următorul:



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

Procedeul 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:

1. picurarea izoamilenelor peste un amestec de 87 -89% acid sulfuric concentrat 96% și 11-13% acid fosforic concentrat 85%, la o temperatură cuprinsă între 0 - 5 °C și menținerea amestecului timp de 3 ore 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.
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 ore, utilizând fotosensibilizatori de tip porfirina (5,10,15,20-tetra-p-fenil-porfirina (TPP)) depusă pe suport de oxizi metalici (Al_2O_3 și SiO_2).
 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% FeSO_4 , după care se extrage în benzen și se usucă pe Na_2SO_4 .
 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.

Se descrie în continuare un exemplu de realizare a invenției:

Intr-un balon cu trei gâturi se adaugă: 625 grame acid sulfuric concentrat 96%, 85 grame 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 ore 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%

3,5,5-trimetil-2-heptenă 11.67%

3,4,4,5-tetrametil-2-hexenă – 44,12%

Alte componente 15.12%

Densitatea acestui amestec este 0,759 g/ml.

Amestecul de hidrocarburi olefinice mai-sus obținut este introdus într-o instalație de fotooxidare, conform figura 1. Ractorul fotochimic utilizat pentru realizarea reacției de fotooxidare, este iradiat cu radiația policromatică provenită de la o lampăcu vapori de mercur de medie presiune de 125 W. Peste acest amestec sunt adăugate 2 grame de agent fotosensibilizator 5,10,15,20- tetra-p-fenil-porfirină (TPP) depus pe Al_2O_3 sau SiO_2 (fază solidă). Reacția decurge timp de 24 ore, timp în care concentrația de hidroperoxid ajunge la valoarea de 22.6%. Analiza hidroperoxidilor se realizeaza prin metoda iodometrică.

După 24 ore, agentul fotosensibilizator se separă de mediul de reacție prin filtrare, și amestecul de hidroperoxizi separați sunt supuși în continuare etapei de purificare și reducere la alcooli nesaturați, după cum urmează:

Intr-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 ore 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. In acest fel, se îndepărtează resturile de soluție mumă înglobată în cristale. Produsul umed obținut se usucă la aer. Se obțin 60 grame sare de sodiu a hidroperoxidilor obținuți. Produsul se spală apoi cu o soluție de 10% $FeSO_4$, după care se extrage în benzen și se usucă pe Na_2SO_4 . Soluția rezultată este introdusă într-o instalație de distilare la presiune redusă, și se separă următoarele fracții:

Fracția I - 18 grame la 32 °C și 5 mm coloană Hg;

Fracția II - 6 grame la 39-55 °C și 4 mm coloană Hg;

Fracția III - 3 grame colectată la 62 °C și 4 mm coloană Hg

Fracția IV – 4 grame coadă distilare.

Aceste fracții au fost analizate atât prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă, cât și prin spectroscopie în IR, rezultând alcooli nesaturați, după cum urmează:

alcooli olefinici 95,19%; reactanți nereacționați – 0.4%; epoxizi 3,97%; produse secundare neidentificate - 0,44%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 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;
- utilizează fotosensibilizatori heterogeni - porfirină depusă pe suporti oxizi metalici;
- hidroperoxizii obținuți sunt prelucrați și conduc la obținerea de noi compuși odoranți prin reducere și distilare la presiune redusă;
- compușii odoranți obținuți se pot utiliza în industria cosmetică și farmaceutică ca dezinfectanți (acțiune anti-microbiană și anti-fungică).

Revendicări

1. **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, 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 între 0 - 5 °C și menținerea amestecului timp de 3 ore 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.
2. **Procedeu de obținere a compușilor chimici de tip odoranți prin conversia fotochimică a energiei luminoase**, conform revendicarea 1, caracterizat prin aceea că se obține un amestec de hidroperoxizi olefinici hexenici și heptenici pe cale neconvențională - fotochimică, prin iradiere cu radiația policromatică provenită de la o lampa cu vapori de mercur de medie presiune de 125 W, cu randament de 22-23% în 24 ore, utilizând fotosensibilizatori heterogeni porfirina TPP depusă pe diverși suportți oxizi metalici (SiO_2 și Al_2O_3).
3. **Procedeu de obținere a compușilor chimici de tip odoranți prin conversia fotochimică a energiei luminoase**, conform revendicarea 1, caracterizat prin aceea că se obține un amestec de hidroperoxizi olefinici hexenici și heptenici pe cale neconvențională - fotochimică, prin iradiere cu radiația solară cu randament de 22-23% în 10 ore, utilizând fotosensibilizatori heterogeni porfirina TPP depusă pe diverși suportți oxizi metalici (SiO_2 și Al_2O_3).
4. **Procedeu de obținere a compușilor chimici de tip odoranți prin conversia fotochimică a energiei luminoase**, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că amestecul de hidroperoxizi rezultat este supus reducerii și distilării la presiune redusă, rezultând un amestec de alcooli olefinici (hexenici și heptenici) cu proprietăți odorante.