



MD 4364 C1 2016.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4364** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C07D 303/04* (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2015 0016 (22) Data depozit: 2015.02.17	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.08.31, BOPI nr. 8/2015
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: MACAEV Fliur, MD; CURLAT Serghei, MD; LOGINA Liudmila, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei

(57) Rezumat:

Invenția se referă la domeniul chimiei organice, și anume la un catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei.

Conform invenției, se revendică aplicarea oxidului de aluminiu sub formă de particule nanodimensionale de 2...4 nm în calitate de

catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei.

Revendicări: 1

MD 4364 C1 2016.03.31

(54) (+)-3-Carene heterogeneous epoxidation catalyst**(57) Abstract:**

1
The invention relates to the field of organic chemistry, in particular to a (+)-3-carene heterogeneous epoxidation catalyst.

According to the invention, the use of aluminum oxide is claimed in the form of

2
nanosized particles of 2...4 nm as a (+)-3-carene heterogeneous epoxidation catalyst.

Claims: 1

(54) Катализатор гетерогенного эпоксидирования (+)-3-карена**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к области органической химии, а именно к катализатору гетерогенного эпоксидирования (+)-3-карена.

Согласно изобретению, заявляется применение окиси алюминия в виде

2
наноразмерных частиц 2...4 нм, в качестве катализатора гетерогенного эпоксидирования (+)-3-карена.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la domeniul chimiei organice, și anume la un catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei.

5 În prezent modificarea structurii compușilor naturali prin introducerea diferitor grupe funcționale se cercetează pe larg de comunitatea științifică. Aceste sinteze, de regulă, sunt efectuate în câteva etape, având ca început reacția de obținere a unor derivați cu o structură simplă, precum sunt epoxizii. Rezultatele cercetărilor în domeniul metodelor noi de epoxidare a olefinelor, precum și problematica stereoselectivității sunt descrise în numeroase reviste [1].

10 Astfel de substanțe se sintetizează într-o singură etapă, la interacțiunea substratului cu un agent oxidativ, precum: peroxidul de hidrogen, *t*-Bu-OOH, oxigenul, acidul *m*-cloroperbenzoic, peroxiacidul trifluoroacetic etc. O importanță deosebită în decurgerea acestor reacții o are factorul stereoselectivității, ce permite obținerea unei forme a epoxidului de (+)-3-carenă.

15 În calitate de catalizatori se folosesc compușii complecși organici de mangan [2], complecșii chirali de molibden, crom [3].

20 Dezavantajul aplicării catalizatorilor menționați este toxicitatea reziduurilor rămase după finalizarea reacției, fapt ce are un impact negativ asupra mediului înconjurător.

Un alt reagent folosit pentru epoxidare este acidul *m*-cloroperbenzoic în clorură de metilen utilizat la temperatura de la -10 până la 0°C [4].

25 Dezavantajul acestui reagent constă în faptul că după eliminarea produsului de descompunere a acidului *m*-cloroperbenzoic din amestecul reactant acesta nu poate fi reutilizat, de aceea din nou apare problema distrugerii deșeurilor chimice.

30 Actualmente, conform cerințelor față de compușii folosiți în diferite reacții chimice, accentul se pune pe înlocuirea catalizatorilor toxici, corozivi și explozibili cu cei de alternativă, mai puțin nocivi și ecologic inofensivi.

35 În calitate de cea mai apropiată soluție de invenția revendicată servește utilizarea oxidului de aluminiu cu dimensiunile particulelor de 115...150 μm în calitate de catalizator la epoxidarea olefinelor ciclice în soluție de peroxid de hidrogen în etilacetat [5].

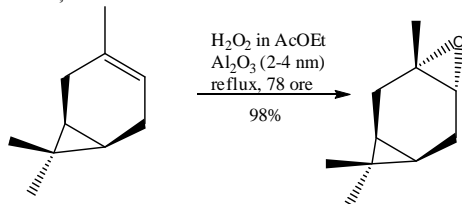
Dezavantajele celei mai apropiate soluții constau în randamentul scăzut al reacției și raportul mare al catalizatorului față de substrat (în cazul epoxidării limonenului este de 1:4).

40 Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în elaborarea unui procedeu de epoxidare a (+)-3-carenei cu aplicarea unui catalizator nanodimensional ecologic inofensiv, cu posibilitatea reutilizării acestuia.

Problema se rezolvă prin aceea că se propune aplicarea oxidului de aluminiu sub formă de particule nanodimensionale de 2...4 nm în calitate de catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei.

45 Sursa de oxigen este peroxidul de hidrogen – soluția în etilacetat. Avantajul utilizării oxidului de aluminiu constă în posibilitatea folosirii repetate a catalizatorului, eliminarea acestuia din amestecul de reacție efectuându-se prin filtrare. Totodată, nici produsul secundar al acestei reacții (apa), nici catalizatorul nu prezintă pericol pentru mediul ambiant.

50 Reacția are loc conform schemei:



Totodată, au fost cercetate proprietățile catalitice ale oxidului de aluminiu cu dimensiunile particulelor de 4...50 nm (Aldrich) și ale celui utilizat pentru

cromatografiere (50...150 μm), rezultatele obținute la aplicarea acestora s-au caracterizat prin descreșterea randamentului produsului principal și decurșarea mai activă a reacțiilor secundare.

Exemplu de realizare a invenției

5 Catalizatorul – oxidul de aluminiu, este aplicat la epoxidarea (+)-3-carenei.

a) Se prepară soluția de peroxid de hidrogen în etilacetat. La volumul ales de etilacetat se adaugă repetat soluție apoasă de H_2O_2 de 30%. Soluțiile sunt separate prin palnia de separare, după care soluția de H_2O_2 în etilacetat se
10 usucă pe sulfat de sodiu și se determină partea de masă a H_2O_2 (diferența de masă de etilacetat).

b) 1 g (7,4 mmol) de (+)-3-carenă se dizolvă în 7,2% soluție de H_2O_2 în AcOEt (7 ml), raportul față de H_2O_2 al substratului fiind de 1:2. La amestec se adaugă 75,4 mg (0,74 mmol, 10% în raport cu substratul) de Al_2O_3
15 nanodimensional – 2...4 nm (Aldrich) și se amestecă la refluxare timp de 78 de ore. Controlul se efectuează prin metodele CSS și GC-MS. Pentru eliminarea produsului amestecul reactant se filtrează (catalizatorul se reutilizează), soluția se usucă cu sulfat de sodiu și se distilează în vid. Ca rezultat se obține un lichid vâscos incolor cu miros specific și masa de 1,01 g
20 (98%). În cazul utilizării oxidului de aluminiu cu dimensiunile particulelor de 4...50 nm, în condiții identice randamentul este de 91%; 50...150 μm – 83%.

Spectrul ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0,43-0,53 m; 0,74 s; 1,01 s; 1,27 s; 1,47-1,54 dd; 1,61-1,68 dt; 2,14-2,2 m; 2,27-2,36 m; ^{13}C RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 13,8; 14,6; 16,01; 19,2; 23,1; 23,3; 27,7;
25 55,9; 58,2; 76,7 – datele caracteristice pentru – (+)- α -3,4-epoxicaran.

După filtrare precipitatul se spală repetat cu acetonă și se usucă la temperatura de 80...100°C, apoi poate fi aplicat din nou. Randamentul reacțiilor repetate este în scădere, ajungând până la 70% la a 3-a încărcare a catalizatorului.

30 Rezultatul invenției propuse constă în aplicarea unui catalizator (oxid de aluminiu nanodimensional) ecologic inofensiv, care reprezintă un compus ușor accesibil. În cantitate de 10 mmol, oxidul catalizează eficient epoxidarea heterogenă a (+)-3-carenei și poate fi folosit repetat în reacție cu un randament satisfăcător.
35

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Padwa A., Shaun Murphreeb S. Epoxides and aziridines - a mini review. *Arkivoc (Archive for Organic Chemistry)*, 2006, p. 6-33
2. Martins R.R.L., Neves M.G.P., Silvestre A.J.D., Simoes M.M.Q., Silva A.M.S., Tome A.C., Cavaleiro J.A.S., Tagliatesta P., Crestini C. Oxidation of unsaturated monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by manganese(III) porphyrin complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, vol. 172, p. 33-42
3. Rajan V. P., Bannore S.N., Subbarao H.N., Dev S. Ligand effect in epoxidations by hydroperoxides using molybdenum catalyst: epoxidation of 3-carene. *Tetrahedron*, 1984, vol. 40, nr. 6, p. 983-990
4. Burke S. D., Danheiser R.L. *Handbook of reagents for organic synthesis, oxidizing and reducing agents*. Wiley, 1999, p. 84-89
5. Mandelli D., Michiel C.A. van Vliet, Sheldon R.A., Schuchardt V. Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol. 219, p. 209-213 (regăsit în Internet la 2015.05.20 URL:<
<http://www.researchgate.net/profile/Roger_Sheldon/publication/244107460_Alumina-catalyzed_alkene_epoxidation_with_hydrogen_peroxide/links/544cde950cf2d6347f4540c2.pdf>)

(57) Revendicări:

Aplicare a oxidului de aluminiu sub formă de particule nanodimensionale de 2...4 nm în calitate de catalizator de epoxidare heterogenă a (+)-3-carenei.

Șef Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana