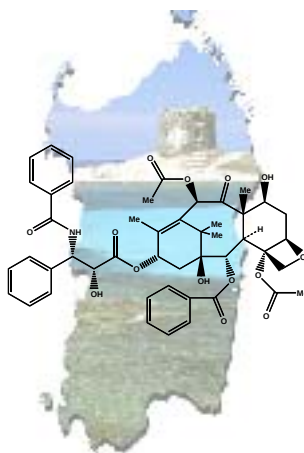


SardiniaChem2004

GIORNATA DI STUDIO DEDICATA ALLA CHIMICA ORGANICA
DELLE MOLECOLE BIOLOGICAMENTE ATTIVE

31 Maggio 2004, Aula Magna della Facoltà di Scienze - Sassari



COMITATO ORGANIZZATORE:

Giampaolo Giacomelli, *Univ. Sassari*; Giovanna Delogu *CNR Sassari*;
Salvatore Cabiddu, *Univ. Cagliari*; PierPaolo Piras, *Univ. Cagliari*

HANNO CONTRIBUITO ALLA REALIZZAZIONE DEL CONVEGNO:

*UNIVERSITA' di Sassari-Dipartimento di Chimica; CNR-Istituto di Chimica
Biomolecolare, sez. Sassari; UNIVERSITA' di Cagliari; AGILENT TECHNOLOGIES,
ITALIA, S.p.A. - Agenzia Sardegna; DEPECO s.r.l.; Apparecchiature Scientifiche;
DIAGEN s.a.s.; JASCO s.r.l.; SIGMA-ALDRICH s.r.l.*

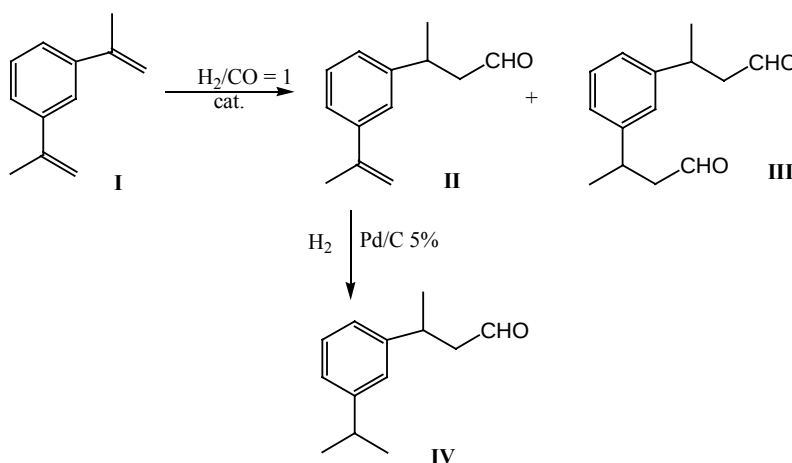
IDROFORMILAZIONE SELETTIVA DEL 1,3-DIISOPROPENILBENZENE PER LA SINTESI DEL FLORHYDRAL[®]

M. Marchetti,¹ S. Paganelli,² B. Sechi¹

¹Sezione di Sassari dell'Istituto Biomolecolare, traversa La Crucca 3 - Regione Balduina, 07040 Li Punti - Sassari; Fax: 079-3961036; e mail: M.Marchetti@iatcapa.ss.cnr.it.

²Dipartimento di Chimica, Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123 Venezia; Fax: 041-2348517; e mail: spag@unive.it.

La chimica delle fragranze è "l'arte" di mescolare opportunamente prodotti naturali e sintetici per ottenere principi odorosi ad alto valore commerciale. Dato il costo elevato di oli essenziali e di resine, negli ultimi 25 anni è divenuto industrialmente appetibile ricorrere a fragranze di sintesi per sostituire i prodotti naturali [1]. Tra le fragranze di sintesi il Florhydal[®], 3-(3'-isopropenilfenil)butanale, riveste una notevole importanza per la preparazione di basi profumate per cosmetici, saponi, detergenti e prodotti per l'igiene personale [2]. Questo principio odoroso, prodotto e commercializzato dalla Givaudan Corporation, viene commercializzato a partire dal *m*-diisopropenilbenzene **I** ed il passaggio chiave dello schema di sintesi è rappresentato dall'idroformilazione di questa diolefina catalizzata da complessi di rodio [2].



Schema 1 – Preparazione del Florhydal[®] via idroformilazione e idrogenazione catalitica.

L'oxosintesi, anche se altamente chemioselettiva, presenta però una selettività piuttosto bassa verso la desiderata monoaldeide **II**, precursore del Florhydal[®], fornendo anche il prodotto dialdeidico **III**. Abbiamo pertanto effettuato uno studio più approfondito di idroformilazione in presenza di vari sistemi catalitici sia omogenei che eterogenei con lo scopo di ottenere selettivamente la monoaldeide, che viene convertita nel desiderato.

Florhydral[®] **IV** tramite idrogenazione catalitica del doppio legame alchilico utilizzando 10 atm di H₂ e Pd/C al 5% come catalizzatore.

Effettuando l'oxosintesi in presenza di complessi carbonilici di rodio modificati con leganti fosfinici è stato possibile ottenere selettivamente la desiderata aldeide solo per basse conversioni (<20%). Risultati accettabili sono stati ottenuti in presenza del sistema catalitico [Rh(COD)Cl]₂/DPPB a 80°C e 70 atm di gas di sintesi che dopo 48 h ha fornito il 41% di monoaldeide a fronte di una conversione del 44%.

Al fine di poter separare facilmente i prodotti di reazione dal catalizzatore e poterlo così recuperare e riutilizzare, abbiamo valutato anche l'attività di sistemi catalitici eterogeneizzati, ottenuti mediante ancoraggio di complessi carbonilici di Rh(I) a silici funzionalizzate, quali la [3-(mercapto)propil silice] e la [3-(1-tioureido)propil silice]. Questi catalizzatori ancorati hanno mostrato una attività molto buona dando alte conversioni anche dopo tre cicli catalitici a 80°C e 70 atm di gas di sintesi. Per quanto riguarda la selettività verso la monoaldeide, analogamente a quanto osservato in presenza di complessi di rodio solubili, si è osservata una forte dipendenza dal grado di conversione del substrato e solo per conversioni minori del 20% è stato possibile ottenere selettivamente la desiderata aldeide.

Migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando la reazione di idroformilazione in ambiente bifasico acquoso utilizzando come precursore catalitico il complesso Rh(I)-HSA (HSA = Seroalbumina Umana) [3]. Infatti con questo sistema catalitico è stato possibile ottenere selettivamente la monoaldeide fino al 50% di conversione con resa quantitativa, in quanto non sono state osservate reazioni parassite. Inoltre la possibilità facile riciclo del catalizzatore (il prodotto di reazione viene separato per semplice decantazione dalla soluzione acquosa di Rh(I)-HSA, che viene riutilizzata immediatamente per il successivo ciclo catalitico) rende questo sistema molto efficiente per la preparazione del Florhydral[®], che viene ottenuto idrogenando il doppio legame isopropilidenico con Pd/C al 10%.

Bibliografia

1. G. Fräter, J.A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 7633.
2. A.J. Chalk, US 4910346 (**1990**).
3. Bertucci C., Botteghi C., Giunta D., Marchetti M., Paganelli S., *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 556.