

Teilisotaktisches Poly(hydroxybutyrat) aus racemischem β -Butyrolacton: Mikrostrukturkontrolle durch achirale Chrom(III)-Salophen-Komplexe**

Manuela Zintl, Ferenc Molnar, Tobias Urban, Volker Bernhart, Peter Preishuber-Pflügl* und Bernhard Rieger*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Mikroorganismen zugängliches, hoch isotaktisches Poly(hydroxybutyrat) (PHB) ist ein biologisch abbaubarer Werkstoff mit besonderem Potenzial. Aufgrund vergleichbarer mechanischer Eigenschaften kann es in Einsatzbereiche vordringen, in denen vollständig erdölbasierte Polyolefine, insbesondere isotaktisches Polypropylen, dominieren.^[1] Hoch entwickelte Gasphasenverfahren und Polymerisationstechniken in flüssigem Propylen sind biotechnologischen Ansätzen bei der Herstellung von Kunststoffen für Gebrauchsgegenstände zurzeit jedoch überlegen.

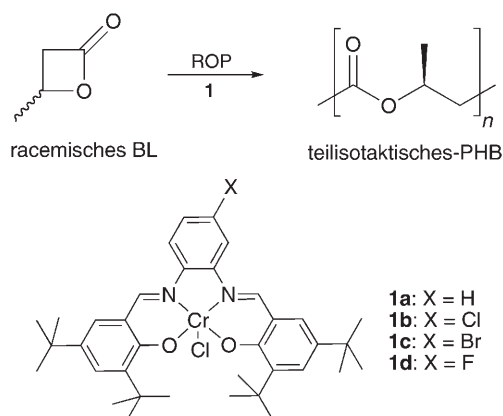
In Zeiten knapper werdender Rohstoffe erlebt die Suche nach effizienten chemischen Syntheseverfahren für den natürlichen Polyester Poly(hydroxybutyrat) eine Renaissance. Es gibt im Wesentlichen zwei Methoden basierend auf den billigen technischen Monomeren Propylenoxid (PO) und Kohlenmonoxid (CO). Neben der kürzlich entdeckten direkten alternierenden Copolymerisation von Epoxiden und CO^[2] erscheint auch ein Zweistufenverfahren vielversprechend, das die Carbonylierung von PO zu β -Butyrolacton (BL)^[3] mit einer nachfolgenden Ringöffnungspolymerisation (ROP) kombiniert.

Bei der ROP von racemischem BL erzeugen Aluminokatalysatoren (AlR₃/H₂O) Mischungen aus Polymeren unterschiedlicher Taktizität, die durch Fraktionierung getrennt werden können. In der Literatur wird über mittlere bis hohe Molekulargewichte und hohe Polydispersitäten berichtet, es werden jedoch Reaktionszeiten von mehreren Tagen benötigt.^[4] Höhere Stereoregularitäten lassen sich, bei gleichbleibender Reaktionszeit, durch chirale Aluminium(III)-

Salene oder -Porphyrine erreichen.^[5] Zinkalkoxide (z.B. ZnEt₂/H₂O) liefern wesentlich aktivere Katalysatoren, die jedoch nur amorphes Polymer erzeugen.^[6] Der Einsatz von chiralen Liganden führt zu isotaktischem Polymer, das aber wiederum mit reduzierter Aktivität gebildet wird. Syndiotaktisches PHB mit unterschiedlichen Molekulargewichten resultiert bei der Verwendung von Zinn(II,IV)-Katalysatoren.^[7] Kürzlich erhielt die Gruppe um Carpentier in einer eleganten Arbeit durch Yttrium(III)-katalysierte ROP ein syndiotaktisches Polymer mit interessanten Eigenschaften.^[8]

Perfekt isotaktisches PHB (etwa bakterielles (*R*)-PHB) ist brüchig und zersetzt sich schon knapp oberhalb des Schmelzpunkts.^[1] Ein chemisch maßgeschneidertes PHB sollte Isotaktizitäten zwischen 60 und 80 %^[9] und ein Molekulargewicht über 2×10^5 g mol⁻¹ (besser 5×10^5 g mol⁻¹) aufweisen.^[10]

Hier berichten wir über Chrom(III)-Salophen-Komplexe^[11] für die stereoselektive ROP von racemischem β -Butyrolacton (Schema 1). Überraschenderweise verbinden diese achiralen Strukturen zum ersten Mal die wichtigen Merkmale einer hohen Aktivität und eines ausreichenden bis sehr guten Molekulargewichts mit der Kontrolle über die Polymermikrostruktur, die die gewünschten teilisotaktischen PHBs ausweist. Alle drei Aspekte lassen sich zudem durch Katalysatordesign steuern (in **1b–d**), sodass sich ein Weg zur technischen Realisierung einer neuen Familie hochmolekularer



Schema 1. Chrom(III)-Salophen-Komplexe.^[14] **2a** und **2b** tragen (1*S*,2*S*)-Cyclohexyl- bzw. (1*S*,2*S*)-Diphenylethyl-Brücken anstelle der Phenylbrücke.

[*] Dr. F. Molnar, Dr. V. Bernhart, Dr. P. Preishuber-Pflügl
BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
E-Mail: peter.preishuber-pfluegl@basf.com

Prof. Dr. B. Rieger
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, TU München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13562
E-Mail: Rieger@mytum.de

Dipl.-Chem. M. Zintl, Dr. T. Urban
Universität Ulm, Institut für Materialien und Katalyse

[**] Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Fördernummer 03C0356) für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

PHB-Materialien eröffnet, deren Eigenschaften von elastisch bis hin zu plastisch einstellbar sind.^[9]

Der Katalysator **1a** ermöglicht eine vollständige Umsetzung des Monomers in weniger als 20 h. Das produzierte Polymer ist ein halbkristallines Pulver mit einem Molekulargewicht von 190 000 g mol⁻¹ (Tabelle 1). Die Stereoregularität wurde anhand der Diadensignale (quartäre C-Atome bei $\delta =$

Tabelle 1: ROP von racemischem BL.^[a]

Kat.	t [h]	Umsatz [%] ^[b]	Isotaktizität [%]	T _m [°C]	M _w [kg mol ⁻¹]/PDI ^[c]
1a	5	36	64	121, 149	190/8.5
1b	5	81	63	120, 143	780/9.6
1d	5	79	66	116, 142	250/5.2
2a,b ^[d]	5	2–3	ataktisch	–	–
2a,b ^[d]	20	16, 19	ataktisch	–	> 10

[a] Polymerisationen wurden in reinem Monomer bei 100 °C mit einem Katalysator/BL-Verhältnis von 1:1000 ausgeführt. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Die hohen Polydispersitäten (PDI) erklären sich unter anderem aus der hohen Viskosität.^[6] [d] **2a**: [(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)cyclohexan-1,2-diamino]chrom(III)-chlorid; **2b**: [(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)diphenylethylen-1,2-diamino]chrom(III)-chlorid.

169 ppm) im ¹³C-NMR-Experiment bestimmt,^[15] was die Bildung von isotaktischem PHB mit 60 < *m* < 70 % anzeigt (Abbildung 1). Durch die geringere Isotaktizität sind die Schmelztemperaturen dieser Polymere niedriger als für bakterielles PHB, sodass die Verarbeitung in der Schmelze ohne Zersetzung möglich wird.

Erste Hinweise auf einen dinuklearen Reaktionsmechanismus und folglich auf den Ursprung der Enantioselektivität ergaben sich aus DFT-Untersuchungen. Diese zeigen, dass ein nucleophiler Angriff von Chlorid auf koordiniertes Monomer zum Chromcarboxylat **A** führt. Die Komponente **A** ist zudem fähig, weiteres koordiniertes BL zu öffnen, wohingegen die Polymerisation von freiem Lacton durch eine hohe Aktivierungsbarriere (ca. 70 kJ mol⁻¹) erschwert ist.

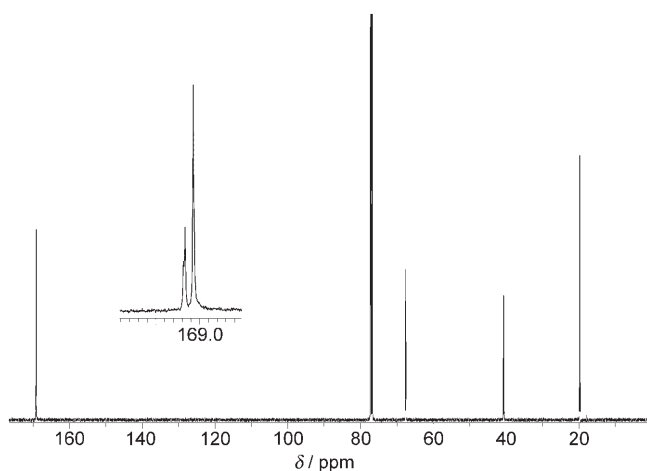


Abbildung 1. ¹³C-NMR-Spektroskopie: Bildung von isotaktischem Polymer.

Die beobachtete Isospezifität der ROP kann nicht mit einer einfachen enantiofacialen Diskriminierung von BL an einem einzelnen achiralen Chrom(III)-Salophen-Zentrum erklärt werden. DFT-Rechnungen unterstützen statt dessen das Vorliegen von zweikernigen Strukturen, die einen engen chiralen Käfig bilden, indem sie das stereogene Zentrum der zuletzt eingefügten Monomereinheit innerhalb der Sandwichstruktur einschließen (siehe Abbildung 2 und die

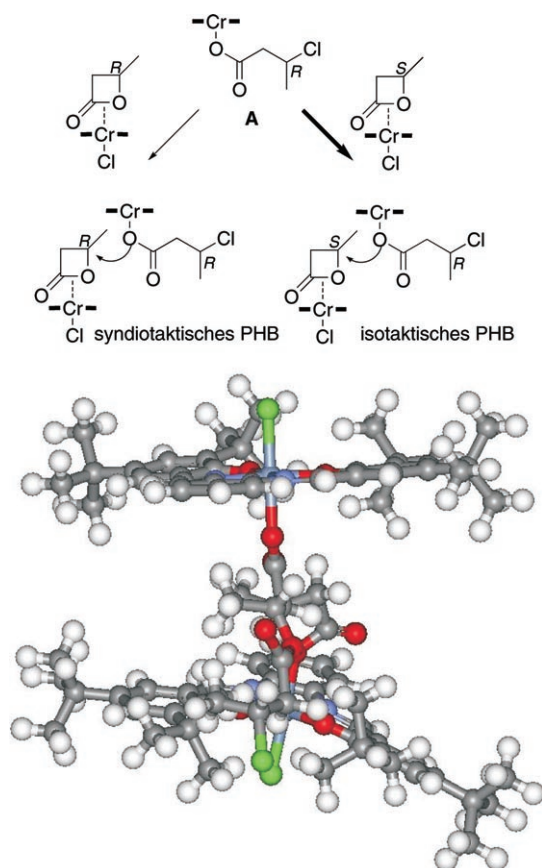


Abbildung 2. DFT-Rechnungen: PHB-Bildung in einer Sandwichstruktur aus zwei Chrom(III)-Salophen-Einheiten. Die Ringöffnung von BL durch Carboxylatspezies hat eine Inversion der Konfiguration zur Folge.

Hintergrundinformationen).^[17] Die Wechselwirkung zwischen den Phenylbrücken und den *tert*-Butyl-Gruppen mit der wachsenden Kette führt dazu, dass eines der BL-Enantiomere bevorzugt entsteht. Zusätzlich zeigen die Rechnungen, dass die vorgeschlagene Sandwichstruktur nicht starr genug ist, um vollständig isotaktisches Polymer zu erzeugen.

Diese Ergebnisse ermutigten uns, die ROP mit unterschiedlich substituierten Chrom(III)-Salophen-Komplexen näher zu untersuchen, um herauszufinden, ob eine gezielte Manipulation der PHB-Mikrostruktur durch Katalysatordesign möglich ist. Der Austausch der Phenyl- (**1a**) gegen chirale (1*S*,2*S*)-Cyclohexyl- (**2a**) oder (1*S*,2*S*)-Diphenylethyl-Brücken (**2b**), die oft für Aluminium(III)-ROP-Katalysatoren verwendet werden,^[13] ergab selbst nach eintägigen Reaktionen nur Spuren von Polymer. Die Einführung von Ha-

logentomen in die ursprüngliche Phenylbrücke (Schema 1, **1b–d**) resultierte jedoch in signifikanten Verbesserungen. Katalysator **1d** mit einer 4-Fluorphenylgruppe erwies sich doppelt so aktiv als **1a**, sodass ein Molekulargewicht über $250\,000\text{ g mol}^{-1}$ erreicht wurde. Die Brom- (**1c**) und Chlor-derivate (**1b**) zeigen die gleiche hohe Aktivität, ergeben aber noch höhere Molekulargewichte bis $780\,000\text{ g mol}^{-1}$, wobei die Taktizitäten nahezu konstant bleiben (Tabelle 1).

Wir haben im Augenblick keine Erklärung für diese großen Substituenteneffekte, DFT-Rechnungen deuten jedoch auf eine Kombination von sterischen und elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Salophen-Einheiten und der wachsenden Polymerkette hin.

Die hier verwendeten Chrom(III)-Komplexe haben sich in vielerlei Hinsicht als vorteilhaft erwiesen. Zum einen verbinden die achiralen Strukturen die wichtigen Merkmale einer hohen Aktivität und eines guten Molekulargewichts der Produkte mit der Kontrolle der Polymereinkonstrukt der gewünschten teilsotaktischen PHBs. Zum anderen ermöglicht das Salophengerüst die Einstellung weiterer Materialeigenschaften (z.B. der Elastizität) durch Katalysatordesign. Um diese Eigenschaften präzise steuern zu können, muss aber die Molekulargewichtsverteilung deutlich enger werden. Zudem ist für eine industrielle Umsetzung die Katalysatoraktivität weiter zu erhöhen. Erste Ansätze hierfür sind bereits in Arbeit.

Eingegangen am 22. August 2007,
veränderte Fassung am 27. November 2007
Online veröffentlicht am 3. April 2008

Stichwörter: β -Butyrolacton · Chrom · Homogene Katalyse · Polymerisationen · Taktizität

- [1] a) Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH-Publishers, New York, **1990**; b) G. A. M. van der Walle, G. J. M. de Koning, R. A. Weusthuis, G. Eggink in *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol. 71 (Hrsg.: T. Scheper), Springer, Berlin, **2001**, S. 263–291.
- [2] a) M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. A. Luinstra, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5646–5647; b) M. Allmendinger, F. Molnar, M. Zintl, G. A. Luinstra, P. Preishuber-Pflügl, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5327–5332; c) J. Furukawa, Y. Iseda, H. Fujii, *Macromol. Chem.* **1965**, *89*, 263.
- [3] a) F. Molnar, G. A. Luinstra, M. Allmendinger, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1273–1280; b) Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174–1175; c) J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5424.
- [4] a) B. Wu, R. W. Lenz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3473–3477; b) C. Jaimes, M. Arcana, A. Brethon, A. Mathieu, F. Schue, J. M. Desimone, *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 175–185.
- [5] T. Takeichi, Y. Hieda, Y. Takayama, *Polym. J.* **1988**, *20*, 159.
- [6] a) L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239–15248; b) A. Le Borgne, N. Spassky, *Polymer* **1989**, *30*, 2312.
- [7] a) H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5693–5697; b) J. E. Kemnitzer, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6143–6150; c) Y. Hori, M. Suzuki, A. Yamaguchi, T. Nishishita, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5533–5534.
- [8] A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Ilinca, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2848–2850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2782–2784.
- [9] H. Abe, I. Matsubara, Y. Doi, Y. Hori, A. Yamaguchi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6018–6025.
- [10] a) M. M. Satkowski, D. H. Melik, J.-P. Autran, P. R. Green, I. Noda, L. A. Schechtman in *Biopolymers*, Vol. 3b (Hrsg.: Y. Doi, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 231; b) G. Q. Chen, G. Zhang, S. J. Park, S. Y. Lee, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *57*, 50.
- [11] Über Chromverbindungen, besonders über Chrom(III)-Salophene, in Verbindung mit der Bildung von Polyester durch ROP liegen unserer Kenntnis nach keine Publikationen vor. Andere Metall-Salen-Komplexe waren nicht gleichermaßen aktiv in der PHB-Synthese (siehe Lit. [12,13]). Ähnliche System sind bekannt für die Herstellung von Polycarbonat: G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6298–6314. Cobalt-Salophene ermöglichen die isospezifische Homopolymerisation von Epoxiden: K. L. Peretti, H. Ajiro, C. T. Cohen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11566–11567.
- [12] ROP von cyclischen Estern: a) C. Chen, C. Huang, B. Huang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7968–7973; b) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sötl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432–3439; c) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316–1326; d) M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W. J. Simonsick, Jr., *Macromolecules* **2001**, *34*, 8851–8857.
- [13] ROP von BL: a) N. Nomura, T. Aoyama, R. Ishii, T. Kondo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5363–5366; b) M. Isoda, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1997**, *30*, 57–62; c) V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 285–291; d) T. Takeichi, Y. Hieda, Y. Takayama, *Polym. J.* **1988**, *20*, 159–162.
- [14] Die sechste Koordinationsstelle am Chrom(III)-Zentrum ist durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt. Der Austausch von Chlorid gegen Acetat ergibt keine wesentliche Veränderung der Polymerisationsergebnisse.
- [15] a) M. Iida, S. Hayase, T. Araki, *Macromolecules* **1978**, *11*, 490–493; b) M. Iida, T. Araki, K. Teranishi, H. Tani, *Macromolecules* **1977**, *10*, 275–284.
- [16] Erste Polymerisationen in Chlorbenzol ergaben Polymere mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung. Aktivität und Molmasse nehmen infolge von Verdünnungseffekten leicht ab, bleiben aber hoch (3 mL Chlorbenzol, 60% Umsatz, $M_w = 340\text{ kg mol}^{-1}$, PDI 4.7). Die Polydispersität kann zusätzlich dadurch erhöht sein, dass extrahierbare ataktische Polymere mit niedrigem Molekulargewicht in einer Nebenreaktion gebildet werden ($M_w \approx 25\text{ kg mol}^{-1}$, ROP durch H_2O).
- [17] Über ein ähnliches Verhalten von chiralen zweikernigen Chrom(III)-Salen-Komplexen wurde bei der hoch enantioselektiven Ringöffnung von Epoxiden durch unterschiedliche Nucleophile berichtet: a) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421; b) J. K. Myers, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8959.