

Synthese alternierender Copolymere mithilfe eines Kettenenden-gesteuerten Mechanismus

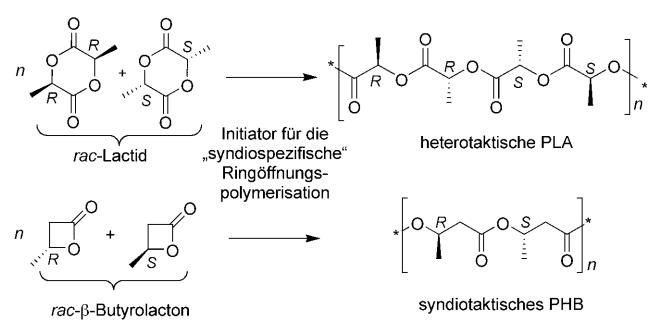
Jean-François Carpentier*

Einzentrenkatalysatoren · Polyester · Ringöffnungs-polymerisation · Stereoselektivität · Yttrium

Lineare aliphatische Polyester wie Poly(L-milchsäure) (PLLA), Poly(glycolsäure) (PGA) und Poly(hydroxy-alkanoate) (PHAs) haben sich in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu einer Gruppe von Materialien mit enormem Potenzial entwickelt.^[1] Diese Polyester stehen bei der Erforschung biologisch abbaubarer und bioverträglicher Polymere an vorderster Stelle, da sie selbst und die aus ihrer (biotischen oder abiotischen) Hydrolyse hervorgehenden Produkte nicht toxisch sind. Derartige Charakteristika hinsichtlich Resorbierbarkeit und Bioassimilierbarkeit führten zur Anwendung einiger dieser Materialien – speziell von PLLA, PGA und verwandten Poly(milchsäure-co-glycolsäure)-Copolymeren – im pharmazeutischen und medizinischen Bereich.^[1,2] PLLA wird zudem als thermoplastischer Massenartikel für die Verpackungsindustrie durch die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von L-Lactid (L-LA, dem cyclischen Dimer der Milchsäure) hergestellt, einem zu 100 % aus natürlichen Quellen stammenden Monomer, das durch Fermentation von Stärke erhalten wird, die aus Quellen wie Zuckerrüben oder Mais zugänglich ist. Angesichts der allgegenwärtigen ökonomischen und gesellschaftlichen Probleme, die mit dem Verbrauch fossiler Rohstoffe und der erheblichen Anreicherung herkömmlicher Polyolefinkunststoffe (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) in der Umwelt verbunden sind, ist die Tatsache, dass es sich um erneuerbare Rohstoffe handelt und die Polyester bioabbaubar sind, ein weiterer wichtiger Grund für den gegenwärtigen Boom einiger dieser Materialien, insbesondere PLLA.^[3c] Obwohl PLLA aus diesen Gründen das typische Musterbeispiel für ein Polymer der Zukunft ist und es ausgewogene (physikalische, mechanische, rheologische und chemische) Eigenschaften hat, welche die Anforderungen einer großen Vielfalt an Anwendungen erfüllen, ist es doch offensichtlich, dass dieses Material allein niemals das enorme Spektrum der herkömmlichen Polyolefine mit ihren vielfältigen Eigenschaften ersetzen wird.^[3] Es versteht sich von selbst, dass es von überragender Wichtigkeit ist, völlig neue Materialien mit originären und kontrollierten makromolekularen Architekturen zu entwickeln, um eine beliebige

Beeinflussung der oben genannten Eigenschaften zu ermöglichen.

Die ROP von Lactonen und verwandten Monomeren, bei denen der Abbau von Ringspannung die Triebkraft für die Polymerisation ist, ist wohl die effizienteste Methode, um aliphatische Polyestermaterialien herzustellen.^[4] Dieses Kettenwachstum verläuft hinsichtlich Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) mit einer erheblich besseren Kontrolle als Stufenwachstumsprozesse, d. h. die Polykondensation von Disäure/Diol-Comonomeren oder Hydroxsäure-Monomeren. Im Laufe des vergangenen Jahrzehnts wurden auf dem Gebiet der ROP von Lacton-Monomeren bedeutende Fortschritte erzielt, besonders dank hocheffizienter metallbasierter Katalysatoren, die eine maßgeschneiderte Polymertopologie ermöglichen.^[4] Besonders auffällig ist der hohe Grad der Stereoselektivität bei der ROP von Monomeren, die stereogene Zentren enthalten. So liefert die ROP von racemischem Lactid (rac-LA) bestehend aus gleichen Mengen L-LA und D-LA mit einem achiralen [(Salen)Al(OR)]-Katalysator^[4b,5] ein isotaktisches Stereoblockpolymer [PLLA-*b*-PDLA]_n mit hoher Stereoregularität ($P_m = 0.91$; P_m ist die Wahrscheinlichkeit für meso-Verknüpfungen). Heterotaktische PLA wiederum, in der die Enantiomere L-LA und D-LA entlang der Makromoleküle abwechselnd verkettet sind, wurde mit hoher Stereoregularität ($P_r = 0.90\text{--}0.96$; P_r ist die Wahrscheinlichkeit für rac-Verknüpfungen) und umfassender Kontrolle der Polymerisationsparameter bei der ROP von rac-LA erhalten, z. B. mit Amido- oder Alkoxid-Initiatoren/Katalysatoren, die auf β -Diiminat-Zn,^[6] Tris(pyrazolyl)borat-Ca,^[7] und Aminoalkoxybis(phenolat)-Y-Plattformen beruhen (Schema 1).^[8] Die Yttrium-Initiatoren



Schema 1. Syndiospezifische Ringöffnungspolymerisation von racemischen Lactonen.

[*] Prof. Dr. J.-F. Carpentier
Catalyse et organometallique, Sciences Chimiques de Rennes
UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1
35042 Rennes (Frankreich)
Fax: (+33) 2-2323-6939
E-Mail: jean-francois.carpentier@univ-rennes1.fr

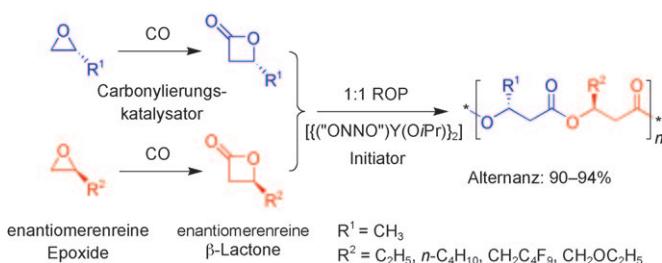
Katalysatoren erwiesen sich als besonders nützlich zur syndiospezifischen ROP von racemischem β -Butyrolacton (*rac*-BBL): Sie lieferten Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) – die häufigste PHA – erstmals mit hohem Molekulargewicht, geringer Polydispersität ($M_w/M_n = 1.05\text{--}1.15$) und einem sehr hohen Grad der Syndiotaktizität (P_r bis 0.95; Schema 1).^[9] Die bei diesen Polymerisationen ausgeübte syndiospezifische Stereokontrolle, die zu hochheterotaktischer PLA und syndiotaktischem PHB führt, erklärt sich mit einem Kettenenden-gesteuerten Mechanismus (CEM), in dem das stereogene Zentrum des zuletzt inserierten Monomers in der wachsenden Polymerkette den Katalysator dazu beeinflusst, ein Monomer der entgegengesetzten Konfiguration zu verketten.

Auf der Grundlage dieses Prinzips entwickelten Thomas, Coates et al. vor kurzem einen eleganten Weg zu neuen PHAs mit vorgegebener Monomerabfolge.^[10] Dabei verwendeten sie einen syndiospezifischen Einzentrenkatalysator zur ROP einer Mischung von enantiomerenreinen, aber unterschiedlichen Monomeren (Schema 2), anstelle, wie oben beschrie-

Befunde stimmten mit den Ergebnissen kinetischer Messungen überein, nach denen die beiden Monomere während der Copolymerisation gleich schnell verbraucht wurden; die ermittelte Geschwindigkeit unterschied sich von der Geschwindigkeit der Homopolymerisation der beiden enantiomerenreinen Monomere. Als Hinweis auf die zu erwartenden ausgesprochen unterschiedlichen Eigenschaften dieser neuen Poly(3-hydroxybutyrat-*alt*-3-hydroxyalkanoat)-Copolymere ergaben Differentialrasterkalorimetrie-Messungen Schmelztemperaturen, die sich über einen großen Bereich erstreckten ($T_m = 47\text{--}210^\circ\text{C}$).

Diese Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung, da sie eine neue praktikable Methode der Sequenzkontrolle in der Ringöffnungspolymerisation begründen, die die etablierte CEM auf andere Weise nutzt. Zudem eröffnete diese Untersuchung den Zugang zu einer Reihe bislang unbekannter alternierender Copolymeren, deren Eigenschaften noch zu untersuchen sind. Bemerkenswert ist, dass diese Materialien auf formal unterschiedlichen, aber inhärent ähnlichen Monomeren basieren (und zwar auf 4-substituierten β -Propiolactonen), ganz im Gegensatz zu anderen Klassen von alternierenden Copolymeren, die auf elektronisch stark differenzierten Monomerkombinationen beruhen (z.B. CO, CO₂ gegenüber Epoxiden, Aziridinen und Alkenen).

Obwohl die aktuellen Ergebnisse von Thomas, Coates et al. hochinteressant sind, stellen sie nur den ersten Schritt in einer Reihe möglicher Untersuchungen dar. Eine zentrale noch zu beantwortende Frage betrifft die Allgemeingültigkeit und den Anwendungsbereich dieser Synthesestrategie. Mit Blick auf β -Lactone wird es von Bedeutung sein, die kinetischen Anforderungen der Copolymerisation zu untersuchen, d. h. zu klären, wie unterschiedlich die Reaktivität der beiden verschiedenen, konfigurativ entgegengesetzten Monomere sein kann, wenn ein hohes Maß an Alternanz aufrechterhalten werden soll. Eine weitere Herausforderung ist die Herstellung hochalternierender Copolymeren ausgehend von inhärent unterschiedlichen enantiomerenreinen Monomerklassen, zum Beispiel Lactiden und β -Lactonen.



Schema 2. Synthese von alternierenden Poly(β-hydroxyalkanoaten).

ben, der racemischen Mischung eines einzigen Monomers (Schema 1). Sie setzten eine Reihe enantiomerenreiner, unterschiedlich 4-substituierter β -Propiolactone ein, die über eine Cobalt-katalysierte Carbonylierung der entsprechenden optisch aktiven Epoxide rasch synthetisiert werden können (Schema 2).^[11] Die alternierende Copolymerisation zweier solcher enantiomerenreiner β -Lactone von entgegengesetzter absoluter Konfiguration wurde in Gegenwart eines Yttriumkomplexes durchgeführt, der strukturell mit Komplexen verwandt ist, die bereits zur syndiospezifischen ROP von *rac*-BBL^[8] genutzt wurden und einen Salan-artigen Diaminobis(phenolat)-Liganden enthalten. Diese Polymerisationen waren nicht nur durch eine hohe Aktivität und eine gute Kontrolle von Molekulargewicht und Polydispersität charakterisiert (besonders beim Yttrium-Isopropoxid-Initiator: $M_w/M_n = 1.1\text{--}1.2$), sondern verliefen zudem in hohem Maße alternierend. ¹³C-NMR-spektroskopische Mikrostrukturanalysen der mit dem syndiospezifischen Yttrium-Initiator erhaltenen PHAs (sowie zum Vergleich von statistischen Copolymeren, erhalten mit einem nichtstereoselektiven β -Diiminat-Zink-Initiator)^[12] waren in Einklang mit einem Grad der Alternanz zwischen den beiden Monomereinheiten von 90–94 %. Dies bedeutet, dass das Maß der Sequenzkontrolle derjenigen gleicht, die bei der syndiospezifischen ROP von *rac*- β -Valerolacton ($R^1=R^2=\text{Et}$) mit diesem Katalysator unter denselben Bedingungen zu beobachten war. Diese

Eingegangen am 11. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 4. März 2010

- [1] a) R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841–1846; b) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 1–40; c) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1096–1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078–1085.
- [2] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181–3198.
- [3] Dies gilt trotz der Tatsache, dass mittels der Polymerverarbeitung eine eindrucksvolle Bandbreite an Eigenschaften erzielt werden kann und sich außerdem die Materialeigenschaften durch das Einführen von Comonomeren beeinflussen lassen.
- [4] a) M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87–133; b) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176; c) C. K. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573–1580.
- [5] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938–5939.

- [6] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [7] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717–6725.
- [8] a) C.-X. Cai, A. Amgoune, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier, *Chem. Commun.* **2004**, 330–331; b) A. Amgoune, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 169–179.
- [9] a) 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; b) N. Ajellal, M. Bouyahyi, A. Amgoune, C. M. Thomas, A. Bondon, I. Pillin, Y. Grohens, J.-F. Carpentier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 987–993.
- [10] J. W. Kramer, D. S. Treiter, E. W. Dunn, P. M. Castro, T. Roisnel, C. M. Thomas, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16042–16044.
- [11] Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174–1175.
- [12] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239–15248.

Wiley-VCH BOOK SHOP



G. Schwedt
**Chemische Experimente
in Schlössern, Klöstern
und Museen**

Aus Hexenküche und Zauberlabor
Zweite, vollständig überarbeitete Auflage

Was haben Zauber und Alchemisten so auf Lager? Welche Tinten und Farben zieren mittelalterliche Bücher? Was man über Arzneimittel und rund ums Salz wissen sollte. Tauchen Sie mit Georg Schwedt in die Welt der Experimente und deutschen Kultursäten ein!

approx. 281 pp, pr, € 29.90
ISBN: 978-3-527-32718-8

G. Schwedt
**Noch mehr Experimente
mit Supermarktprodukten**

Das Periodensystem als Wegweiser

Kann man mit Supermarktprodukten Chemieversuche machen? Ist die Chemie so allgegenwärtig und selbstverständliche? Kann man anhand dieser spannenden „Alltagschemie“ wertvolles lernen? Dreimal eindeutig ja! Für alle, die Spaß am Experimentieren haben, ist dieses Buch ein Knüller!

252 pp, pr, € 29.90
ISBN: 978-3-527-32476-7



Prices are subject to change without notice.

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

BS_0908_C_A_C_1-24.qxd

 **WILEY-VCH**