

Herstellung von CO₂-Dien-Copolymeren: eine Weiterentwicklung Kohlendioxid-basierter Materialien**

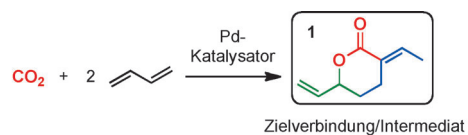
Giulia Fiorani und Arjan W. Kleij*

Diene · Kohlendioxid · Palladium · Radikalische Polymerisationen · Telomerisierungen

Ungeachtet seiner physikalischen und chemischen Inertheit ist Kohlendioxid (CO₂) ein interessantes Kohlenstoffsynthon, da es reichlich vorhanden, leicht zugänglich und billig ist.^[1] Die Inertheit von CO₂ stellt angesichts des Energieaufwands, der für seine Transformation und/oder Funktionalisierung erforderlich ist, eine enorme Herausforderung dar. Ein gelungenes Beispiel für die Wiederverwendung von CO₂ ist die Entwicklung atomökonomischer katalytischer Verfahren, die auf energiereichen Reaktanten (beispielsweise Epoxiden und Oxetanen) basieren und zu neuen funktionalen Molekülen wie organischen Carbonaten,^[2] Polycarbonaten und Polyether-Polycarbonat-basierten Polymeren führen.^[3] Im Lauf der letzten Jahre wurden verschiedene effiziente Katalysatoren für CO₂-Epoxid-Kupplungen entwickelt^[2-4] und zur stereokontrollierten Herstellung von funktionalen cyclischen Carbonaten^[5] wie auch von stereoregulären funktionalen Polymeren eingesetzt.^[6] Zurzeit werden darüber hinaus einige dieser aussichtsreichen Katalysesysteme in industriellen Verfahren eingesetzt, welche die CO₂-Fixierung mithilfe von Ethylen- und Propylenoxid als Reaktionspartner nutzen.^[6c] Diese Verfahren liefern Poly(ethylencarbonat), Poly(propylencarbonat) und Polyethercarbonat-Polyol-Mischungen mit einer bedarfsgerecht engen Molekulargewichtsverteilung zur möglichen Verwendung in der Polyurethansynthese.^[7] Die Anwendbarkeit solcher Polymerisationen ist noch auf die Synthese von Polycarbonaten und Polyethercarbonaten beschränkt und wurde bisher noch nicht auf die Herstellung von Polyestern durch die direkte Copolymerisation von CO₂ mit Ethylen oder Dienen ausgedehnt. Diese Copolymerisation ist insofern besonders attraktiv, als sie den erneuerbaren Roh-

stoff CO₂ mit preiswerten, aus Erdöl gewonnenen Alkenen verbindet und auf diese Weise eine Entwicklung in Richtung nachhaltigerer Materialien ermöglicht. Zu den Haupthindernissen, die eine erfolgreiche Copolymerisation dieser Monomere erschweren, gehören 1) eine hohe Energiebarriere, die mit der alternierenden Copolymerisation zwischen Ethylen/Polyen und CO₂ einhergeht und die eine Ethyleninsertion im Überschuss erfordert, um die endergonische CO₂-Insertion zu gewährleisten, sowie 2) eine kinetische Barriere, die auf die hohe Aktivierungsenergie der CO₂-Insertion in die wachsende Polymerkette im Vergleich zum Polyethylen- oder Polypropylenkettenwachstum zurückzuführen ist.^[8]

Nozaki und Mitarbeiter haben jetzt über ein reproduzierbares und in hohem Maße anpassbares Verfahren zur Herstellung von CO₂-Dien-Copolymeren berichtet.^[8b,c] Ihr Erfolg beruhte auf der innovativen Anwendung einer alternativen Polymerisationsstrategie, welche die thermodynamischen und kinetischen Barrieren umgeht, die mit einer direkten CO₂-Butadien-Copolymerisation verbunden sind. Insbesondere verwendeten die Autoren ein als metastabil bekanntes δ -Lacton, das 3-Ethyliden-6-vinyltetrahydro-2H-pyran-2-on (**1**),^[9] welches leicht durch Telomerisierung von CO₂ und Butadien in Gegenwart eines Palladium-Phosphanliganden-Katalysatorsystems erhältlich ist (Schema 1). Das Lacton **1** wurde in den vergangenen 30 Jahren als vielversprechendes funktionales organisches Intermediat und vielseitiger Synthesebaustein durch die Arbeitsgruppen von Behr und anderen ausführlich untersucht. Die optimierte Herstellung von **1**, sowohl im Labor- als auch im Pilotanlagenmaßstab, welche die Bildung ungewünschter Telomerisierungsnebenprodukte minimiert, ist daher als ein Meilenstein auf diesem Gebiet anzusehen.^[10]

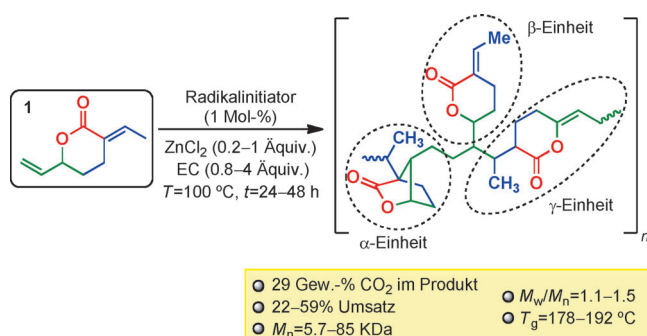


- 29 Gew.-% CO₂ im Produkt
- 45% Umsatz
- 95% Selektivität
- Pilotanlage (30-g-Maßstab)

Schema 1. Synthese des δ -Lactons **1**. Die Allylgruppe ist blau, die Vinylgruppe grün hervorgehoben.

[*] Dr. G. Fiorani, Prof. Dr. A. W. Kleij
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)
E-Mail: akleij@iciq.es
Homepage: <http://www.iciq.es>
Prof. Dr. A. W. Kleij
Catalan Institute of Advanced Studies (ICREA)
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

[**] G.F. dankt für finanzielle Unterstützung von Seiten der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des FP7-PEOPLE-2013-IEF-Projekts RENOVACARB (622587). Unser Dank gilt zudem ICIQ, ICREA und dem spanischen MINECO (CTQ2011-27385) für finanzielle Unterstützung.



Schema 2. Synthese und Daten von Poly-1 und Poly-1'.

Nozaki und Mitarbeiter fanden heraus, dass das δ -Lacton **1** leicht eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation unter aeroben Bedingungen in Gegenwart eines geeigneten thermisch aktivierten Radikalinitiators [1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), V-40] eingeht. Der beobachtete mäßige Umsatz (17 %) ergab das Polymer Poly-1, welches ausschließlich α -Untereinheiten enthält, die aus einem Angriff des Radikalkettenendes auf die Allylestereinheit von **1** hervorgehen (Schema 2). Poly-1 zeichnet sich durch ein mittleres M_n (5.7 kDa) und eine enge Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n \approx 1.3$) aus. Lewis-saure Additive wie $ZnCl_2$ und zum Beispiel Ethylencarbonat (EC) als zusätzliches Solvens beschleunigten die Reaktion und steigerten Gesamtausbeute (48 %) und M_n -Werte (62–85 kDa) beträchtlich, während ein gutes M_w/M_n -Verhältnis erhalten blieb. Allerdings wurde auch die Morphologie des resultierenden Polymers (Poly-1') erheblich beeinflusst: Poly-1' umfasst verschiedene isomere Untereinheiten (α , β und γ in Schema 2), deren Vorhandensein auf eine Lewis-Säure-Stabilisierung des Radikals in der α -Position zur Ester-carbonylgruppe oder auf eine Wasserstoffabstraktion von der Vinylgruppe von **1** zurückzuführen ist. Sowohl Poly-1 als auch Poly-1' zeigen eine relativ hohe CO₂-Inkorporation (29 Gew.-%) und hohe Glasübergangstemperaturen ($T_g = 178-192\text{ °C}$), sodass diese neuartigen Polymere wahrscheinlich geeignete Materialien für technische Kunststoffe sind.

Um den Synthesepfad zu vereinfachen, wurde Poly-1' ebenfalls im Eintopfverfahren ausgehend von Butadien und CO₂ hergestellt. Der Anwendungsbereich dieser Eintopfpolymerisationen wurde auf die Inkorporation komplexerer Dienstrukturen (d.h. 1,3-Pentadien und Isopren) in die Polymerkette ausgedehnt. Die gemischte Telomerisierung von Butadien, CO₂ und C₅-Dienen war geprägt von einer niedrigeren Reaktivität, was mit Problemen durch sterische Hinderung erklärt wurde; jedoch konnten CO₂-reiche Terpolymere nach einer Optimierung in guten Ausbeuten (46 und 35 % für Isopren bzw. 1,3-Pentadien) mit relativ hoher CO₂-Inkorporation (20–24 Gew.-%) und mit unterschiedlichen Polymereigenschaften ($M_n = 5.5-16\text{ kDa}$, $M_w/M_n = 2.0-2.5$; $T_g = 33-63\text{ °C}$) gewonnen werden.

Mit dieser einfachen aeroben radikalischen Homopolymerisation des δ -Lactons **1** überwandten Nozaki und Mitarbeiter in eleganter Weise die thermodynamische Barriere, welche eine direkte CO₂-Butadien-Copolymerisation unterbindet, und erweiterten gleichzeitig das Spektrum der hoch-

energetischen Reaktionspartner für CO₂. Allerdings sind weitere Charakterisierungsdaten, etwa zur mechanischen und thermischen Stabilität oder zur biologischen Abbaubarkeit, erforderlich, um die Möglichkeiten und Eigenschaften der entstehenden CO₂-reichen Polymermaterialien vollständig einschätzen zu können. Ungeachtet der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten und des Einsatzes eines Überschusses an Lewis-saurem Kokatalysator stellt die Möglichkeit zur Gewinnung von CO₂-Dien-Copolymeren mit hohem CO₂-Gehalt (20–29 Gew.-%) einen wichtigen Schritt in Richtung der Herstellung nachhaltigerer Kunststoffe dar und könnte eine Nutzung von CO₂ als chemischer Grundstoff in großtechnischen Mengen ermöglichen. Ausführliche Optimierungsstudien zur Erzeugung von Intermediaten des Typs **1** wären zudem ein hervorragender Ausgangspunkt für eine weitere Maßstabsvergrößerung und könnten neue Forschungsmöglichkeiten eröffnen. Die Verwendung neuer (biologisch) erneuerbarer Monomere, einhergehend mit der Entwicklung von Eintopfpolymerisationsstrategien, die auf eine Familie niedermolekularer Diene anwendbar sind, könnte die Herstellung von CO₂-basierten Copolymeren mit neuartigen innovativen Strukturen ermöglichen und ihre Anwendungsmöglichkeiten in den Polymerwissenschaften verbessern.

Eingegangen am 3. April 2014

Online veröffentlicht am 18. Juni 2014

- [1] a) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387; b) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240; c) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537.
- [2] a) M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1514–1539; b) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2264–2275; c) T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4489–4491.
- [3] a) M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141–163; b) P. P. Pescarmona, M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2169–2187; c) D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665–2671; d) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410; e) G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784–6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618–6639; f) X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1721–1735.
- [4] a) G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, T.-Q. Xu, D. J. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15191–15199; b) M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 949–951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 931–934; c) K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5501–5510; d) S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367–14369; e) C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10869–10878; f) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1228–1231.
- [5] a) W.-M. Ren, G.-P. Wu, F. Lin, J.-Y. Jiang, C. Liu, Y. Luo, X.-B. Lu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2094–2102; b) C. J. Whiteoak, E. Martin,

- E. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2233–2239.
- [6] a) Y. Liu, M. Wang, W.-M. Ren, K.-K. He, Y.-C. Xu, J. Liu, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2014**, 47, 1269–1276; b) K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4970–4973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4868–4871. Bayer und Novomer haben derartige Verfahren kommerziell verwertet; c) *Chem. Eng. News* **2013**, 91(8), 15.
- [7] a) J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Bohm, M. A. Subhani, T. E. Muller, W. Leitner, C. Gurtler, *Green Chem.* **2014**, 16, 1865–1870; b) M. R. Kember, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15676–15679.
- [8] a) C. J. Price, B. J. E. Reich, S. A. Miller, *Macromolecules* **2006**, 39, 2751–2756; b) R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 325–331; c) A. P. Dove, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 276–277.
- [9] Bezüglich der ersten Synthese dieses Lactons siehe: A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, L147–L148.
- [10] a) A. Behr, K.-D. Juszak, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 263–268; b) A. Behr, M. Heite, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 58–61; c) A. Behr, P. Bahke, M. Becker, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 1828–1832; d) A. Behr, M. Becker, *Dalton Trans.* **2006**, 4607–4613; e) A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 267, 149–156; f) A. Behr, G. Henze, *Green Chem.* **2011**, 13, 25–39.