

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



ESTUDO DA TERMINAÇÃO DE CADEIA NA POLIMERIZAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS DE 7 MEMBROS

Jean-François Carpentier¹, Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr², Marcelo Priebe Gil^{2*}

¹ - Laboratoire Catalyse et Organoméalliques, CNRS - Université de Rennes 1 - Sciences Chimiques de Rennes

² - Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 90501-970, Brazil. mpriebe@iq.ufrgs.br.

Resumo: Carbonato cíclico de sete membros (7CC), 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona (α -Me7CC) foi sintetizado com bom rendimento (~50%) via ciclização do α -diol correspondente derivado de ácido bio-renovável. Polimerização “imortal” por abertura de anel (iROP) deste monômero foi realizada utilizando alguns catalisadores combinados com um álcool como agente de transferência de cadeia. O ácido de Lewis Al(OTf)₃ ou os complexos organometálicos [(BDI^{Pr})Zn(N(SiMe₃)₂)] ((BDI^{Pr}) = 2-((2,6-diisopropilfenil)amido)-4-((2,6-diisopropilfenil)-imino)-2-penteno] e [(ONOO^{Bu})Y(N(SiHMe₂)₂)(THF)] (ONOO^{Bu} = amino-alcoxi-bis(fenolato)) produziram com sucesso o correspondente poli(α -Me7CC) com bons controle e atividade. Análise microestrutural detalhada do poli(α -Me7CC) usando técnicas de RMN de ¹H e ¹³C e MALDI-TOF-MS revelaram alta regioseletividade – com abertura de anel preferencial na ligação oxigênio-acil mais substituída, isto é, próxima ao substituinte α -Me – do sistema catalítico de zinco seguido pelo ítrio comparado a espécie de alumínio pouco seletiva, na ROP do α -Me7CC.

Palavras-chave: policarbonatos, polimerização por abertura de anel, terminação de cadeia.

Study of the Chain Termination in the Polymerization of Seven-Membered Carbonat Cyclic.

Abstract: Methyl substituted seven-membered ring carbonate (7CC), namely 4-methyl-1,3-dioxepan-2-one (α -Me7CC) have been synthesized in good yield (up to 50%) upon cyclization of the corresponding α -diols issued from green renewable acid. (“Immortal”) Ring-opening polymerization (iROP) of this monomer has been carried out using various catalysts combined with an alcohol acting as a co-initiator and a chain transfer agent. The Lewis acid Al(OTf)₃ or the organometallic complexes [(BDI^{Pr})Zn(N(SiMe₃)₂)] ((BDI^{Pr}) = 2-((2,6-diisopropylphenyl)amido)-4-((2,6-diisopropylphenyl)-imino)-2-pentene] and [(ONOO^{Bu})Y(N(SiHMe₂)₂)(THF)] (ONOO^{Bu} = amino-alkoxy-bis(phenolate)) successfully afforded the corresponding poly(α -Me7CC) with quite good control and activities. Detailed microstructural analysis of the poly(α -Me7CC) using ¹H and ¹³C NMR and MALDI-TOF-MS techniques revealed the higher regioselectivity –with preferential ring-opening at the most hindered oxygen-acyl O–C(O)O bond, *i.e.* close to the α -Me substituent– of the zinc-based system followed by the yttrium as compared to the lack of selectivity of the aluminum one, in the ROP of α -Me7CC.

Keywords: polycarbonates, ring opening polymerization, terminal monomer units. end-group

Introdução

O atual e crescente interesse em polímeros produzidos a partir de recursos renováveis, provém das alternativas que estes proporcionam aos polímeros à base de petróleo produzidos a partir de combustíveis fósseis esgotáveis. A maior parte da atenção tem sido dedicada a polímeros produzidos a partir de diésteres cíclicos ou lactonas, tais como ácido lático ou ϵ -caprolactona. No entanto, a recente conscientização em torno de policarbonatos surgiu por causa da atenção renovada para o desenvolvimento biosustentável em ciência de polímeros. Na verdade, tais monômeros carbonato podem ser derivados da biomassa, como exemplificado pelo carbonato de trimetileno

(TMC), que pode ser preparado a partir de glicerol.[1] Em consonância com essas preocupações, nós investigamos a polimerização por abertura de anel (ROP) de um carbonatos cíclicos de sete membros (derivado da 1,3-dioxepan-2-ona, a seguir designado 7CC), ou seja, 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona ou carbonato de α -metil-tetrametileno (α -Me7CC). Este carbonato substituído pode ser sintetizado a partir do diol correspondente, o qual é derivado do ácido Levulínico. Esse ácido é atualmente produzido industrialmente a partir de desidratação de açúcares por catálise ácida e decomposição de materiais celulósicos, glicose, ou frutose. Apesar de seu custo de produção total necessite ser reduzido para ser competitivo com os produtos petroquímicos, o seu potencial como monômero - e, portanto, como polímeros - é um grande desafio que merece ser investigado.

A Preparação de policarbonatos por policondensação de um diol e um reagente carbonato ou fosgênio apresenta limitações intrínsecas às técnicas de crescimento de cadeia em etapas, especialmente polímeros de baixa massa com larga distribuição de massa molar, além disso, o uso de reagentes carbonatos, altas temperaturas de operação e remoção dos grupo de saída são necessários. A ROP de carbonatos cíclicos oferece uma alternativa viável, levando a reação melhor controlada e polímeros bem definidos. Sistemas de polimerização incluindo aniônicos, catiônicos e os de inserção/coordenação, que envolvam iniciadores não tóxicos tem sido investigados.[2]

Na mesma linha de um estudo realizado por nosso grupo de pesquisa envolvendo a iROP de carbonato de seis membros TMC utilizando vários sistemas catalíticos metálicos, nós investigamos neste trabalho o comportamento de um carbonato com um carbono a mais, α -Me7CC. Uma das questões importantes que pretendemos abordar é a natureza da unidade monomérica terminal e os grupos terminais, na ROP desse monômero dissimétrico. Aqui nós relatamos as investigações preliminares com alguns sistemas catalíticos metálicos que se mostraram eficaz para a ROP seletiva de ésteres cíclicos, em associação ou não com álcoois como nucleófilos externos.

Experimental

Procedimentos Gerais.

Todas as manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar foram conduzidas sob atmosfera inerte (argônio, < 3 ppm de O₂) usando técnicas padrão de Schlenk, linha de vácuo, e câmara de luvas. Os solventes foram minuciosamente secos e desoxigenados por métodos padrão e destilados antes do uso. CDCl₃ foi seco sob peneira molecular (3 a 4 Å). Álcool benzílico foi destilado sob magnésio e armazenado sob peneira molecular. [(ONOO^{IBu})Y(N(SiHMe₂)₂)-(THF)],[3] [(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe₃)₂)] [4] e 1,4-pentanodiol (preparado pela redução da γ -valerolactona)[5] foram sintetizados conforme descrito na literatura. (\pm)-4-Metil-1,3-dioxepan-2-ona (α -Me7CC) foi preparado a partir do 1,4-pentanodiol com trifosgênio e piridina, conforme

adaptação de metodologia descrita na literatura.[5] γ -Valerolactona, trifosgênio, piridina e $\text{Al}(\text{OTf})_3$ foram usados como recebido (Aldrich).

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em CDCl_3 a $20\text{ }^\circ\text{C}$ em espectrômetros Bruker Avance AM 500, AM 300 e DPX 200. Os valores de massa molar média (\overline{M}_n) e distribuição de massa molar ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) foram determinados por GPC em THF a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de fluxo = $1,0\text{ mL min}^{-1}$) em um aparelho Polymer Laboratories PL50 equipado com um detector de índice de refração e uma coluna ResiPore 300 x 7,5 mm. Todas as curvas de eluição foram calibradas com padrão de poliestireno.

Procedimento Típico de Polimerização.

$[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (10,0 mg; 15,5 μmol) foi adicionado ao álcool benzílico (1,6 μL , 15,5 μmol , 1 equiv.) dissolvido em tolueno (0,1 mL) e agitado durante 15 min antes da adição da solução de monômero (0,60 g, 4,6 mmol). A mistura foi agitada sob temperatura desejada e tempo apropriado. A reação foi interrompida pela adição de uma solução de ácido acético em tolueno (ca. 2 mL, 1,74 mol/L). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN de ^1H do resíduo. Este polímero bruto foi então dissolvido em CH_2Cl_2 e purificado por precipitação em metanol gelado, filtrado e seco sob vácuo. O polímero incolor foi analisado por RMN e GPC.

Resultados e Discussão

Polimerização do α -Me7CC

A polimerização por abertura de anel (ROP) do α -Me7CC foi investigada utilizando alguns catalisadores organometálicos conhecidos, como o ácido de Lewis $\text{Al}(\text{OTf})_3$ e os complexos $[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ $[(\text{BDI}^{\text{iPr}}) = 2-((2,6\text{-diisopropilfenil})\text{amido})-4-((2,6\text{-diisopropilfenil})\text{-imino})-2\text{-penteno}]$ e $[(\text{ONOO}^{\text{tBu}})\text{Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)(\text{THF})]$ ($\text{ONOO}^{\text{tBu}} = \text{amino-alcoxi-bis}(\text{fenolato})$). Estes catalisadores de zinco e ítrio foram escolhidos devido a seu alto desempenho na ROP estereoseletiva de lactídeos racêmicos, [3,4] e de β -butirolactona racêmica [6]. Os resultados representativos obtidos com estes catalisadores são resumidos na Tabela 1. Estas espécies catalíticas foram utilizadas em associação ao álcool benzílico (BnOH), o qual atua tanto como um co-iniciador como um agente de transferência de cadeia (ATC).

Natureza dos grupos e unidades monoméricas terminais

A Natureza dos grupos e unidades monoméricas terminais do poli(α -Me7CC) e foram cuidadosamente investigadas por RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas MALDI-TOF em polímeros de baixa massa molar (grau de polimerização teórico ≈ 20). Polímeros terminados em

grupos benzilóxi e isopropóxi foram estudados para facilitar as investigações de RMN e MALDI-TOF-MS.

Tabela 1. iROP do α -Me7CC iniciada por sistemas catalíticos M/BnOH.

Ent.	[cat]	[mon.] ₀ / [cat.] ₀ / [BnOH] ₀	[mon] ₀	Temp. (°C)	Tempo (min)	Conv. ^a (%)	$\bar{M}_{n\text{teo}}$ ^b (g.mol ⁻¹)	$\bar{M}_{n\text{NMR}}$ ^c (g.mol ⁻¹)	$\bar{M}_{n\text{SEC}}$ ^d (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n ^f
2	Al	500:1:5	massa	40	85	84	11050	11550	5 950	1,43
6	Zn	200:1:1	2,0	60	20	87	22750	21800	8 850	1,33
7	Zn	200:1:1	2,0	60	30	93	24300	25450	10750	1,33
8	Zn	200:1:1	2,0	20	60	98	26000	-	15066	1,58
9	Zn	200:1:1	massa	20	10	100	26100	-	8600	1,68
10	Zn	200:1:5	2,0	60	30	100	5300	7900	7300	1,17
11	Zn	200:1:10	2,0	60	30	87	2350	2150	1400	1,36
13	Zn	500:1:1	2,0	20	120	54	35200	-	6100	1,13
14	Zn	500:1:1	massa	60	180	93	60550	-	12400	1,27
15	Zn	500:1:5	massa	60	30	94	12300	12600	8050	1,27
16	Zn	500:1:10	massa	60	30	93	6150	6750	5700	1,25
19	Y	200:1:0	2,4	23	60	97	25350	-	13700	1,73

^[a] conversão de monômero determinada por RMN ¹H ^[b] Calculado a partir de $[\alpha\text{-Me7CC}]_0/[\text{BnOH}]_0 \times$ conversão $\times M_{\alpha\text{-Me7CC}} + M_{\text{BnOH}}$, com $M_{\alpha\text{-Me7CC}} = 130 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{BnOH}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$. ^[c] Determinado por RMN levando em consideração a conversão. ^[d] Determinado por GPC ^[e] distribuição de massa molar calculada por GPC.

Os espectros de RMN de ¹H de um poli(α -Me7CC) regioregular preparadas na presença de $[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$, combinada com BnOH está representado na Figura 1a. Em ambos os casos, o grupo terminal benzilóxi ou isopropóxi carbonato foi evidenciado por um conjunto de picos de baixa intensidade em δ 7,40 (m) e 5,15 ppm (s) para o $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ (h e g) e δ 4,85 ppm (hept) para $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ (g). Além disso, esses espectros de RMN apresentaram dois picos de bem resolvidos em δ 3,82 e 3,65 ppm, os quais podem ser atribuídos as outras terminações da cadeia, isto é $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (maior) e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (menor), respectivamente (a' e a''). Após um exame atento dos espectros também observa-se as ressonâncias do metino adjacente aos grupos metileno e metil no grupo $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ terminal (um multiplete e um dublete, b' e e'). Todas essas atribuições, especialmente as do grupo terminal $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, foram confirmadas por análises de RMN de ¹H desacoplado e ¹³C-¹H HMQC.

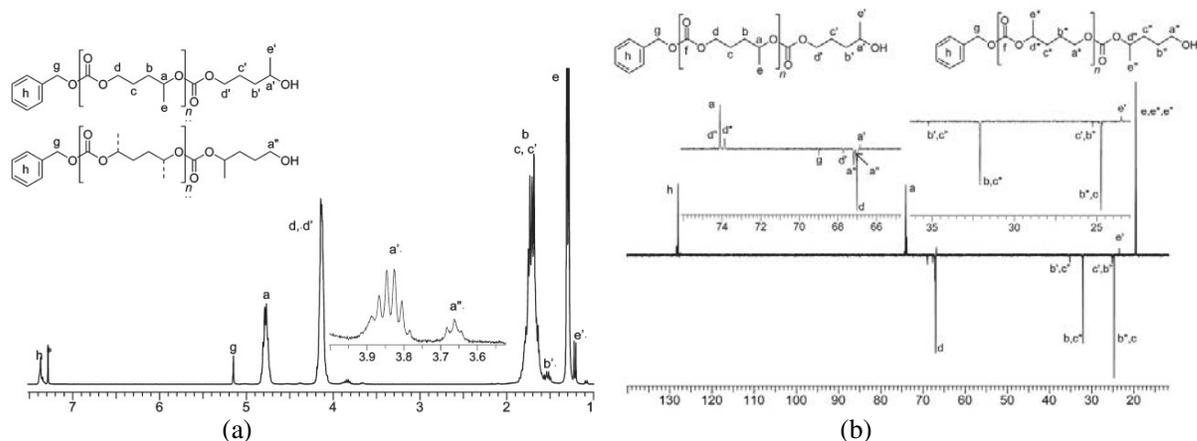


Figura 1 (a) Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) do BnO-[poli(α -Me7CC)]-H (b) Espectro de RMN ^{13}C DEPT (100MHz, C_6D_6 , 20°C) do BnO-[poli(α -Me7CC)]-H, preparado a partir do sistema [(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe₃)₂)]/BnOH (Tabela 1, entrada 10) apresentando as atribuições da cadeia principal e grupos terminais (*referido ao pico residual do CHCl_3).

A análise de RMN ^{13}C DEPT do poli(α -Me7CC) confirmou as atribuições anteriores sobre a natureza dos grupos terminais da cadeia polimérica (Figura 1b). Além apresentar ressonâncias mais intensas que refletem a regioseletividade da cadeia polimérica principal e uma série de ressonâncias de baixa intensidade as quais podem ser atribuídas ao grupo benziloxi (δ 68,9 ppm) e as unidades monoméricas terminais: $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (δ 66,8 ppm), $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (δ 67,7 ppm) (**a'** e **d'**) e $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (δ 67,0 ppm) e $\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (δ 74,1 ppm) (**a''** e **d''**) (Figura 1b). Outra tendência característica que suporta essa atribuição é o deslocamento para campo baixo das ressonâncias da cadeia principal e da terminação para os grupos CH_3 (δ (**e**) 19,6 vs δ (**e'**) 23,4 ppm) e do grupo metileno adjacente (δ (**b**) 32,1 vs . δ (**b'**) 35,1 ppm), o que reflete a troca entre um éster e um grupo hidroxila, respectivamente.

Todos estes dados de RMN ^1H e ^{13}C sugerem fortemente que no α -Me7CC o anel é preferencialmente aberto na ligação oxigênio-acil O-C(O)O mais impedida, ou seja, próxima ao substituinte α -Me.

Espectros de massas MALDI-TOF do poli(α -Me7CC) preparado a partir de sistemas [catalisador]/BnOH (catalisador = [(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe₃)₂)] ou $\text{Al}(\text{OTf})_3$) apresentava uma maior distribuição de picos atribuíveis a moléculas BnO[poli(α -Me7CC)]-H cationizada por íons Na^+ . Entretanto, como a massa molar do [BnOH + Na^+] ($131 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), é, casualmente, próxima da unidade repetitiva ($M_{\text{Me7CC}} = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), outra série de polímeros foram preparados a partir do sistema [(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe₃)₂)]/iPrOH de modo que a massa molar do [iPrOH + Na^+] ($83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é, então, bem diferenciada daquela da unidade repetitiva. Os espectros de massa exibem uma série de grandes picos, inequivocamente, atribuídos a moléculas iPrO-[poli(α -Me7CC)]-H cationizadas por íons de Na^+ . A outra menor população observada neste caso não pode ser atribuídos a grupos

terminais ou macromoléculas específicos (polímeros cíclicos, os polímeros descarboxilado). Não é ainda possível estabelecer se este segundo conjunto de macromoléculas reflete a formação de macromoléculas diferentes durante o processo de polimerização ou durante o processo de ionização. Em todos os casos, os valores de M_n observados por MALDI-TOF-MS estiveram em boa concordância com aqueles determinados por RMN.

Conclusões

α -Me7CC foi preparado com alto rendimento, a partir do diol correspondente, derivado de ácido bio-renovável. Subseqüente polimerização por abertura de anel usando catalisadores organometálicos produzindo o policarbonato poli(α -Me7CC), com bons controle e atividade. A análise detalhada de RMN e MALDI-TOF-MS revelaram que o ciclo α -Me7CC foi preferencialmente aberto pela ligação oxigênio-acil O–C(O)O mais substituída, com maior regioselectividade obtida a partir dos catalisadores de zinco e ítrio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Pronex/FAPERGS e CAPES-COFECUB (projeto 556/07) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. a) W. H. Carothers, F. J. Van Natta *J. A. C. S.* 1930, 52, 314-326; b) C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 527-549; c) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner *Green Chem.* 2008, 10, 13-30.
2. a) G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 259 – 342; b) S. Matsumura, *Adv. Polym. Sci.* 2005, 194, 95–132; c) G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th edn, Wiley Interscience, New York, 2004.
3. a) C.-X. Cai, L. Toupet, J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.* 2003, 683, 131-136; b) A. Amgoune, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 169-179; c) A. Amgoune, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rap. Commun.* 2007, 28, 693–697.
4. a) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3229-3238; b) L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 15239-15248.
5. J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 585–596.
6. a) A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Ilinca, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2782-2784; *Angew. Chem.* 2006, 118, 2848-2850; b) N. Ajellal, M. Bouyahyi, A. Amgoune, C. M. Thomas, A. Bondon, I. Pillin, Y. Grohens, J.-F. Carpentier, *Macromolecules*, 2009, 42, 987-993.