

Biobased pyrazines

Citation for published version (APA):

Würdemann, M. A. (2022). *Biobased pyrazines: from amino acids to polyesters*. [Doctoral Thesis, Maastricht University]. Maastricht University. <https://doi.org/10.26481/dis.20220411mw>

Document status and date:

Published: 01/01/2022

DOI:

[10.26481/dis.20220411mw](https://doi.org/10.26481/dis.20220411mw)

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.umlib.nl/taverne-license

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

repository@maastrichtuniversity.nl

providing details and we will investigate your claim.

Samenvatting

Deze Thesis is voornamelijk tot stand gekomen uit nieuwsgierigheid, het beantwoorden van de hoe, wat en waarom vragen die we ons allemaal soms stellen. Zo waren er aan het begin van dit onderzoek meerdere vragen over pyrazines, stikstofhoudende aromatische moleculen die interessante eigenschappen bezitten. Er was vrij weinig bekend over pyrazines in polymeren en het hoofddoel van deze Thesis werd dan ook het verkennen van pyrazines in deze context. Om het hiaat in onze kennis te vullen heb ik de antwoorden gezocht op de volgende vragen:

- kunnen we pyrazine monomeren maken vanuit biomassa en zo ja, welke?
- kunnen deze pyrazine monomeren worden gebruikt in de synthese van polymeren?
- wat zijn de uiteindelijke eigenschappen van pyrazine-houdende polymeren?

Om het onderzoek voldoende in te kaderen, werden deze vragen nog verder aangescherpt. Als bron van biomassa voor de synthese van pyrazines werd daarbij gekozen voor aminozuren. Polycondensaten, specifiek polyesters, werden gekozen als de te onderzoeken klasse polymeren. De belangrijkste bevindingen van het onderzoek zijn hieronder samengevat.

Voor de synthese van pyrazine monomeren vanuit aminozuren werd als eerste stap de meer dan 90 jaar oude Dakin-West reactie verkend en verder ontwikkeld zoals beschreven in **Chapter 1**. Alle functionele (zijnde niet aliphatische) proteinogene aminozuren werden getest in deze reactie. Voor de zes succesvolle substraten werd een schaalbare methode ontwikkeld naar de corresponderende α -amino-ketonen. Een van de belangrijkste bevindingen, buiten welke aminozuren getolereerd worden in de reactie, was dat de veiligheidsmaatregelen beschreven voor de reactie algemeen toepasbaar zijn. De Dakin-West reactie is normaliter exotherm en gaat gepaard met vigoureuze spontane koolstofdioxide ontwikkeling. Beide van deze proces risico's konden worden beheerst in de ontwikkelde methode. De verkregen α -amino-ketonen konden via verzeeping worden omgezet in de startmaterialen voor de daadwerkelijke pyrazines. De uiteindelijke formatie van pyrazines verloopt via dimerisatie en auto-oxidatie. In methanol als beste oplosmiddel trad daarbij echter significante vorming van zij-producten op. Deze vorming van zij-producten kon worden verminderd nadat een mechanische studie aantoonde dat de bij de auto-oxidatie betrokken zuurstof superoxide radicale anionen vormde. Deze anionen oxideerden

vervolgens de methanol naar formaldehyde, welke verantwoordelijk was voor de vorming van zij-producten. Toevoeging van waterstofperoxide voorkomt deze zij-product formatie en zodoende kon er op een schaalbare wijze een verzameling van vijf functionele dimethylpyrazine bouwstenen/monomeren uit biomassa worden gemaakt.

Na de succesvolle synthese van pyrazine monomeren uit biomassa werd hun gebruik in polymerisaties verkend zoals beschreven in **Chapter 2**. Hiervoor werden twee van de monomeren gebruikt; dimethyldipropionzuur pyrazine (**DMDPP**) en dipropionzuur pyrazine (**DPP**). Deze twee monomeren maakten het mogelijk zowel het effect van pyrazines als het effect van de introductie van methylgroepen op een aromatische ring te bestuderen. Smelt polymerisatie met de vrije zuren van deze monomeren was helaas niet mogelijk door thermische degradatie beneden de smelt temperatuur. Polymerisatie via transesterificatie was wel succesvol en met zes verschillende diolen werden uiteindelijk twaalf polymeren gemaakt. De GPC moleculairgewichten van deze polymeren waren tussen de 12300 en 47500 g/mol met dispersiteiten tussen de 1.9 en 2.3. De thermische eigenschappen en het effect van de methyl groepen werd bestudeerd alsmede de thermische stabiliteit. Zes van de polymeren bleken amorf terwijl de andere zes semi-kristallijn waren. De thermische degradatie die de directe smelt polymerisatie onmogelijk maakt bleek ook plaats te vinden wanneer de monomeren onderdeel waren van een polymeerketen. De degradatie vindt plaats door nucleofiele aanval van de pyrazine stikstof op de zuur/ester carbonyl bij verhoogde temperaturen; dit beperkt de verwerkingstemperatuur van de materialen tot 180–190 °C. De gevonden verschillen in glasovergangstemperatuur tussen **DMDPP** en **DPP** worden veroorzaakt door sterische hindering, ketenlengte en hun vrij-volume. Wat betreft het smeltpunt; de methyl-gesubstitueerde **DMDPP** gebaseerde polymeren smelten tot wel 80 °C hoger dan de ongesubstitueerde **DPP** polymeren met hetzelfde diol. Dit grote verschil is uitgebreid onderzocht zoals beschreven in **Chapter 5**.

In Chapter 2 werden enkele initiële mechanische eigenschappen bepaald. Om de pyrazine houdende polyesters in een bredere context te kunnen plaatsen en om te bepalen in welke toepassing de materialen gebruikt kunnen worden, werden de mechanische eigenschappen van een van de polyesters verder bestudeerd zoals beschreven in **Chapter 3**. Voor deze studie werd gekozen voor **DMDPP-C6**, de synthese van dit polymeer werd verder verbeterd door gebruik van dibutyl tin(VI)oxide als de katalysator. Meerdere polymeren van verschillende moleculairgewichten werden gesynthetiseerd maar deze bleken via rheologie allemaal onder het “entanglement moleculair weight” te zijn: het moleculairgewicht waarbij de mechanische eigenschappen stabiliseren. Pogingen om polymeren boven dit

“entanglement moleculair weight” te maken met gebruik van de zeer actieve titanium butoxide katalysator of via “solid-state post-condensation” waren helaas niet succesvol. Ondanks het te lage moleculairgewicht werden de mechanische eigenschappen verder bestudeerd met behulp van compressie-, trek- en botsingsmetingen. De eigenschappen van het **DMDPP-C6** materiaal zijn vergelijkbaar met zowel iPP als met andere aromatische 1,6-hexanediol gebaseerde polymeren. Materiaal met hoger moleculairgewicht zou nog getest moeten worden om het type falen van dit polymeer te bepalen (bros versus kneedbaar). Uiteindelijk kan de **DMDPP-C6** polyester worden gezien als een laag tot gemiddeld sterke “engineering plastic” met een lage glasovergangstemperatuur en hoge kristalliniteit.

Gezien pyrazines reactieve vrije elektronen paren hebben kunnen ze verschillende post-modificatie processen ondergaan. Zowel de **DMDPP** en **DPP** diester monomeren als de **DMDPP-C6** en **DPP-C6** polyesters zijn gebruikt in een studie om het principe van deze post-modificaties aan te tonen. Dit is beschreven in **Chapter 4**. Post-alkylatie van **DMDPP** en **DMDPP-C6** bleek niet mogelijk door zowel de sterische hindering rond de stikstoffen als door de zwakke nucleofieliciteit van dit pyrazine. Post-alkylatie was wel mogelijk met het **DPP**-monomeer door middel van trimethyloxonium tetrafluoroboraat. Modificatie van het **DPP-C6** polymeer resulteerde in onoplosbaar materiaal; verder bewijst voor modificatie door middel van alkylatie moet nog worden geleverd. Oxidatieve modificatie daarentegen bleek erg makkelijk en succesvol voor alle pyrazines met behulp van meta-chloorperbenzoëzuur. Post-oxidatie gaat gepaard met grote veranderingen in de thermische eigenschappen van de materialen. Hogere mate van oxidatie veroorzaakte volledig verlies van kristalliniteit in **DMDPP-C6** (op DSC-tijdschalen), terwijl de glasovergangstemperatuur toenam. Voor zowel de dimethylester van **DPP** als **DPP-C6** werd een onverwachte toename van de smelttemperatuur gevonden bij toenemende mate van oxidatie. Deze toename in smelttemperatuur wordt waarschijnlijk veroorzaakt door (zwakke) waterstofbruggen tussen de aromatische C-H bindingen en de N-oxides, zoals aangetoond met infraroodspectroscopie. Selectieve modificatie van het oppervlak bleek ook mogelijk, zoals aangetoond met zowel infraroodspectroscopie als met röntgen foton spectroscopie (XPS). De oppervlakte modificatie zorgde voor een toename in adhesie.

Als laatste werd de fysio-chemische basis voor het smelttemperatuur verschil tussen **DMDPP-C6** en **DPP-C6** zoals gevonden in Chapter 2 verder onderzocht. Dit is beschreven in **Chapter 5**. Hiervoor werd een serie van analoge verbindingen gemaakt waarvan de thermische eigenschappen werden bepaald en werd de structuur van **DMDPP-C6** opgehelderd via röntgen (vezel) diffractie. Uit deze studie bleek dat zowel de methyl-groepen als de pyrazine ring verantwoordelijk zijn voor de hogere smelttemperatuur van **DMDPP-C6**. De structuur van **DMDPP-C6** werd bepaald met

behulp van vezel- en poederdiffractie gevolgd door krachtveld berekeningen. Hieruit kwam naar voren dat dit polymeer in twee polymorphen kristalliseert welke beide een gestrekte keten conformatie hebben. Het verschil tussen beide polymorphen ligt voornamelijk in de oriëntatie van de pyrazine ring ten opzichte van de keten-as. Op basis van een contact analyse in de structuur en kristalpakking kon het hoge smeltpunt van DMDPP-C6 worden toegeschreven aan waterstofbruggen tussen de methyl-groepen en de pyrazine ring. De precieze aard van deze waterstofbruggen, zij het CH- π of CH-N wordt nog onderzocht. De aanwezigheid van deze interacties gecombineerd met infrarood data voor de structuur analogen waren voldoende om de waargenomen verschillen in smeltemperatuur te verklaren.

Terugkomende op de belangrijkste onderzoeksvragen aan het begin van dit onderzoek kan het volgende geconcludeerd worden. De synthese van pyrazine monomeren uit biomassa is mogelijk en geeft een aantal zeer interessante verbindingen. De synthese van polymeren van deze monomeren is inderdaad mogelijk en maakt het mogelijk om naast het effect van pyrazines ook het effect van methyl-groepen te bestuderen. De eigenschappen van pyrazine-houdende polyesters zijn zeer uiteenlopend en zwakke interacties zoals waterstofbruggen spelen hier een grote rol. Dit onderzoek naar pyrazines in polymeren is slechts het begin van een nieuw onderzoeksveld maar ik zie de toekomst van pyrazines uit biomassa rooskleurig in.