

MAREK CYPRYK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

e-mail: mcypryk@bilbo.cbmm.lodz.pl

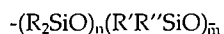
Analiza rozkładu sekwencji w kopolimerach siloksanowych jako narzędzie badania mechanizmu polimeryzacji cyklosiloksanów^{*)}

ANALYSIS OF SEQUENCE DISTRIBUTION IN SILOXANE COPOLYMERS TO STUDY THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES

Summary — ²⁹Si NMR spectroscopy was used to establish the sequence distribution in polymers prepared by ring opening of 2,2,4,4-tetramethyl-6,6-diphenylcyclotrisiloxane in the presence of anionic (lithium silanolate in tetrahydrofuran (THF), a (1:1) potassium silanolate—18-crown-6 ether mixture in toluene, and tetramethylammonium silanolate in toluene) and cationic (trifluoromethanesulfonic acid and trifluoromethanesulfonic acid—trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate) initiators. The pentad sequence distribution in the chains was deduced from ²⁹Si NMR spectra and was simulated by numerical and Monte Carlo methods based on the first order Markov chain statistics (Scheme A, equation set 2) in combination with the determination of sequences at chain ends. Ring-opening probabilities were evaluated at three nonequivalent positions **a**, **b** and **c** (Table 1), whereby the chemoselectivity of polymerization and the regioselectivity of monomer's ring opening were determined. The polymerization proved to be highly chemoselective; the side reactions involving cleavage of siloxane bonds were found to be insignificant up to high monomer conversions (>95%). The first order Markov chain model showed the regioselectivity of monomer addition to the active center to be low, *i.e.*, with each initiating system examined, the siloxane ring was opened at the three nonequivalent positions at significant levels of probability and in the proportions related to the type of the polymerization system (Table 1). This mechanism was discussed for both anionic and cationic polymerizations. The proportions of monomer openings exhibited the specific mechanistic features of the initiating systems used. Quantum-mechanical (*ab initio*) calculations showed the lack of regioselectivity in the polymerization systems to be attributable to phenyl ring—cation (counter-ion) interactions that stabilize the structures in which the cation interacts with the less basic oxygen atom linked to the Ph₂Si group.

Key words: cyclotrisiloxanes, ring-opening polymerization, mechanisms of anionic and cationic polymerizations, sequence distribution, Markov chain statistics, *ab initio* calculations.

Kopolimery siloksanowo-siloksanowe



wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na szerokie możliwości modyfikowania właściwości polisiloksanów. Wprowadzenie do łańcucha dimetylosiloksanowego

grup funkcyjnych pozwala w sposób kontrolowany łączyć unikatowe cechy polidimetylosiloksanu ze specyficznymi właściwościami takich grup [1—4]. Kopolimery siloksanowo-siloksanowe można otrzymywać w wyniku kopolikondensacji dwóch lub większej liczby monomerów typu dwufunkcyjnych silanów, kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia mieszaniny monomerów cyklicznych (cyklosiloksanów) lub polimeryzacji cyklosiloksanu zawierającego różne podstawniki przy ato-

^{*)} Praca przedstawiona w części na Zjeździe PTChem i SITPChem w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

mach krzemu, wreszcie na drodze reakcji modyfikacji polimeru [1—4]. Ta ostatnia metoda wymaga obecności w polimerze prekursorowych grup funkcyjnych, np. Si-H [5, 6] lub Si-CH=CH₂ [7, 8].

Polimeryzacja cyklotrisiloksanów z różnymi podstawnikami w pierścieniu ma pewne istotne zalety w porównaniu z innymi wymienionymi metodami. Z powodu naprężeń występujących w sześcioczłonowym pierścieniu możliwe jest otrzymywanie polimerów ze znaczną wydajnością, nawet w przypadku monomerów o niekorzystnej termodynamice polimeryzacji (np. zawierających podstawniki fenyłowe lub fluoroalkilowe). Możliwa jest także precyzyjna kontrola ciężarów cząsteczkowych i ich rozkładu. Ogólna zdolność cyklotrisiloksanów do polimeryzacji pod wpływem inicjatorów zarówno kationowych, jak i anionowych pozwala na dobranie odpowiedniego układu inicjującego w zależności od reaktywności grup funkcyjnych przy atomach krzemu. Grupy funkcyjne w otrzymanych kopolimerach są równomiernie rozmieszczone wzdłuż łańcucha siloksanowego, w odróżnieniu od ich rozmieszczenia w polimerach uzyskanych w wyniku kopolimeryzacji dwóch monomerów, kiedy to rozkład grup w łańcuchu jest zwykle gradientowy.

Rozkład grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha dostarcza ważnej wiedzy o sposobie otwarcia pierścienia w cyklicznym monomerze, udziale reakcji ubocznych zachodzących z rozerwaniem wiązania siloksanowego w łańcuchu oraz o wpływie rodzaju inicjatora na mechanizm polimeryzacji. Badania sekwencyjności polimerów otrzymanych w polimeryzacji modelowego cyklotrisiloksanu z mieszanymi podstawnikami w układach kationowym [9] i anionowym [10, 11] stanowią ważne uzupełnienie prac nad syntezą nowych kopolimerów siloksanowo-siloksanowych.

UKŁAD MODELOWY

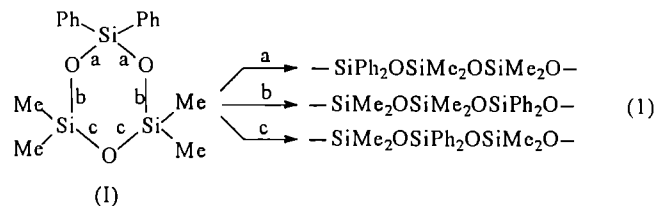
Jako monomer modelowy do badań sekwencyjności polimerów wybraliśmy 2,2-difenylo-4,4,6,6-tetrametylocyklotrisiloksan (I). Wybór ten został podyktowany kilkoma względami. Po pierwsze, indukcyjny wpływ ściągających elektrony grup fenyłowych silnie różnicuje reaktywność centrów krzemowych i tlenowych w pierścieniu. Atom krzemu w grupie Ph₂Si powinien być znacznie bardziej elektrofilowy niż pozostałe atomy Si, zaś atomy tlenu sąsiadujące z tą grupą mniej zasadowe niż atom tlenu w mostku ~Me₂SiOSiMe₂~. Należało zatem oczekiwać, że otwarcie pierścienia i addycja monomeru będzie zachodzić z dużą regioselektywnością. Po drugie, przesunięcia chemiczne w widmach ²⁹Si-NMR poszczególnych sekwencji oligodifenylosiloksanokodimetylosiloksanów są na tyle zróżnicowane, aby była możliwa ich analiza ilościowa na poziomie pentad metodą spektroskopii NMR [11, 12]. Jest to istotne, ponieważ analiza statystyczna na poziomie pentad dostarcza więcej informacji o mikrostrukturze niż stosowana zwy-

kłe analiza triad [13]. Po trzecie, symetryczne podstawienie eliminuje komplikacje w analizie widm wynikające ze stereochemii. Wreszcie, monomer (I) jest względnie łatwy do syntezy i oczyszczenia [14].

Polimeryzację prowadzono wobec inicjatorów zarówno anionowych, takich jak silanolan litu w THF oraz mieszanina silanolanu potasu z eterem koronowym 18-crown-6 (1:1) w toluenie [10, 11], jak i kationowych: kwasu trifluorometanosulfonowego CF₃SO₃H (TfOH) oraz mieszaniny TfOH z estrem trimetylosililowym tego kwasu [9].

REGIO- I CHEMOSELEKTYWNOŚĆ POLIMERYZACJI

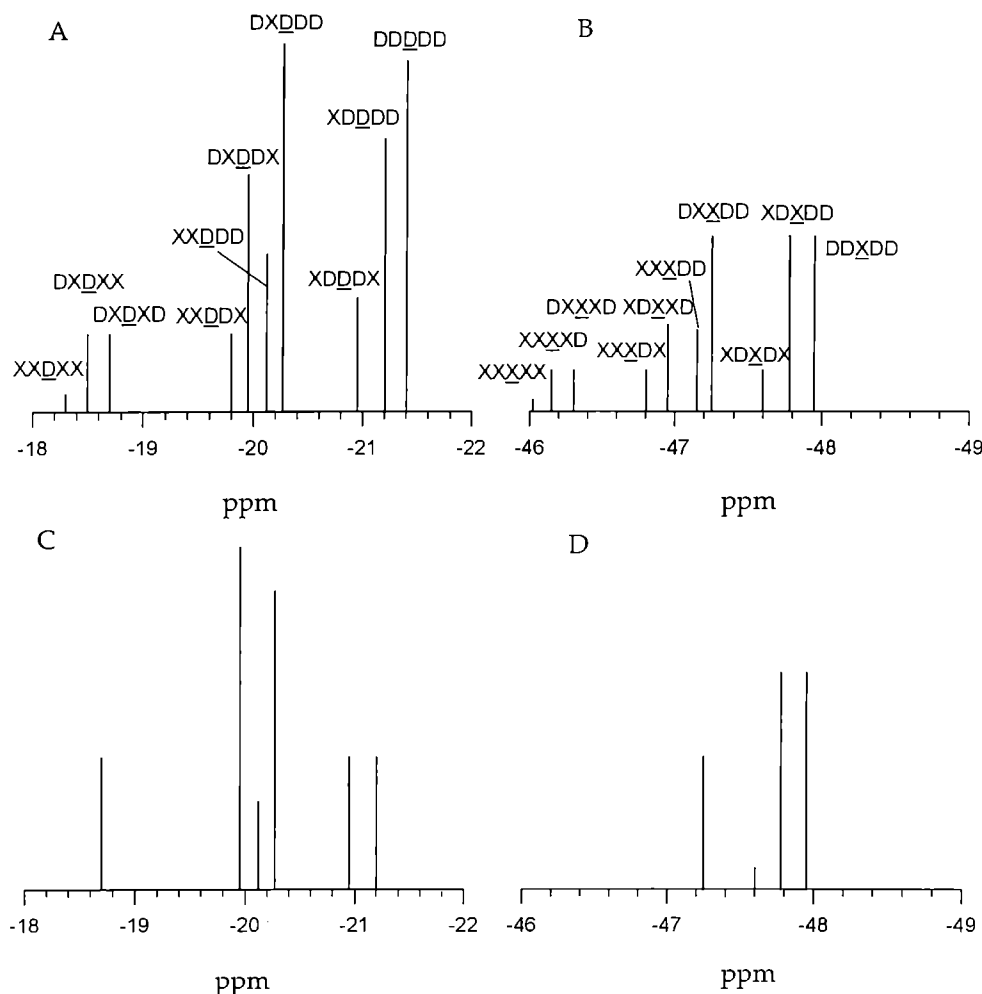
Na strukturę polimeru i rozmieszczenie grup funkcyjnych w łańcuchu wywierają wpływ regioselektywność otwarcia monomeru [równanie (1)] oraz chemoselektywność polimeryzacji, rozumiana jako udział reakcji konkurujących z propagacją, przebiegających z rozerwaniem wiązań Si-O w łańcuchu siloksanowym.



Jeśli wspomniane reakcje uboczne nie występują, o rozkładzie sekwencji w polimerze decyduje wyłącznie sposób otwarcia pierścienia monomeru i jego addycji do rosnącego łańcucha. Jak wynika z równania (1), monomer (I) może ulegać otwarciu w jednym z trzech nierównocennych miejsc, a, b lub c, generując odpowiednio sekwencję XDD, DDX lub DXD (gdzie D = Me₂SiO, X = Ph₂SiO). W przypadku 100-proc. regioselektywności otwarcia monomeru (niezależnie od miejsca) powstaje polimer o regularnej strukturze ~XDDXDDXDD~, w którym podstawniki fenyłowe występują przy co trzecim atomie krzemu w łańcuchu. Jeśli przyłączenie monomeru nie jest regioselektywne, struktura ta jest zakłócona przez sekwencje wynikające z innych otwarć monomeru.

Chociaż cyklotrisiloksan są znacznie bardziej aktywne niż wiązanie siloksanowe w strukturach pozbawionych naprężeń, to reakcje prowadzące do rozerwania wiązania siloksanowego w łańcuchu, takie jak *back-biting*, przeniesienie na łańcuch i wymiana końcowej jednostki siloksanowej, mogą w pewnych warunkach mieć duże znaczenie [15]. W dłuższym czasie reakcje te prowadzą do osiągnięcia stanu równowagi, w którym obok pierścieni występuje polimer o statystycznym rozmieszczeniu jednostek siloksanowych w łańcuchu [10]. Wszystkie wymienione reakcje naruszają regularność struktury łańcucha i ich udział można wykryć badając rozkład sekwencji w kopolimerze.

Analiza sekwencyjności polimeru umożliwia więc



Rys. 1. Schematyczne widma ^{29}Si -NMR poli(difenylosiloksano-ko-dimetylosiloksanu) otrzymanego metodą równoważenia (A, B) i metodą polimeryzacji monomeru (I) kontrolowanej kinetycznie bez występowania reakcji rozrywania łańcucha (C, D)
 Fig. 1. Illustrative ^{29}Si NMR spectrum of poly(diphenylsiloxane-co-dimethylsiloxane) prepared by equilibration method (A, B) and by kinetically controlled polymerization of monomer (I) with no chain disruption reactions (C, D)

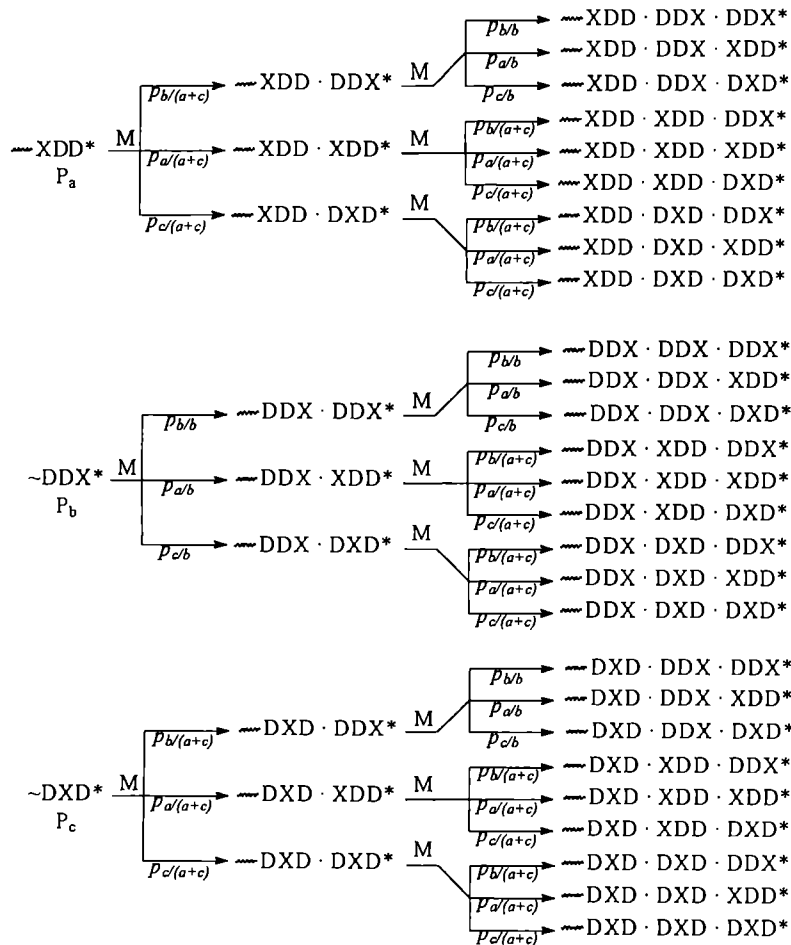
ocenę chemoselektywności procesu i, jeśli reakcje rozrywania łańcucha nie występują, także regioselektywności addycji monomeru. Szczególnie przydatną do tego celu techniką okazała się spektroskopia ^{29}Si -NMR (metodą odwrotnego bramkowania) [9–11]. Pozwala ona na identyfikację i ilościowy pomiar udziałów sekwencji pentadowych, YYDYY i YYXYY, gdzie D i X są odpowiednio centralnymi grupami Me_2Si i Ph_2Si , którym odpowiadają mierzone sygnały ^{29}Si -NMR, a Y = D lub X. Rysunek 1 przedstawia schematycznie widma zakresu przesunięć chemicznych grup dimetylosililowej i difenylosililowej w przypadku polimeru otrzymanego w wyniku równoważenia (rys. 1A, B) oraz polimeru otrzymanego w procesie kontrolowanym kinetycznie, w którym nie występują reakcje rozrywania łańcucha (rys. 1C, D). W polimerze otrzymanym metodą równoważenia obserwuje się wszystkie możliwe pentady (po 10 w odniesieniu do jednostek Me_2Si i Ph_2Si). Gdy reakcje rozrywania łańcucha nie występują, możliwe jest tworzenie tylko siedmiu pentad —D— i czterech —X— (rys. 1C, D). W przypadku polimeryzacji z regioselek-

tywną addycją monomeru, widoczne byłyby tylko dwa sygnały w stosunku 2:1, pochodzące odpowiednio od pentad XDDXD (oraz DXDDX) i DDXDD.

Przykład widma ^{29}Si -NMR polimeru otrzymanego w wyniku polimeryzacji kationowej inicjowanej TfOH ilustruje rys. 2. Brak sygnałów pentad „niedozwolonych” z punktu widzenia chemoselektywności dowodzi, że reakcje rozrywania łańcucha nie odgrywają istotnej roli w tym procesie. Natomiast obecność kilku sygnałów pentad „dozwolonych” wskazuje na to, że otwarcie pierścienia monomeru nie zachodzi regioselektywnie. Podobne wnioski wynikają z widm polimerów otrzymanych metodą anionową.

ANALIZA STATYSTYCZNA ROZKŁADU JEDNOSTEK W POLIMERZE

Aby uzyskać ilościową informację o udziale poszczególnych sposobów otwarcia pierścienia monomeru przeprowadziliśmy analizę statystyczną rozkładu se-



Schemat A

kwencji w otrzymanych polimerach. Analiza ta pozwala na oszacowanie prawdopodobieństwa przyłączenia monomeru do łańcucha na sposób a, b i c [równanie (1)]. Najprostszy model statystyczny Bernoulliego nie doprowadził do rozwiązania zgodnego z wynikami metody NMR [11]. Dlatego konieczne było zastosowanie bardziej złożonego modelu łańcucha Markova 1. rzędu [16], w którym prawdopodobieństwo addycji monomeru do łańcucha wg każdej z dróg, a, b lub c, zależy od struktury centrum aktywnego. W układzie anionowym centrum propagacji stanowi silanolan metalu w postaci pary jonowej; w polimeryzacji kationowej przyjmuje się, że jest nim trzeciorzędowy kation siloksanowy będący w równowadze z grupą estrową [9]. Dla uproszczenia przyjęliśmy, że o reaktywności aktywnego ośrodka propagacji decyduje wyłącznie struktura najbliższych związanych grup sililowych. Tak więc w układzie anionowym istnieją dwa rodzaje centrów aktywnych: $\sim\text{Ph}_2\text{SiO}^-\text{Mt}^+$ i $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-\text{Mt}^+$. Opierając się na tych założeniach, można było skonstruować układ równań wiążący rozkład pentad w polimerze otrzymanym metodą anionową z warunkowymi prawdopodobieństwami addycji monomeru [Schemat (A) i układ równań (2)]. W odniesieniu do polimeryzacji kationowej można wyprowadzić analogiczne zależności.

$$\begin{aligned}
 3([\text{XDDDD}] + [\text{DDDDX}]) &= 2P_a p_{b(a+c)} \\
 3([\text{DXDDD}] + [\text{DDDXD}]) &= P_a [p_{a/(a+c)}(p_{b/(a+c)} + p_{c/(a+c)}) + \\
 &+ p_{b/(a+c)}(p_{b/b} + p_{c/b}) + p_{c(a+c)}] + P_c [p_{a/(a+c)}(p_{c/(a+c)} + p_{b(a+c)}) + \\
 &+ p_{b(a+c)}(p_{b/b} + p_{c/b} + 1)] \\
 3([\text{DXDXX}] + [\text{DDXXD}]) &= 2P_b p_{a/b} \\
 3([\text{XDDXD}] + [\text{DXDDX}]) &= P_a p_{a/(a+c)}(1 + p_{a/(a+c)}) + \\
 &+ P_b p_{c/b}(1 + p_{b/b} + p_{c/b}) + P_c (p_{a/(a+c)}^2 + 2p_{c/(a+c)}) \\
 3([\text{XDXXX}] + [\text{DDXDX}]) &= P_a p_{a/(a+c)} p_{c/(a+c)} + \\
 &+ P_b p_{c/b}(p_{b/(a+c)} + p_{c/(a+c)} + 1) + P_c p_{a/(a+c)}(p_{c/(a+c)} + 1) \\
 3([\text{XXDDD}] + [\text{DDDX}]) &= p_{a/b}(p_{b/(a+c)} + P_b p_{c(a+c)}) \\
 3([\text{XDDXX}] + [\text{XXDDX}]) &= P_b p_{a/b}(p_{b/b} + p_{a/(a+c)}) \\
 3([\text{DDXDD}]) &= P_a [p_{a/(a+c)} + p_{c/(a+c)}(p_{b/(a+c)} + p_{c/(a+c)})] + P_b p_{b/b} + \\
 &+ P_c p_{c/(a+c)}(p_{b/(a+c)} + p_{c/(a+c)}) \\
 3[\text{DXDXD}] &= P_b p_{c/b} + P_c p_{a/(a+c)} \\
 3[\text{XDDDX}] &= P_a p_{c/(a+c)} + P_c p_{b/(a+c)} \\
 3[\text{DXDXD}] &= P_b p_{a/(a+c)} p_{c/b} \\
 p_{a/(a+c)} + p_{b/(a+c)} + p_{c/(a+c)} &= 1 \\
 p_{a/b} + p_{b/b} + p_{c/b} &= 1 \\
 P_a &= P_b p_{a/b} + (P_a + P_c) p_{a/(a+c)} \\
 P_b &= P_b p_{b/b} + (P_a + P_c) p_{b/(a+c)} \\
 P_c &= P_b p_{c/b} + (P_a + P_c) p_{c/(a+c)} \\
 P_a + P_b + P_c &= 1
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

gdzie: $p_{a/(a+c)}$, $p_{b/(a+c)}$, $p_{c/(a+c)}$, $p_{a/b}$, $p_{b/b}$, $p_{c/b}$ — warunkowe prawdopodobieństwa otwarcia pierścienia monomeru w miejscach a, b i c z założeniem, że centrum aktywne ma postać $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-(a+c)$ lub $\sim\text{Ph}_2\text{SiO}^-(b)$; P_a , P_b i P_c — frakcje otwarcia pierścienia monomeru, odpowiednio na sposób a, b i c.

Wartości tych prawdopodobieństw oraz sumarycznych udziałów otwarć pierścienia monomeru określiliśmy w wyniku numerycznego rozwiązania układu równań (2), polegającego na minimalizacji funkcji przedstawionej równaniem (3):

$$f(p) = \sum ([Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 Y_5]_{obl.} - [Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 Y_5]_{dośw.})^2 \quad (3)$$

gdzie: $[Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 Y_5]_{obl.}$ i $[Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 Y_5]_{dośw.}$ — frakcje poszczególnych pentad, odpowiednio obliczone z układu równań (2) i zmierzone metodą NMR; p — zbiór warunkowych prawdopodobieństw otwarć pierścienia monomeru w miejscach **a**, **b** i **c**, tzn. $p = [p_{a/(a+c)}, p_{b/(a+c)}, p_{c/(a+c)}, p_{a/b}, p_{b/a}, p_{c/b}]$.

Otrzymane wartości frakcji otwarć pierścienia monomeru (I) w odniesieniu do badanych układów zawiera tabela 1.

runkowe prawdopodobieństwa otwarć monomeru w miejscach **a**, **b** i **c** takie, jak otrzymane z rozwiązania układu równań (2), uzyskaliśmy w wyniku symulacji rozkładu pentad i frakcje otwarć pierścienia monomeru zgodne z obliczonymi metodą numeryczną (tabela 2).

BADANIE SEKWENCJI KOŃCOWYCH W POLIMERZE

Aby rozstrzygnąć, które z pary rozwiązań numerycznych jest właściwe, konieczne było otrzymanie polimeru, w którym pochodzące od inicjatora grupy początkowe różniły się od grup końcowych powstających w reakcji zakończenia. W przypadku procesu anionowego syntezę tę ilustruje równanie (4).

T a b e l a 1. Porównanie udziałów otwarć pierścienia monomeru (I) wewnątrz łańcucha (z analizy statystycznej Markova) i na końcach łańcucha (z analizy ^{29}Si -NMR końcowych sekwencji jednostek siloksanowych) w polimerach otrzymanych w wyniku polimeryzacji (I) w różnych warunkach (wybrane rozwiązania zaznaczono wytłuszczonym drukiem)

T a b l e 1. Comparison of the fractions of terminal monomer (I) ring openings inside the chain (from Markov statistical analysis) with those at chain termini (from ^{29}Si NMR spectra of terminal sequences of siloxane units) in polymers prepared by polymerization of (I) under various conditions (data in bold type represent selected solutions)

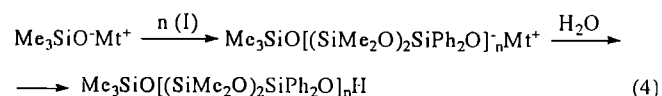
Układ polimeryzacyjny	Udział otwarć pierścienia monomeru (I) w propagacji (analiza statystyczna)			Udział otwarć pierścienia monomeru (I) na końcach łańcucha (NMR)		
	XDD	DDX	DXD	XDD	DDX	DXD
$\sim\text{R}_2\text{SiOLi/THF}$	0,17 0,35	0,33 0,17	0,50 0,49	0,33 0,22	0,18 0,46	0,49 ^{a)} 0,32 ^{b)}
$\sim\text{R}_2\text{SiOK}+18\text{-crown-6 (1:1)/toluen}$	0,72 0,13	0,13 0,72	0,15 0,15	0,10	0,73	0,17 ^{a)}
$\sim\text{R}_2\text{SiONMe}_4/\text{toluen}$	0,50 0,28	0,28 0,50	0,22 0,22			
$\text{TiOH}/n\text{-heksan}$	0,0 0,38 0,0 0,62	0,38 0,0 0,62 0	0,62 0,62 0,38 0,38	0,0	0,24	0,76 ^{b)}
$\text{TiOH}+\text{Me}_3\text{SiOTf (1:10)}/n\text{-heksan}$	0,0 0,35 0,0 0,65	0,35 0,0 0,65 0	0,65 0,65 0,35 0,35	0,0	0,23	0,77 ^{b)}

^{a)} Rozkład triad na początku łańcucha (badanie reakcji inicjowania).

^{b)} Rozkład triad na końcu łańcucha (badanie reakcji zakończenia).

W każdym przypadku metodą statystyczną otrzymuje się więc co najmniej jedną parę rozwiązań symetrycznych ze względu na udziały otwarć **a** i **b**, generujących triady XDD i DDX [11]. Symetria ta wynika z faktu, że rozkład sekwencji, a więc i analiza statystyczna, nie pozwalają na określenie kierunku wzrostu łańcucha.

Wyniki obliczeń numerycznych weryfikowano wykonując symulacje wzrostu łańcucha metodą Monte Carlo. Metoda ta umożliwia wygenerowanie łańcuchów polimeru w odniesieniu do założonych warunkowych prawdopodobieństw otwarć pierścienia monomeru, stanowi zatem procedurę odwrotną do metody numerycznej rozwiązywania układu równań (2). Zakładając wa-



sekwencje na początkach łańcuchów M-XDD-, M-DDX- i M-DXD- (gdzie M = Me_3SiO) identyfikowaliśmy metodą ^{29}Si -NMR, a udziały poszczególnych rodzajów otwarć zawiera tabela 1. W dodatkowym doświadczeniu zbadaliśmy udział frakcji otwarć na końcach łańcuchów, uformowanych w wyniku zakończenia trimetylochlorosilanem polimeryzacji inicjowanej dwufunkcyjnym inicjatorem $\text{Li}^+\text{O}^-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O}^-\text{Li}^+$. Otrzymany rozkład sekwencji końcowych, odpowiadający chwilowemu (quasi-stacjonarnemu) stężeniu aktywno-

T a b e l a 2. Porównanie rozkładów pentad obliczonych na podstawie widm ^{29}Si -NMR, z analizy statystycznej oraz metodą symulacji Monte Carlo w przypadku polimeryzacji (I) inicjowanej $\text{BuMe}_2\text{SiOLi}$ w THF (konwersja 95%)

T a b l e 2. Pentad distributions evaluated from ^{29}Si NMR spectra, statistical analysis, and Monte Carlo simulations for $\text{BuMe}_2\text{SiOLi}$ (in THF)-initiated polymerization of (I) (degree of conversion, 95%)

Pentady	^{29}Si -NMR	Statystyka	Monte Carlo
[DXDXD]	0,070	0,085	0,085
[XXDDX]	0,0	0,003	0,003
[XDDXD]	0,327	0,324	0,325
[XXDDD]	0,0	0,003	0,003
[DXDDD]	0,156	0,161	0,160
[XDDDX]	0,075	0,072	0,071
[XDDDD]	0,020	0,019	0,020
[DXXDD]	0,0	0,006	0,006
[XDXDX]	0,012	0,008	0,008
[XDXDD]	0,150	0,155	0,155
[DDXDD]	0,171	0,165	0,164
P_n		0,347	0,344
P_b		0,167	0,174
P_c		0,486	0,481

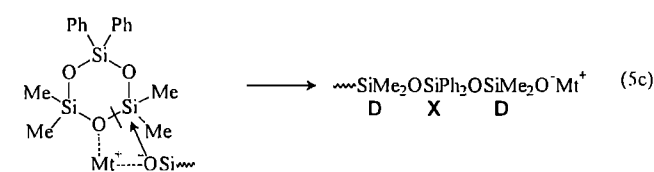
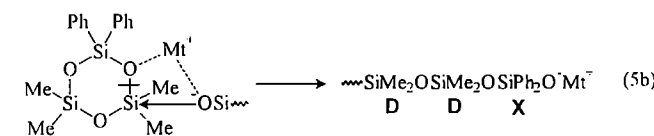
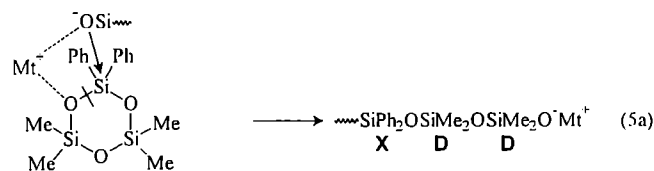
nych centrów propagacji, znacznie różnił się od rozkładu sekwencji początkowych, znalezionej z badań reakcji inicjowania (tabela 1).

Chwilowe stężenie anionu $\sim\text{Ph}_2\text{SiO}^-$ w propagacji jest znacznie większe (46%) niż stężenie na początku łańcucha, stanowiące skutek reakcji inicjatora z monomerem (18%). Wynika to z mniejszej reaktywności tego anionu w porównaniu z reaktywnością anionu $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-$, co można wyjaśnić indukcyjnym wpływem podstawników fenylowych, stabilizujących ładunek ujemny. Oszacowany na tej podstawie stosunek stałych szybkości wynosi $k_{\text{Me}_2\text{SiO}^-} / k_{\text{Ph}_2\text{SiO}^-} \approx 4$. Aktywne centrum $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-$ jest więc odpowiedzialne w ok. 80% za mikrostrukturę polimeru. Średnie frakcje otwarć pierścienia monomeru w miejscach **a**, **b** i **c** podczas propagacji są zbliżone do wartości otrzymanych w badaniu reakcji inicjowania, co przy założeniu, że $\text{Me}_3\text{SiO}^-\text{Li}^+$ ma reaktywność podobną do reaktywności $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-\text{Li}^+$, co pozwala na wybór właściwego rozwiązania numerycznego (tabela 1). Bardziej szczegółowych informacji dotyczących reaktywności obu rodzajów centrów aktywnych dostarcza analiza wartości prawdopodobieństw warunkowych [11].

MECHANIZM ADDYCJI MONOMERU DO AKTYWNEGO CENTRUM W POLIMERYZACJI ANIONOWEJ

Znaczna różnica regioselektywności układów z przeciwjonem litowym i potasowym wskazuje na istotne różnice w mechanizmie propagacji. O oddziaływaniu aktywnego centrum propagacji (pary jonowej $\sim\text{SiO}^-\text{Mt}^+$) z monomerem mogą decydować trzy następujące czynniki [równania (5a)—(5c)] [11, 14]:

A) Tworzenie nowego wiązania Si-O; wówczas atak nukleofilowy anionu powinien być skierowany na najbardziej elektrofilowy atom krzemu, tj. Ph_2Si , co



proceedzi do otwarcia **a** [równanie (5a)].

B) Rozerwanie wiązania Si-O w pierścieniu; wówczas uprzywilejowany jest kierunek ataku z utworzeniem najtrwalszego anionu, tj. $\sim\text{Ph}_2\text{SiO}^-$ [otwarcie **b**, równanie (5b)].

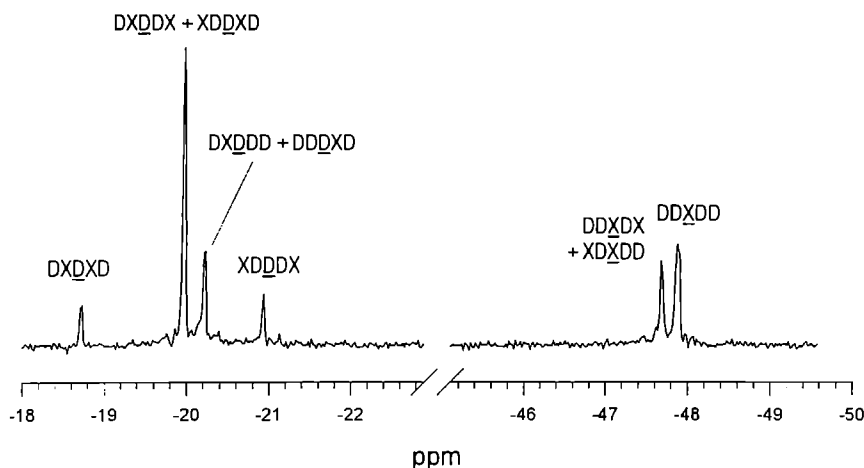
C) Oddziaływanie monomeru z przeciwjonem; rozerwaniu powinno ulec wiązanie z najbardziej zasadowym atomem tlenu, tj. $\sim\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2^-$ [otwarcie **c**, równanie (5c)].

Ponieważ kation litowy wykazuje dużą skłonność do koordynacji z ośrodkami nukleofilowymi, można było oczekiwać, że oddziaływanie z monomerem (I) będzie odgrywać znaczną rolę, co w trakcie propagacji powinno prowadzić do przeważającego udziału otwarcia pierścienia w miejscu **c** (DXD). W rzeczywistości udział tego otwarcia wynosi tylko 50% (tabela 1). Zaskakująco dużo, bo również ok. 50%, stanowią pozostałe otwarcia, DDX i XDD, co sugeruje, że oddziaływanie kationu z atomem tlenu sąsiadującym z grupą difenylosililową jest równie prawdopodobne, mimo iż powinien on wykazywać znacznie słabszą nukleofilowość.

Kation potasowy skompleksowany z eterem koronowym nie jest zdolny do silnego oddziaływania z monomerem. Dominującym kierunkiem reakcji z monomerem jest tu kierunek **b**, generujący triadę DDX (ponad 70%). Wskazuje to na znaczenie czynnika B (trwałości powstającego anionu), decydujące o kierunku reakcji. Reakcja w tym przypadku przebiega przez późny stan przejściowy, w którym o szybkości procesu decyduje rozerwanie wiązania Si-O. Nie ma zróżnicowania regioselektywności pomiędzy anionami $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-$ i $\sim\text{Ph}_2\text{SiO}^-$, co sugeruje zmniejszoną reaktywność $\sim\text{Me}_2\text{SiO}^-$ w tym układzie, wynikającą być może z dużego wymiaru kationu w parze jonowej, utrudniającego zbliżenie anionu do monomeru.

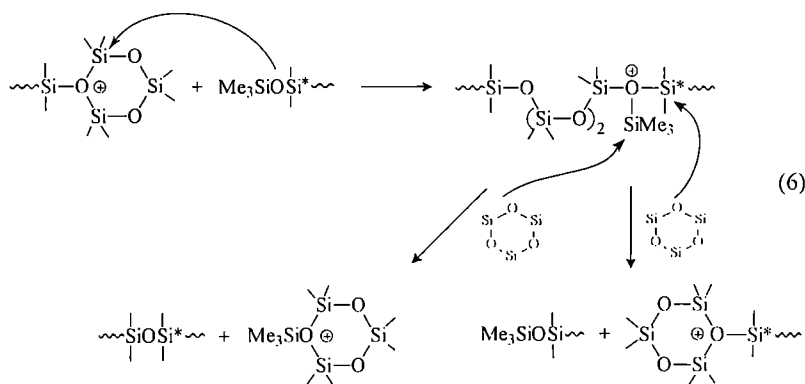
MECHANIZM ADDYCJI MONOMERU DO AKTYWNEGO CENTRUM W POLIMERYZACJI KATIONOWEJ

Badania sekwencji końcowych w polimerach otrzymanych metodą kationową wykazały, że przeniesienie



Rys. 2. Przykład widma ^{29}Si -NMR poli(difenylosiloksano-ko-dimetylosiloksanu) otrzymanego w wyniku kationowej polimeryzacji monomeru (I) inicjowanej $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Fig. 2. Illustrative ^{29}Si NMR spectrum of poly(diphenylsiloxane-co-dimethylsiloxane) prepared by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -initiated cationic polymerization of monomer (I)



łańcucha na końcową grupę trimetylosililową w polimeryzacji prowadzonej wobec Me_3SiOTf jest bardzo szybkie i prowadzi do losowej dystrybucji końców łańcucha [równanie (6)] [10]. W połączeniu z obserwowaną znaczną chemoselektywnością (rys. 2) dowodzi to dużej różnicy reaktywności pomiędzy wiązaniami Si-O w grupie końcowej i wewnątrz łańcucha.

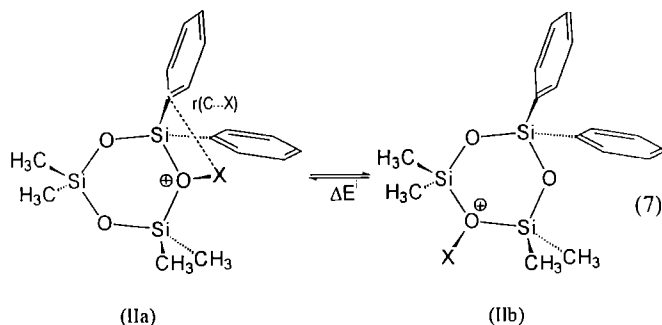
Proces kationowy także nie przebiega regioselektywnie (tabela 1). Analiza statystyczna prowadzi do kilku par rozwiązań, w których jedno z otwarć (DDX lub XDD) nie występuje. Wielość rozwiązań może wynikać z niedokładności metody NMR, ale także ze specyfiki układu zależności matematycznych. Badanie rozkładu sekwencji końcowych w polimerze otrzymanym wobec inicjatora dwufunkcyjnego pozwoliło jednak na wybranie najbardziej prawdopodobnego rozwiązania numerycznego [9]. Monomer ulega addycji do łańcucha, generując głównie triadę DXD w wyniku zgodnego z przewidywaniami ataku najbardziej zasadowego atomu tlenu na elektrofilowe centrum na końcu łańcucha. Jednakże w znacznym stopniu następuje także reakcja mniej zasadowego atomu tlenu z centrum aktywnym, prowadząca do otwarcia, które generuje triadę DDX.

OBLICZENIA AB INITIO

Aby wytłumaczyć zaskakująco małą regioselektywność zarówno w układach kationowych, jak i anionowych przeprowadziliśmy obliczenia *ab initio* na poziomie HF/3-21G* struktury i energii kompleksów monomeru (I) z kationami H^+ , H_3Si^+ , Li^+ i K^+ , w których kation jest związany z każdym z dwóch nierównocennych

T a b e l a 3. Różnice energii (ΔE) (HF/3-21G*) pomiędzy dwiema strukturami kompleksów kationów z monomerem [(IIa) i (IIb) w równaniu (7)] oraz odległości (R) centralnego atomu kationu od atomu węgla *ipso* w pierścieniu benzenowym w strukturach (IIa)
T a b l e 3. Energy difference ΔE (HF/3-21G*) between two monomer-cation complex structures [(IIa) and (IIb) in eqn. (7)] and distance of cation's central atom from *ipso* carbon atom in benzene ring in structure (IIa)

Kation (X)	ΔE , kJ/mol	$R(\text{C}^-\text{X})$, Å
H^+	11,7	2,81
SiH_3^+	7,5	3,35
Li^+	50,2	2,29
K^+	12,5	3,0



atomów tlenu w cząsteczce cyklotrisiloksanu (równanie 7, tabela 3).

We wszystkich przypadkach niespodziewanie bardziej trwale okazały się struktury, w których kation jest związany ze słabiej zasadowym atomem tlenu $\sim\text{Ph}_2\text{SiOSiMe}_2\sim$ [struktury (IIa)]. Stabilizacja wynika z oddziaływań kationu z pierścieniem fenylovym. Choć obliczone różnice energii pomiędzy obydwostrukturami kompleksów mogą być obciążone znacznym błędem ze względu na stosunkowo niezaawansowany poziom obliczeń (podyktowany wymiarami cząsteczek i związanymi z tym wymaganiami komputerowymi) oraz na fakt, że w obliczeniach pominięto wpływ oddziaływań z rozpuszczalnikiem i przeciwjonem (TfO^- lub $\sim\text{SiO}^-$), to wyniki te stanowią ważny dowód jakościowy specyficznego wpływu podstawników fenylovych zmniejszającego selektywność otwarcia pierścienia monomeru. Podobne oddziaływania były uprzednio obserwowane w badaniach krystalograficznych kompleksów fenylosilanów z kationami metali alkalicznych [17].

PODSUMOWANIE

Analiza rozkładu sekwencji w polimerze 2,2-difenylo-4,4,6,6-tetrametylocyklotrisiloksanu wykazała, że zarówno w anionowej, jak i w kationowej polimeryzacji tego monomeru reakcje rozrywania łańcucha siloksanowego nie odgrywają istotnej roli nawet w warunkach wysokich stopni jego przereagowania ($> 95\%$). Addycja monomeru następuje nie regioselektywnie, zatem podstawniki fenylove nie są rozmieszczone ściśle regularnie wzdłuż łańcucha. Regioselektywność otwarcia pierścienia monomeru zależy jednak w znacznym stopniu od rodzaju inicjatora. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykazały, że brak regioselektywności w tym układzie może wynikać z oddziaływań kationu z pierścieniem fenylovym stabilizujących struktury, w których kation oddziałuje z mniej zasadowym atomem tlenu związanym z grupą Ph_2Si .

Analiza sekwencji dostarcza ważnych informacji o mechanizmie polimeryzacji — zarówno w odniesieniu do udziału reakcji ubocznych, jak i do czynników wpływających na kierunek otwarcia pierścienia monomeru. Jest więc ona dobrym narzędziem diagnostycz-

nym do oceny chemo- i regioselektywności polimeryzacji cyklotrisiloksanów z różnymi podstawnikami. Ocena rozkładu sekwencji metodą NMR w połączeniu z analizą statystyczną może mieć także zastosowanie do badań mechanizmu polimeryzacji innych klas monomerów pod warunkiem, że możliwe jest ilościowe oznaczenie udziału poszczególnych pentad w polimerze.

Praca została wykonana w ramach finansowanego przez KBN projektu badawczego nr 3 T09A 030 15.

LITERATURA

1. Chojnowski J.: *Polimery* 2001, **46**, 462.
2. Kennan J. J.: „Siloxane Copolymers” w „Siloxane Polymers” (red. Clarson S. J., Semlyen J. A.), Ellis Horwood-PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs 1993, str. 72.
3. Kendrick T. C., Parbhoo B., White J. W.: w „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” (red. Patai S., Rappoport Z.), J. Wiley and Sons, Chichester 1989, str. 1289.
4. Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Ratsimihety A.: „Side Group Modified Polysiloxanes” w „Silicon-Containing Polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2000, str. 79.
5. Klok H. A., Eibeck P., Möller M., Reinholdt D. N.: *Macromolecules* 1997, **30**, 795.
6. Crivello J. V., Lohden G.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8057.
7. Różga K., Chojnowski J.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992, **2**, 297.
8. Różga-Wijas K., Chojnowski J., Zundel T., Boileau S.: *Macromolecules* 1996, **29**, 2711.
9. Chojnowski J., Cypryk M., Kaźmierski K., Fortuniak W.: w *ACS Symp. Series 729* (red. Clarson S. J., Fitzgerald J. J., Owen M. J., Smith S. D.), ACS, Washington D. C. 2000.
10. Kaźmierski K., Cypryk M., Chojnowski M.: *Macromol. Symp.* 1998, **132**, 405.
11. Cypryk M., Kaźmierski K., Fortuniak W., Chojnowski J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1536.
12. Jancke H., Englehardt G., Kriegerman H., Keller F.: *Plaste Kautschuk* 1979, **26**, 612.
13. Babu G. N., Christopher S. S., Newmark R. A.: *Macromolecules* 1987, **20**, 2654.
14. Mazurek M., Ziętera J., Sadowska W., Chojnowski J.: *Makromol. Chem.* 1980, **181**, 777.
15. Chojnowski J., Cypryk M.: „Synthesis of Linear Polysiloxanes” w „Silicon-Containing Polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2000, str. 3.
16. Lowry G. G.: „Markov Chains and Monte Carlo Methods in Polymer Science”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1970.
17. Eaborn C., Izod K., Smith J. D.: *J. Organometal. Chem.* 1995, **500**, 89.