

ANDRZEJ DUDA, ADAM KOWALSKI,
JAN LIBISZOWSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
E-mail: anduda@bilbo.cbmm.lodz.pl

Kinetyka i mechanizm polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu inicjowanej oktanianem cyny(II)

THE KINETICS AND MECHANISM OF TIN(II) OCTOATE-INITIATED POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE

Summary — A review with 34 references covering recent studies on tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Okt})_2$)-initiated polymerization of ϵ -caprolactone in tetrahydrofuran as solvent at 80°C is presented. Kinetic data (by dilatometry) and structural studies (by MALDI-ToF mass spectrometry) have shown the $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ -initiated polymerization to proceed by the active-chain-end mechanism (eqns. 2a—2d) with tin(II) alkoxides as active centers. The actual initiator is OktSnOR which is formed in the reaction of exchange $-\text{SnOkt} + \text{ROH} \rightleftharpoons -\text{Sn-OR} + \text{OktH}$, where ROH is the compound containing the hydroxyl group like water, alcohol or a hydroxyacid, present accidentally in, or added intentionally to, the polymerization mixture. These results rule out the activated-monomer mechanism (eqns. 1a—1b) as a possibility, according to which propagation would involve a nucleophilic attack of the $-\text{OH}$ group-terminated macromolecule on the monomer $-\text{Sn}(\text{Okt})_2$ complex.

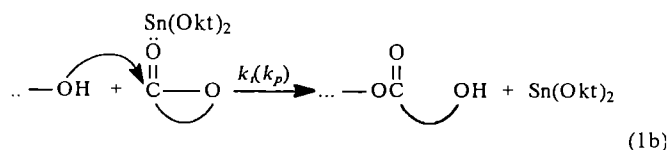
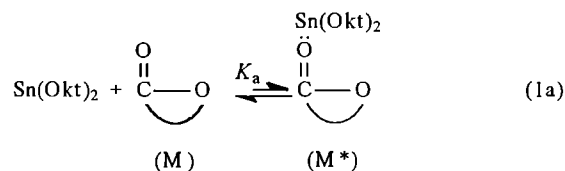
Key words: ϵ -caprolactone, tin(II) octoate, mechanism of polymerization, kinetics of polymerization, active centers, MALDI-ToF mass spectrometry.

Oktanian cyny(II) $\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ — $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ jest jednym z najczęściej stosowanych inicjatorów w homopolimeryzacji cyklicznych estrów, np. ϵ -kaprolaktonu (KL) [1—8] lub laktydów (LA) [8—26], oraz w syntezie kopolimerów blokowych, szczepionych i polimerów rozgałęzionych. Niektóre z tych produktów znajdują zastosowanie jako polimery biomedyczne [20—25]. Ponadto, pochodne cyny(II) stosuje się na skalę przemysłową w syntezie polilaktydu — biodegradowalnego tworzywa termoplastycznego [23, 26].

Mimo, że polimeryzacja inicjowana $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ jest od ponad dwudziestu lat przedmiotem systematycznych badań, brakuje jednoznacznego, udokumentowanego danymi doświadczalnymi, poglądu na przebieg tego procesu. Proponowane mechanizmy takiej polimeryzacji można najczęściej zaliczyć do jednej z dwóch grup — aktywowanego monomeru [10, 13, 14, 17] lub aktywnego końca łańcucha [3—9, 16]. W obydwu mechanizmach wymagana jest w układzie obecność, oprócz $\text{Sn}(\text{Okt})_2$, koinicjatora zawierającego grupę hydroksylową (ROH) — alkoholu, hydroksykwasu lub wody.

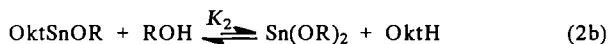
W mechanizmie aktywowanego monomeru przyjmuje się ponadto, iż $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ tworzy kompleks z monome-

rem (M). Zaktywowany w ten sposób monomer (M^*) ulega następnie reakcji podstawienia nukleofilowego grupą hydroksylową ($\dots\text{-OH}$) małej cząsteczki koinicjatora (inicjowanie) lub rosnącej makrocząsteczki poliestru (propagacja):



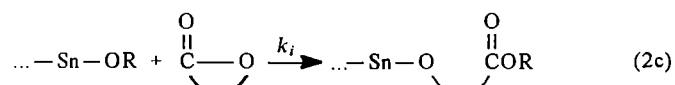
gdzie: Okt — grupa karboksylowa $\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$, K_a — stała równowagi kompleksowania, k_i — stała szybkości inicjowania, k_p — stała szybkości propagacji.

Natomiast w mechanizmie aktywnego końca łańcucha zakłada się najczęściej, że rzeczywisty inicjator — alkohol cyny(II) — powstaje w reakcji wymiany ROH i grupy karboksylowej $\text{Sn}(\text{Okt})_2$:

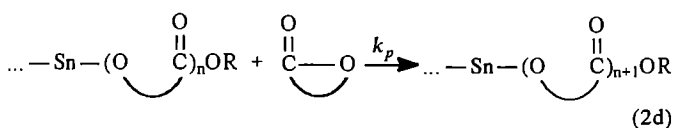


Reakcje prowadzące do powstania łańcucha poliesteru polegają na wbudowywaniu monomeru między wiązanie cyna—tlen w (makro)alkoholanie cyny(II).

— Inicjowanie:



— Propagacja:



W przypadku polimeryzacji przebiegającej zgodnie z mechanizmem aktywnego końca łańcucha, atomy Sn pochodzące z $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ powinny być kowalencyjnie związane z rosnącymi łańcuchami poliesteru.

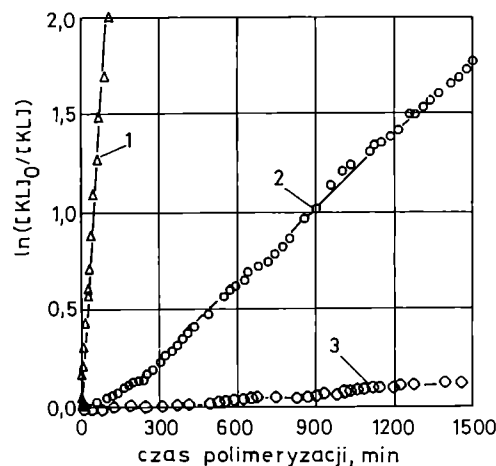
Niniejszy artykuł stanowi podsumowanie wyników badań polimeryzacji KL inicjowanej $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ w obecności alkoholu butylowego (BuOH) jako koinicjatora, przeprowadzonych ostatnio w naszym Zakładzie i w większości opublikowanych prac [4—8]. Wykażemy, że zarówno wyniki badań kinetycznych (metodą dylatometryczną), jak i analiza struktury powstających makrocząsteczek poli(ϵ -kapolaktonu) (metodą spektrometrii masowej MALDI-ToF), jednoznacznie wskazują na występowanie w układzie $\text{KL}/\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ mechanizmu aktywnego końca łańcucha.

KINETYKA POLIMERYZACJI ϵ -KAPROLAKTONU INICJOWANEJ OKTANIANEM CYNII [4—7]

Kinetykę polimeryzacji KL inicjowaną $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ badaliśmy w tetrahydrofuranie (THF) jako rozpuszczalniku w temp. 80°C . Do pomiaru chwilowego stężenia KL ($[\text{KL}]$) zastosowaliśmy metodę dylatometryczną; wyniki przedstawia rys. 1. Prostoliniowy kształt zależności kinetycznych w półlogarytmicznym układzie współrzędnych wskazuje na stałość stężenia aktywnych centrów propagacji oraz praktyczne wyeliminowanie reakcji zakończenia. W analizie wyników badań szybkości procesu możemy więc brać pod uwagę jedynie reakcje prowadzące do wzrostu łańcucha poli(ϵ -kapolaktonu) (PKL).

Polimeryzacja KL, z początkowym stężeniem $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ ($[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$) równym $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ i bez celowo wprowadzonego koinicjatora, jest procesem powolnym (rys. 1, prosta 2) koinicjowanym przez związki zawierające grupy hydroksylowe (ROH), obecne w mieszaninie reakcyjnej jako zanieczyszczenia. W omawianej polimeryzacji otrzymano, po całkowitym przereagowaniu mono-

meru, poliester o ciężarze cząsteczkowym (M_n) równym 283 000. Jeżeli założymy, że jedna cząsteczka ROH daje początek jednej makrocząsteczce, oznaczona wartość M_n odpowiada początkowemu, określającemu poziom zanieczyszczeń w badanym układzie, stężeniu ROH ($[\text{ROH}]_0$) wynoszącemu $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jednym ze źródeł tych zanieczyszczeń jest inicjator $\text{Sn}(\text{Okt})_2$. Na



Rys. 1. Kinetyka polimeryzacji ϵ -kapolaktonu (KL) inicjowana oktanianem cyny(II) — $\text{Sn}(\text{Okt})_2$. Warunki: $[\text{KL}]_0 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, rozpuszczalnik THF, temp. 80°C ; 1 — dodany alkohol butylowy $[\text{BuOH}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 2 — „czysty” $\text{Sn}(\text{Okt})_2$, 3 — dodany kwas 2-etyloheksanowy (OktH), $[\text{OktH}]_0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [7]
Fig. 1. The kinetics of $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ -initiated polymerization of ϵ -caprolactone (KL): $[\text{KL}]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0.05 \text{ mol/L}$, THF as solvent, temp. 80°C ; 1 — butanol added, 0.10 mol/L , 2 — “pure” $\text{Sn}(\text{Okt})_2$, 3 — 2-ethylhexanoic acid (OktH) added, 0.0065 mol/L [7]

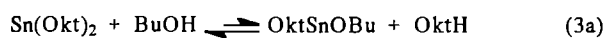
przykład, produkt handlowy firmy Aldrich zawiera, oprócz $\text{Sn}(\text{Okt})_2$, do 4,5%-mas. (10,6% mol.) kwasu 2-etyloheksanowego $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (OktH) i 0,5%-mas. (9,5% mol.) H_2O , ujawniających się w widmach $^1\text{H-NMR}$ w zakresie absorpcji protonów kwasowych ($\delta = 11 \text{ ppm}$). Po wielokrotnej destylacji $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ pod zmniejszonym ciśnieniem ($140^\circ\text{C}/0,3 \text{ Pa}$) zmniejszyliśmy zawartość protonów kwasowych do 1,8% mol. Wartość ta stanowi dolną granicę zanieczyszczeń, możliwą do uzyskania metodą destylacji. Jeżeli założymy, że źródłem tych zanieczyszczeń jest H_2O , a kwas powstaje w reakcji wymiany: $\dots\text{SnOkt} + \text{ROH} \rightleftharpoons \dots\text{SnOR} + \text{OktH}$, to stężenie H_2O w $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ powinno być równe 0,9%-mol. Stężenie początkowe $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ odpowiada stężeniu początkowemu wody $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Porównanie z $[\text{ROH}]_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, oszacowanym na podstawie wartości M_n powstałego poliesteru, prowadzi do wniosku, że łącznie monomer i rozpuszczalnik wniosły grupy hydroksylowe w stężeniu ok. $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Wpływ alkoholu butylowego i kwasu 2-etyloheksanowego na szybkość polimeryzacji [4, 7]

W obecności alkoholu butylowego, dodanego w stężeniu $[\text{BuOH}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, szybkość polimeryzacji $r_p = -d[\text{KL}]/[\text{KL}]dt = (1/t) \cdot \ln([\text{KL}]_0/[\text{KL}])$ wzrasta ok. 20 razy (rys. 1, prosta 1) w porównaniu z szybkością polimeryzacji bez BuOH. Wartość M_n PKL utworzonego w obecności BuOH wynosiła 2240, co odpowiada stężeniu makrocząsteczek $0,105 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a więc wartości prawie równej $[\text{BuOH}]_0$.

Natomiast kwas OktH, dodany celowo do mieszaniny reakcyjnej, wykazywał silne działanie inhibujące, nie wpływając przy tym na ciężar cząsteczkowy PKL. Już w stężeniu ok. dziesięciokrotnie mniejszym od $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ kwas ten ponad dwudziestokrotnie zmniejszał szybkość polimeryzacji (r_p) (rys. 1, prosta 3).

Powyższe wyniki wskazują na powstawanie w obecności BuOH co najmniej jednego produktu wymiany (OktSn-OBu), będącego rzeczywistym inicjatorem polimeryzacji KL:

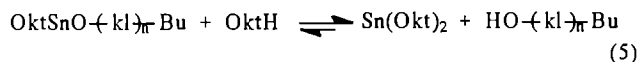


gdzie: kl — powtarzalna jednostka PKL: $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{O}$.

BuOH może działać nie tylko jako koinicjator, ale także jako przenośnik łańcucha:



Celowe zwiększenie stężenia OktH w mieszaninie reakcyjnej powoduje zmniejszenie stężenia aktywnych centrów wskutek występowania reakcji wymiany, podobnej do reakcji 3a:

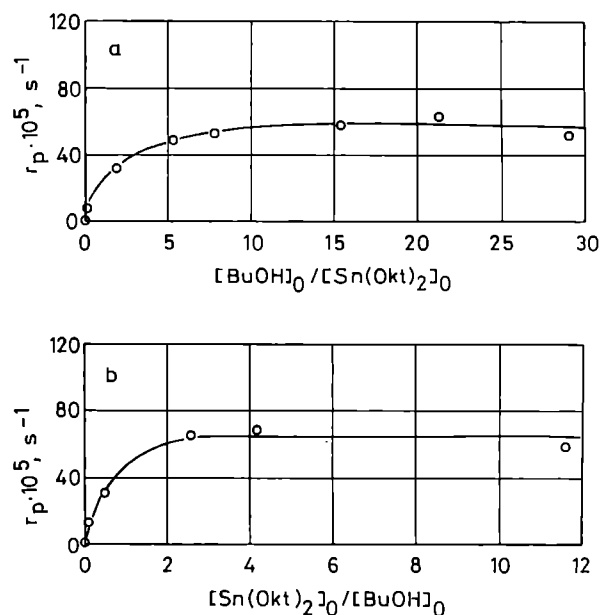


W konsekwencji następuje zmniejszenie szybkości polimeryzacji.

Zależność szybkości polimeryzacji od początkowych stężeń alkoholu butylowego i oktanianu cyny(II) [4, 7]

Bardziej systematyczne pomiary zależności szybkości polimeryzacji od $[\text{BuOH}]_0$ ze stałym $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ (rys. 2a) wykazały, że wzrost r_p następuje tylko do pewnej wartości stosunku $[\text{BuOH}]_0/[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$, a po jej przekroczeniu wartość r_p już się nie zmienia mimo dalszego zwiększania $[\text{BuOH}]_0$. Podobną zależność otrzymuje się podczas zwiększania $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ ze stałym $[\text{BuOH}]_0$ (rys. 2b).

Na podstawie schematów kinetycznych omówionych we wstępnej części artykułu można wyprowadzić zale-



Rys. 2. Zależność szybkości polimeryzacji KL (r_p) inicjowanej oktaniem cyny(II) — $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ od stosunku początkowych stężeń alkoholu *n*-butylowego (BuOH) i $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ ($[\text{BuOH}]_0/[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$) gdy: a) $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; b) $[\text{BuOH}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; ($[\text{KL}]_0 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, rozpuszczalnik THF, temp. 80°C) [7]

Fig. 2. The $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ -initiated polymerization rate of ϵ -caprolactone (KL) (r_p) in relation to $[\text{BuOH}]_0/[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$: (a) initial concentration $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0.05 \text{ mol/L}$, (b) $[\text{BuOH}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$; at $[\text{KL}]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$, in THF as solvent, at 80°C [7]

żności szybkości polimeryzacji od $[\text{BuOH}]_0$ i $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ w odniesieniu do obydwu alternatywnych mechanizmów. W polimeryzacji przebiegającej zgodnie z mechanizmem aktywowanego monomeru szybkość polimeryzacji r_p powinna być wprost proporcjonalna do $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ lub $[\text{BuOH}]_0$ bez względu na wartości tych stężeń:

$$r_p = d[\text{KL}]/[\text{KL}]dt = k_p K_a [\text{BuOH}]_0 [\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 \quad (6)$$

Konsekwencją mechanizmu aktywnego końca łańcucha jest natomiast wzrost r_p w obszarze stosunkowo małych stężeń początkowych BuOH lub $\text{Sn}(\text{Okt})_2$, a następnie ustalenie się wartości r_p w zakresie większych stężeń.

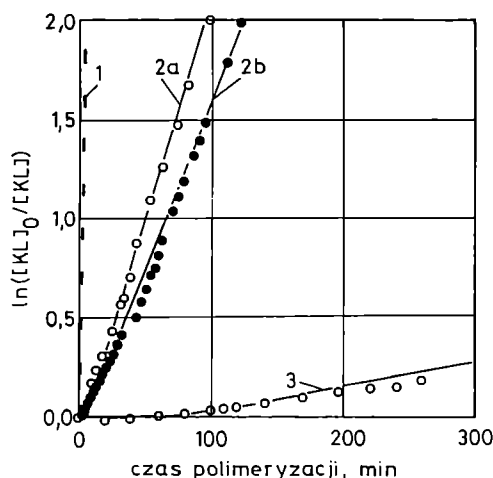
$$r_p \approx \frac{k_p [\text{BuOH}]_0 [\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0}{[\text{BuOH}]_0 + [\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0} \quad (7)$$

Wyniki przedstawione na rysunku 2 są więc zgodne z zależnością r_p od $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ lub $[\text{BuOH}]_0$ przewidywaną przez równanie (7) i wyprowadzoną w odniesieniu do mechanizmu aktywnego końca łańcucha na podstawie schematu (2). Zależność (7) jest zrozumiała intuicyjnie, gdyż na przykład zwiększenie $[\text{BuOH}]_0$ ze stałym $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ nie może doprowadzić do powstania

OktSnOBu lub $\text{Sn}(\text{OBu})_2$ w stężeniu większym niż $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0$ [równanie (3a)].

Porównanie szybkości polimeryzacji inicjowanej układami $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ lub $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$ [5, 6]

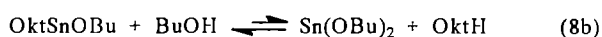
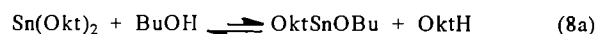
Dalszych dowodów na występowanie w omawianym układzie alkoholany cyny(II) jako aktywnych centrów propagacji dostarcza porównanie kinetycznych przebiegów polimeryzacji dwóch mieszanin inicjujących: $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ lub $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$ o identycznym układzie sumarycznym, tzn. $2[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = [\text{BuOH}]_0 = 2[\text{Sn}(\text{OBu})_2]_0 = [\text{OktH}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (rys. 3) [27].



Rys. 3. Porównanie kinetycznych przebiegów polimeryzacji KL inicjowanych $\text{Sn}(\text{OBu})_2$ (1), $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ (2a), $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$ (2b) lub $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ (3); warunki: $[\text{KL}]_0 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Sn}(\text{OBu})_2]_0 = [\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{OktH}]_0 = [\text{BuOH}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, rozpuszczalnik THF, temp. 80°C [27]

Fig. 3. The kinetic courses of polymerization of KL initiated with (1) $\text{Sn}(\text{OBu})_2$, (2a) $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$, (2b) $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$, and (3) $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ at $[\text{KL}]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}(\text{OBu})_2]_0 = [\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{OktH}]_0 = [\text{BuOH}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$, in THF as solvent, at temp. 80°C [27]

Załóżmy, że równowagi występujące w obydwu układach mogą być opisane następującymi równaniami:



Ostatecznie powinniśmy więc uzyskać identyczne składy mieszanin reakcyjnych, bez względu na to czy układ inicjujący stanowił $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$, czy też $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$.

Polimeryzacja KL inicjowana butanolanem cyny(II) (warunki: $[\text{Sn}(\text{OBu})_2]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, THF, temp. 80°C) jest bardzo szybka — całkowite przereagowanie monomeru następuje już po kilku minutach (rys. 3, prosta 1). W niezależnej pracy wykazaliśmy ponadto, że każda z

grup butoksyłowych $\text{Sn}(\text{OBu})_2$ rozpoczyna wzrost jednej makrocząsteczki, a aktywnymi centrami propagacji są odpowiednie makroalkoholany cyny(II) [28]. Po wprowadzeniu do układu OktH w stężeniu $0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ szybkość polimeryzacji zgodnie z oczekiwaniem maleje około 60-krotnie (rys. 3, prosta 2b). Jak już to omawialiśmy, powolna polimeryzacja w obecności $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ (rys. 3, prosta 3) znacznie przyspiesza się po dodaniu BuOH (rys. 3, prosta 2a): jej szybkość jest wówczas prawie identyczna z szybkością polimeryzacji inicjowanej układem $\text{Sn}(\text{OBu})_2/\text{OktH}$. Powyższy wynik wskazuje, że w obydwu układach mamy do czynienia z dynamicznymi procesami wymiany, opisywanymi równaniami (8a) i (8b), oraz że aktywnymi centrami wzrostu łańcucha w obydwu układach są alkoholany cyny(II).

ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII MASOWEJ MALDI-ToF DO BADANIA STRUKTURY MAKROZĄSTECZEK POWSTAJĄCYCH W POLIMERYZACJI KL INICJOWANEJ UKŁADEM $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ [8]

Wyniki badań kinetycznych, opisane w poprzedniej części niniejszego artykułu, sugerują iż w polimeryzacji KL inicjowanej układem $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ rzeczywistymi inicjatorami są mono- lub dibutanolan Sn(II) — odpowiednio OktSnOBu i $\text{Sn}(\text{OBu})_2$, a dalsze etapy procesu przebiegają podobnie jak z udziałem innych kowalencyjnych alkoholany metali wielowartościowych [25, 29]. Rosnące makrocząsteczki powinny więc być związane kowalencyjnie z grupami zawierającymi atomy Sn [poli(KL)-O-Sn-...].

Do bezpośredniej obserwacji makrocząsteczek poli(KL)-O-Sn-... zastosowaliśmy jedną z najnowszych odmian spektrometrii masowej, zwaną w skrócie MALDI-ToF (ang. *Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization Time-of-Flight*). Metoda MALDI-ToF pozwala na analizę polimerów bez fragmentacji i obserwację poszczególnych populacji makrocząsteczek o takim samym łańcuchu głównym, ale z różnymi grupami końcowymi [30].

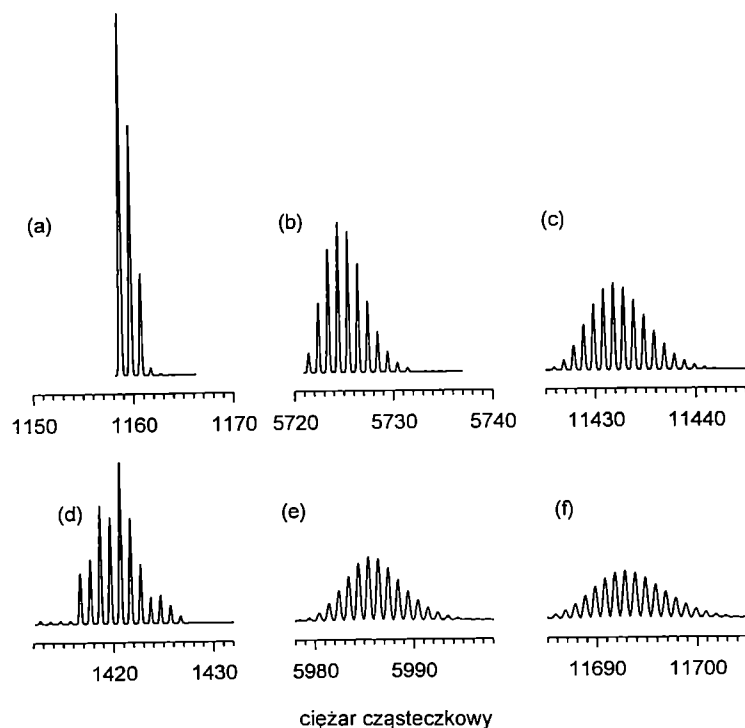
Rola rozkładu izotopowego — obliczone widma masowe

Widma masowe związków zawierających atomy cyny są szczególnie łatwe do rozpoznania. Nawet indywidualny związek cyny wykazuje charakterystyczny szereg pików masowych, pochodzących od dziesięciu naturalnych izotopów Sn (tabela 1) [31]. Związki węgla

T a b e l a 1. Naturalny rozkład izotopowy cyny [31]

T a b l e 1. Naturally occurring isotopic distribution of tin [31]

Liczba masowa izotopu	112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
Udział, %	0,95	0,65	0,34	14,24	7,57	24,01	8,58	32,97	4,17	5,98

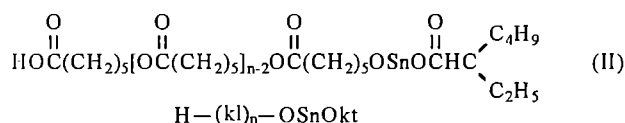
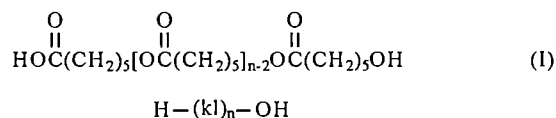


Rys. 4. Obliczone komputerowo rozkłady ciężarów cząsteczkowych oligomerów ϵ -kaprolaktonu: $\text{HO}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{H}$ o wzorze I (a—c) oraz $\text{HO}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{SnOkt}$ o wzorze II (d—f). Wartości n : 10 (a, d); 50 (b, e); 100 (c, f) [8]

Fig. 4. Computer-calculated molecular weight distributions of ϵ -caprolactone oligomers $\text{HO}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{H}$, formula I (a—c) and $\text{HO}[(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{SnOkt}$, formula II (d—f); $n = 10$ (a, d); 50 (b, e); 100 (c, f) [8]

o pochodzeniu naturalnym zawierają głównie izotopy ^{12}C i ^{13}C (odpowiednio 98,9% i 1,1%), co również prowadzi do powstawania charakterystycznych widm masowych, zwłaszcza w przypadku związków o większych ciężarach cząsteczkowych. Naturalne rozkłady izotopowe wodoru i tlenu wywierają znacznie mniejszy wpływ na kształt widm masowych i mogą być pominięte w przedstawionej poniżej analizie.

Stosując program komputerowy IsoPro3.0, dostępny w Internecie [32], można obliczyć oczekiwany rozkład ciężarów cząsteczkowych danego związku i porównać otrzymany obraz z widmem masowym uzyskanym doświadczalnie. Na przykład, na rys. 4 przedstawiono obliczone rozkłady ciężarów cząsteczkowych wybranych oligomerów KL: $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{OH}$ i $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{OSnOkt}$ o wzorach (I) i (II):

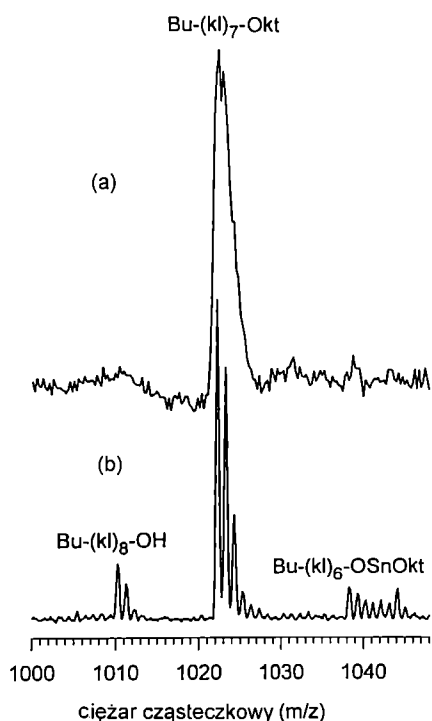


Rozkłady na rys. 4 zostały znormalizowane do identycznych pól powierzchni, tzn. odpowiadają takim samym stężeniom odpowiednich związków. Z porówna-

nia rozkładów a—c i d—f wynika, że obecność atomów Sn powoduje pojawienie się większej liczby pików izotopowych i znaczne zmniejszenie wysokości sygnałów, szczególnie w obszarze mniejszych ciężarów cząsteczkowych.

Wpływ obecności atomów Sn na charakter rozkładu ciężarów cząsteczkowych wyraźnie maleje ze wzrostem długości łańcucha polimeru. Oznacza to, że "multipletość" sygnałów, związana z rozkładem izotopowym Sn, można wykorzystać do identyfikacji struktury jedynie stosunkowo krótkich makrocząsteczek, o ciężarach cząsteczkowych nie przekraczających kilku tysięcy. Ponadto, analiza rzeczywistych widm masowych jest dodatkowo utrudniona wskutek aparaturowego poszerzenia sygnałów i ich zniekształcenia przez tło pochodzące od szumów. W obecnie stosowanych spektrometrach MALDI górny próg detekcji związany z analizą subtelnej struktury sygnałów wynosi ok. $m/z = 2000$.

Obserwacja rozkładu izotopowego jest możliwa pod warunkiem, że widmo było zarejestrowane z tzw. reflektorem przedłużającym czas przelotu zjonizowanych cząsteczek, co prowadzi do zwiększenia zdolności rozdzielczej aparatu. Widać to wyraźnie z porównania fragmentów widm zarejestrowanych w trybie liniowym oraz z reflektorem, w których występują sygnały następujących oligomerów KL: $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_7\text{O}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$, $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_8\text{OH}$ i $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_6\text{OSnO}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$ (rys. 5). W razie zastosowania trybu liniowego piki izotopowe ulegają nałożeniu, a sygnały o mniejszej intensywności znikają w tle.

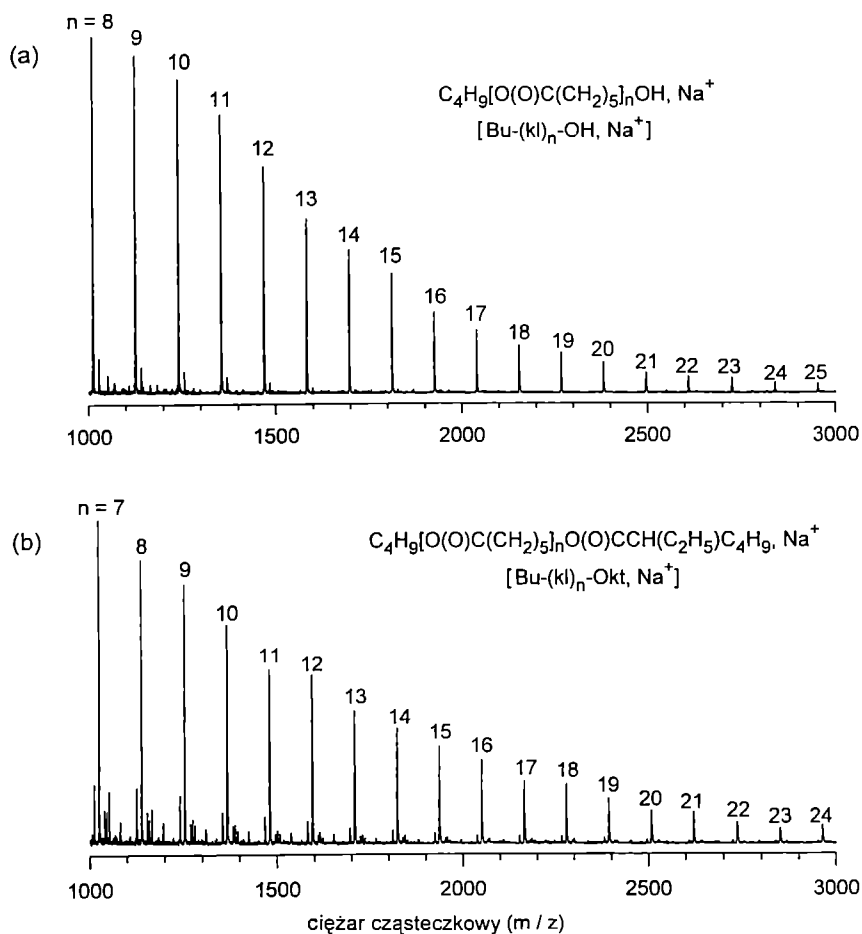


Analiza mieszanin reakcyjnych $\text{KL}/\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$

Na rysunku 6 porównano widma masowe dwóch próbek PKL otrzymanych pod wpływem dwóch układów inicjujących $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ różniących się początkowym stężeniem $\text{Sn}(\text{Okt})_2$. Pozostałe warunki polimeryzacji były takie same, mianowicie $[\text{KL}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{BuOH}]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, temp. 80°C . Zastosowane stężenie BuOH zapewniało, po całkowitym prze-

Rys. 5. Porównanie widm MALDI-ToF oligomerów ϵ -kaprolaktonu: $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_7\text{O}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$ czyli $\text{Bu}(-\text{kl})_7\text{Okt}$, $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_8\text{OH}$ czyli $\text{Bu}(-\text{kl})_8\text{OH}$ i $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_6\text{OSn}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$ czyli $\text{Bu}(-\text{kl})_6\text{OSnOkt}$, zarejestrowanych w trybie liniowym (a) i reflektorem (b) [27]

Fig. 5. The MALDI-ToF spectra of ϵ -caprolactone oligomers, viz., $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_7\text{O}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$ or $\text{Bu}(-\text{kl})_7\text{Okt}$, $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_8\text{OH}$ or $\text{Bu}(-\text{kl})_8\text{OH}$, and $\text{C}_4\text{H}_9[\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_5]_6\text{OSn}(\text{O})\text{CC}_7\text{H}_{15}$ or $\text{Bu}(-\text{kl})_6\text{OSnOkt}$ registered in (a) linear and (b) reflector mode [27]



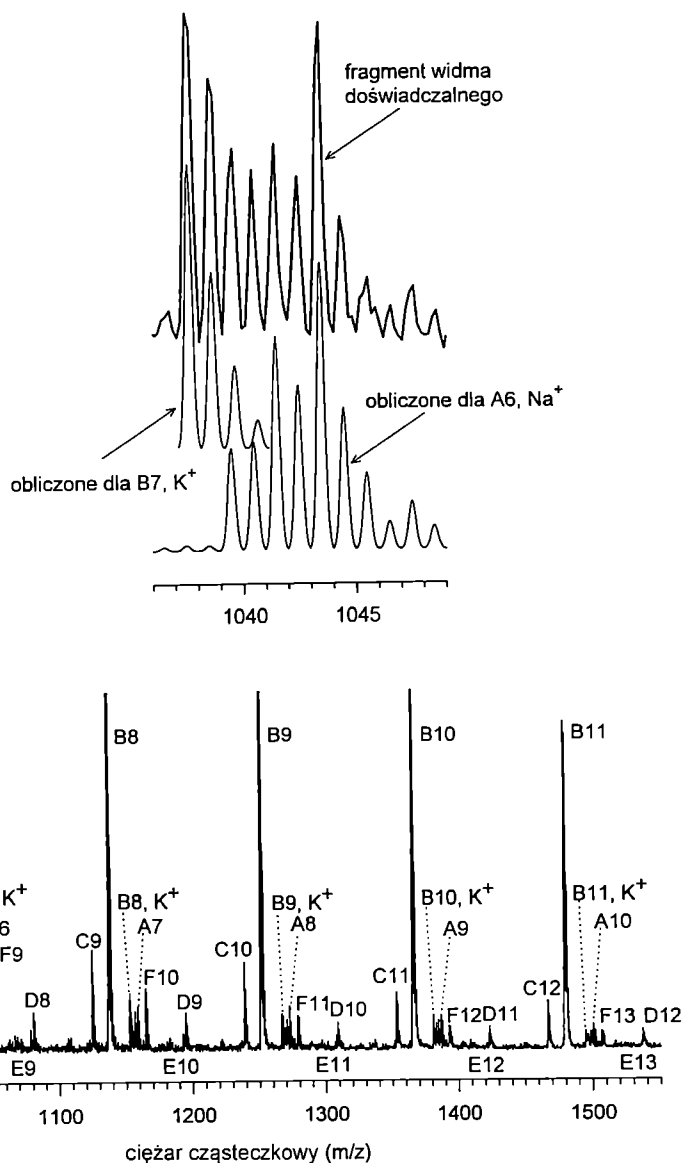
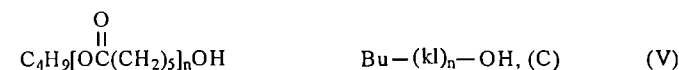
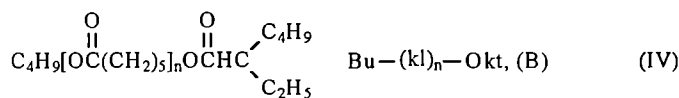
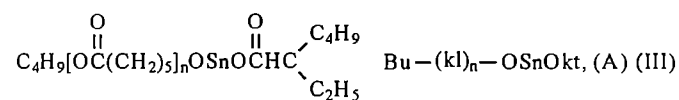
Rys. 6. Widma MALDI-ToF mieszanin reakcyjnych: ϵ -kaprolakton/oktanian cyny(II)/alkohol n -butylowy. Warunki: $[\text{KL}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,01$ (a) lub $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (b), $[\text{BuOH}]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, rozpuszczalnik THF, temp. 80°C [8, 27]

Fig. 6. The MALDI-ToF spectra of the ϵ -caprolactone/ $\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ reacting mixtures: conditions: $[\text{KL}]_0 = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 =$ (a) 0.01 , (b) 1.0 mol/L , $[\text{BuOH}]_0 = 0.15 \text{ mol/L}$, THF as solvent, temp. 80°C [8, 27]

reagowaniu monomeru, otrzymanie oligomerów KL o $M_n \approx 800$, a więc w zakresie ciężarów cząsteczkowych umożliwiających analizę rozkładów izotopowych na widmach MALDI.

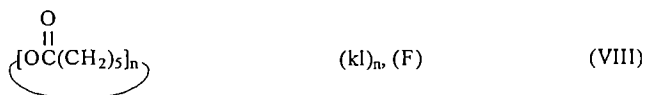
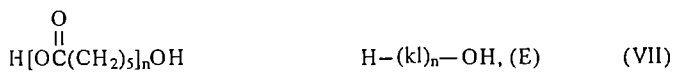
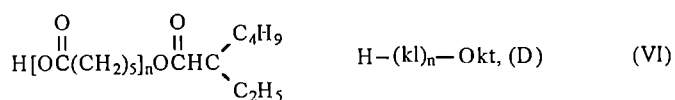
W widmie mieszaniny reakcyjnej, w której $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, występuje tylko jedna seria sygnałów, powtarzających się regularnie co 114 jednostek m/z (rys. 6a). Ta ostatnia wartość odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu jednostki powtarzalnej PKL. Na podstawie wartości m/z , oznaczonych w odniesieniu do poszczególnych sygnałów, stwierdziliśmy że odpowiadają one oligomerom o strukturze HO-(kl)_n-Bu kationowanym przez Na⁺. Widmo mieszaniny ze stukrotnie

większym początkowym stężeniem Sn(Okt)₂ (rys. 6b) wykazuje podobny charakter, ale dominująca seria sygnałów pochodzi od struktury Okt-(kl)_n-Bu, Na⁺.



Rys. 7. Fragment ($m/z = 1000$ — 1500) widma MALDI-ToF przedstawionego na rys. 6b oraz porównanie powiększonego zakresu, od 1036 do 1049 m/z (linia pogrubiona), z obliczonymi komputerowo rozkładami ciężarów cząsteczkowych oligomerów Bu-(kl)₇-Okt, K⁺ (B7, K⁺) i Bu-(kl)₆-OSnOkt, Na⁺ (A6, Na⁺) (linie cienkie) [8]. Symbole A—F odpowiadają wzorom (III)—(VIII)

Fig. 7. Part ($m/z = 1000$ — 1500) of the MALDI-ToF spectrum of Fig. 6a and comparison of the expanded range 1036—1049 m/z (thick line), with the computer-calculated molecular weight distributions predicted for Bu-(kl)₇-Okt, K⁺ (B7, K⁺) and Bu-(kl)₆-OSnOkt, Na⁺ (A6, Na⁺) (thin line); symbols A—F correspond to formulas (III)—(VIII)



Ponadto, w widmie na rysunku 6b są widoczne jeszcze inne, powtarzające się regularnie (co 114 m/z) sygnały o mniejszej intensywności. Struktura subtelna tego widma jest znacznie lepiej widoczna na fragmencie, w zakresie m/z od 1000 do 1500 (rys. 7), ujawniającym powstawanie, w mieszaninie KL/Sn(Okt)₂/BuOH, co najmniej sześciu populacji makrocząsteczek — A, B, C, D, E i F — zgodnie z przypisaniem struktur podanymi wzorami (III)—(VIII). Wszystkie sygnały zaznaczone na rys. 7 odpowiadają adduktom Na⁺, z wyjątkiem serii B odpowiadającej adduktom K⁺.

Tabela 2 zawiera porównanie ciężarów cząsteczkowych obliczonych w odniesieniu do danej struktury za pomocą programu IsoPro3.0 — (M_o) odpowiadających położeniu pików izotopowych o maksymalnej intensywności oraz M_d — oznaczonych doświadczalnie na podstawie wartości m/z , z widm MALDI [27]. Różnice między M_o i M_d nie przekraczają 0,01%, co potwierdza dużą użyteczność spektrometrii masowej MALDI-ToF w analizie strukturalnej polimerów.

Jeden z sygnałów populacji A, mianowicie Bu-(kl)₆-OSnOkt, Na⁺ (A6, Na⁺), został na rys. 7 powiększony (linia pogrubiona). Na sygnał ten nakładają się częściowo, od strony mniejszych wartości m/z , piki pochodzące od makrocząsteczek Bu-(kl)-Okt, K⁺ (B7, K⁺). Odpowiednie, obliczone rozkłady izotopowe dotyczące A6, Na⁺ i B7, K⁺ są pokazane na tym samym rysunku cienkimi liniami. Suma obliczonych rozkładów bardzo wiernie odtwarza widmo doświadczalne.

Przedstawiona powyżej analiza widm MALDI-ToF jednoznacznie i bezpośrednio wskazuje na obecność w mieszaninie polimeryzacyjnej KL/Sn(Okt)₂/BuOH populacji A o strukturze Bu-(kl)_n-OSnOkt. Wniosek ten wynika nie tylko ze zgodności przewidywanych i doświadczalnych ciężarów cząsteczkowych, ale również rozkładów izotopowych.

MECHANIZM POLIMERYZACJI KL INICJOWANEJ Sn(Okt)₂

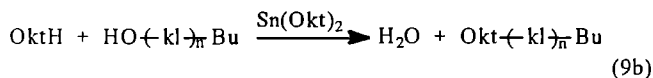
Powstawanie populacji Bu-(kl)_n-OSnOkt może być wyjaśnione na podstawie reakcji (3a, b) diskutowanych już powyżej w związku z badaniami kinetycznymi. Reakcje (4) i (5) przedstawiają sposób, w jaki tworzą się makrocząsteczki Bu-(kl)_n-OH. Obecność populacji Bu-(kl)_n-Okt wśród produktów polimeryzacji wymaga uzupełnienia schematu tego procesu o następujące reakcje wymiany estrowej i estryfikacji:



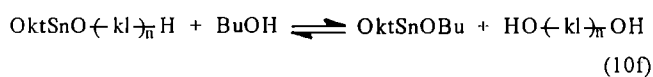
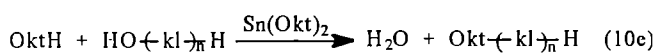
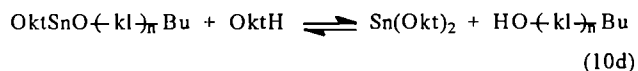
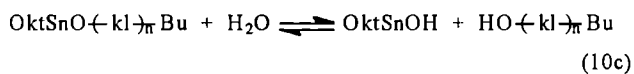
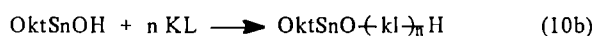
T a b e l a 2. Porównanie ciężarów cząsteczkowych oznaczonych doświadczalnie z widm MALDI-ToF (M_d) z ciężarami cząsteczkowymi obliczonymi za pomocą programu IsoPro3.0 (M_o) w odniesieniu do różnych populacji makrocząsteczek wykrytych w mieszaninie KL/Sn(Okt)₂/BuOH w zakresie m/z od 1000 do 1500 (rys. 7) [27]

T a b l e 2. Comparison of experimental (M_d) with calculated (IsoPro 3.0) molecular weights at the isotopic peak of the maximum intensity (M_o) of various macromolecules detected in the KL/Sn(Okt)₂/BuOH reacting mixtures over the $m/z = 1000-1500$ region (Fig. 7) [27]

Seria wg wzorów (III)—(VIII)	Kation	Ciężar cząsteczkowy	Liczba merów KL w łańcuchu PKL							
			6	7	8	9	10	11	12	13
A	Na ⁺	M_d	1043,51	1157,43	1271,49	1385,62	1499,72			
		M_o	1043,47	1157,54	1271,61	1385,68	1499,75			
B	Na ⁺	M_d		1021,59	1135,64	1249,74	1363,80	1477,83		
		M_o		1021,64	1135,71	1249,78	1363,85	1477,92		
B	K ⁺	M_d		1037,64	1151,68	1265,72	1379,80	1493,87		
		M_o		1037,61	1151,69	1265,75	1379,82	1493,89		
C	Na ⁺	M_d			1009,62	1123,54	1237,70	1351,79	1465,77	
		M_o			1009,61	1123,68	1237,74	1351,81	1465,88	
D	Na ⁺	M_d			1079,55	1193,67	1307,71	1421,82	1535,88	
		M_o			1079,65	1193,72	1307,79	1421,85	1535,92	
E	Na ⁺	M_d				1067,59	1181,77	1295,71	1409,73	1523,79
		M_o				1067,61	1181,68	1295,75	1409,82	1523,89
F	Na ⁺	M_d				1049,56	1163,67	1277,70	1391,78	1505,81
		M_o				1049,60	1163,67	1277,74	1391,81	1505,88

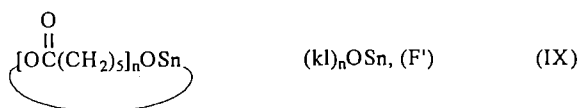


Inicjowanie polimeryzacji KL powstającą w reakcji (9a) hydroksypochoodną cyny prowadzi do pojawienia się populacji $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{OH}$ i $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{Okt}$. Woda będąca ubocznym produktem estryfikacji (9b) może spełniać rolę koinicjatora i przenośnika łańcucha, dając również populacje $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{OH}$ i $\text{H}-(\text{kl})_n-\text{Okt}$ (równania 10a—f).

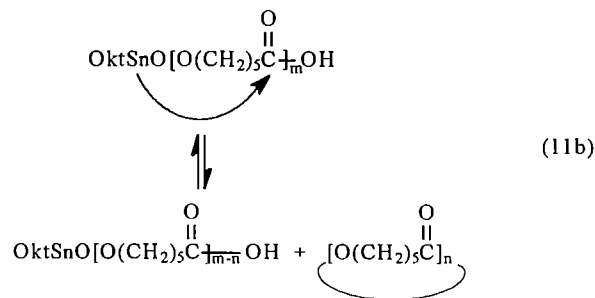
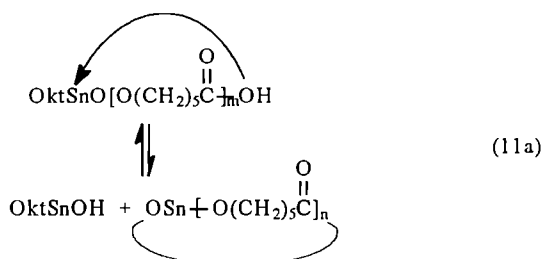


Powstawanie frakcji oligomerów cyklicznych $(\text{kl})_n$ w wyniku ataku nukleofilowego aktywnego centrum na grupę estrową w jednostce powtarzalnej własnej makrocząsteczki jest typową reakcją uboczną w polimeryzacji KL. Bardziej szczegółowe omówienie tego zjawiska znajduje się m.in. w opublikowanych przez nas pracach [29, 33].

W mieszaninie polimeryzacyjnej $\text{KL}/\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{KL}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Sn}(\text{Okt})_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, THF, temp. 80°C) zaobserwowaliśmy oprócz populacji $(\text{kl})_n$ serię oligomerów cyklicznych o strukturze $(\text{kl})_n\text{OSn}$ (F'), zawierających atomy cyny [wzór (IX)].



Interesujący jest fakt, że w mieszaninie polimeryzacyjnej $\text{KL}/\text{Sn}(\text{Okt})_2/\text{BuOH}$ nie zaobserwowaliśmy oligomerów $(\text{kl})_n-\text{OSn}$. Należy więc przypuszczać, że powstają one łatwiej w reakcji "koniec z końcem" (ang.: *end-to-end*) (11a) niż w skutek ataku do tyłu (ang.: *back-biting*) (11b).



PODSUMOWANIE

Wyniki przedstawione w niniejszym artykule jednoznacznie wykazują, że polimeryzacja inicjowana $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ przebiega z udziałem alkoholów cyny(II) jako centrów aktywnych, a więc według mechanizmu aktywnego końca łańcucha. Rzeczywisty inicjator, np. OktSnOR , powstaje w reakcji wymiany $\dots\text{SnOkt} + \text{ROH} \rightleftharpoons \dots\text{Sn-OR} + \text{Okt}$, gdzie ROH jest związkami zawierającym grupę hydroksylową (wodą, alkoholem lub hydroksoxykwasem) — przypadkowo obecnym jako zanieczyszczenie bądź też celowo wprowadzonym do mieszaniny polimeryzacyjnej. Wyniki te wykluczają mechanizm aktywowanego monomeru, zgodnie z którym propagacja polega na nukleofilowym ataku makrocząsteczki zakończonej grupą $\dots\text{-OH}$ na kompleks monomer- $\text{Sn}(\text{Okt})_2$.

Ostatnio w podobnym zakresie zbadaliśmy polimeryzację *L,L*-dilaktydu inicjowaną $\text{Sn}(\text{Okt})_2$ [34]. Zarówno badania kinetyczne, jak i strukturalne potwierdziły występowanie mechanizmu aktywnego końca z alkoholami cyny(II) [$\dots\text{-O}(\text{O})\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{O-Sn}\dots$] jako centrami aktywnymi.

Pracę wykonano w ramach finansowanych przez KBN projektów badawczych 3T09B 105 11 i 3 T09A 009 17.

LITERATURA

1. Brode G. L., Koleske J. V.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1972, **35**, 1109.
2. Schindler A., Hibionada Y. M., Pit C. G., Langer R. J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1982, **20**, 319.
3. Storey R. F., Taylor A. E.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 77; *ibid* 1998, **A35**, 723.
4. Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S.: *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1998, **39**, nr 2, 74.
5. Penczek S., Duda A., Kowalski A., Libiszowski J.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1999, **80**, 95.
6. Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J.: *Macromol. Symp.* 2000, tom RO(M)P'99, Mons (Belgia) (w druku).
7. Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromol. Rapid. Commun.* 1998, **19**, 567.

8. Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 689.
9. Leenslag J. W., Penning A. J.: *Makromol. Chem.* 1987, **188**, 1809.
10. Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J.: *Macromolecules* 1992, **25**, 6419.
11. Doi Y. J., Lemstra P. J., Nijenhuis A. J., van Aet H. A. M., Bastiaansen C.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2124.
12. Chabot F., Vert M., Chapell S., Granger P.: *Polymer* 1983, **24**, 53.
13. Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M.: *J. Polym. Chem., Part A: Polym. Chem.* 1997, **35**, 3431.
14. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C.: *Polymer* 1995, **36**, 1253.
15. Dahlman J., Rafler G.: *Acta Polym.* 1993, **44**, 103.
16. Zhang X., MacDonald D. A., Goosen M. F. A., McAuley K. B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer. Chem.* 1994, **32**, 2965.
17. In't Veld P. J. A., Velner E. M., van de Witte P., Hamhuis J., Dijkstra P. J., Feijen J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, **35**, 219.
18. Degee Ph., Dubois Ph., Jacobsen S., Fritz H.-G., Jerome R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, **37**, 2413.
19. Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1636.
20. Kharash G. B., Sanchez-Riera F., Severson D. K.: w "Plastics from Microbes" (red. Mobley D. P.), Hanser Publishers, Monachium, Nowy Jork 1994, str. 93.
21. Zhang X., Wyss U. P., Pichora D., Goosen M. F. A.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1993, **A30**, 933.
22. Benoit J. P., Thies C.: w "Microencapsulation. Methods and Industrial Applications" (red. Benita S.), Marcell Dekker, Inc., Nowy Jork 1996, str. 133.
23. Sinclair R. G.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 585.
24. Hartmann H.: w "Biopolymers from Renewable Resources" (red. Kaplan D. L.), Springer, Berlin 1998, str. 367.
25. Mecerreyes D., Jerome R., Dubois P.: *Adv. Polym. Sci.* 1998, **147**, 1.
26. Lunt J.: *Polymer Degrad. Stab.* 1998, **59**, 145.
27. Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J.: dane niepublikowane.
28. Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1964.
29. Duda A.: *Polimery* 1992, **37**, 293.
30. Montaudo G.: *Trends Polym. Sci.* 1996, **4**, 81.
31. Davies A. G.: "Organotin Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Niemcy) 1997, str. 16.
32. <http://member.aol.com/msmssoft>
33. Baran J., Duda A., Kowalski A., Szymański R., Penczek S.: *Macromol. Symp.* 1997, **123**, 93.
34. Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 2000 (w druku).