

Copolymérisation de la N-Vinyl-2-Oxazolidinone

Par R. HART et D. TIMMERMAN

(Eingegangen am 3. April 1959)

RÉSUMÉ :

La N-vinyl-2-oxazolidinone a été copolymérisée avec plusieurs monomères. Les paramètres r_1 et r_2 ont été calculés :

acétate de vinyle-vinyloxazolidinone	$r_1 = 0.60, r_2 = 1.50$
chlorure de vinylidène-vinyloxazolidinone	$r_1 = 1.35, r_2 = 0.08$
méthacrylate de méthyle-vinyloxazolidinone	$r_1 = 6.00, r_2 = 0.03$

Les résultats sont interprétés en fonction du schéma d'ALFREY-PRICE; la polarité e est de -0.8 et la réactivité Q de 0.07 . Ces valeurs sont comparées à celles d'autres monomères N-vinylques.

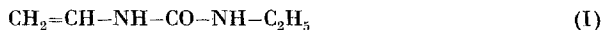
ZUSAMMENFASSUNG:

N-Vinyl-2-oxazolidinon wurde mit einigen Monomeren copolymerisiert. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 wurden berechnet:

Vinylacetat-Vinyloxazolidinon	$r_1 = 0,60, r_2 = 1,50$
Vinylidenchlorid-Vinyloxazolidinon	$r_1 = 1,35, r_2 = 0,08$
Methacrylsäuremethylester-Vinyloxazolidinon	$r_1 = 6,00, r_2 = 0,03$

Die Resultate wurden nach dem Schema von ALFREY und PRICE interpretiert; die Polarität e beträgt $-0,8$, die Reaktivität Q $0,07$. Diese Werte werden mit solchen anderer N-Vinyl-Monomeren verglichen.

Des recherches récentes ont été consacrées à la copolymérisation de dérivés vinyliques renfermant le groupement $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}-\text{CO}-$. Les monomères étudiés sont la N-vinyl N'-éthylurée (I)¹), le N-vinylcarbamate d'éthyle (II)²) et la N-vinylpyrrolidone (III)³).



¹) R. HART et D. TIMMERMAN, Bull. Soc. chim. belges **67** (1958) 123.

²) L. GHOSEZ et G. SMETS, J. Polymer Sci. **35** (1959) 215.

³) K. HAYASHI et G. SMETS, J. Polymer Sci. **27** (1958) 275.

Tous ces composés sont caractérisés par une valeur très négative du paramètre e exprimant la polarité de la liaison vinylique dans le schéma d'ALFREY-PRICE⁴), c'est-à-dire par une densité électronique relativement élevée au voisinage de la double liaison.

La *N*-vinyl-2-oxazolidinone (IV), carbamate cyclique dont la synthèse a été rapportée récemment⁵⁻⁷), présente une structure très proche de celle des monomères signalés ci-dessus.

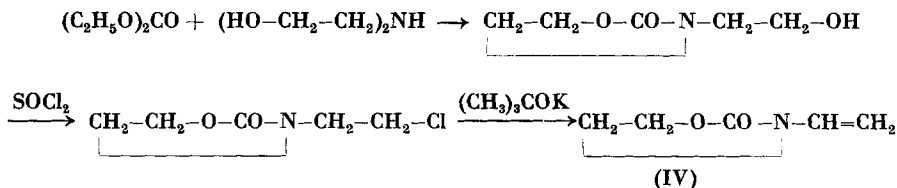


Il nous a semblé intéressant de vérifier si le comportement de la *N*-vinyl-2-oxazolidinone lors de la copolymérisation était analogue à celui d'autres dérivés *N*-vinyliques. A cet effet, la *N*-vinyl-2-oxazolidinone a été copolymérisée avec l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène et le méthacrylate de méthyle.

Partie expérimentale

Monomères

a) La *N*-vinyl-2-oxazolidinone a été synthétisée suivant la méthode de DRECHSEL⁵):



Pour la première étape, la synthèse de la *N*-(2'-hydroxyéthyl)oxazolidinone, nous avons obtenu des résultats analogues ceux de DRECHSEL (rendement 96%, n_D^{20} 1.4812).

Une modification du mode opératoire de la deuxième réaction, la formation de la *N*-(2'-chloréthyl)oxazolidinone, s'est imposée, et de très bons résultats furent enregistrés en utilisant un large excès de chlorure de thionyle. Après réaction, il est essentiel de neutraliser soigneusement le mélange réactionnel. Celui-ci referme le composé d'addition *N*-(2'-chloréthyl)oxazolidinone/HCl qui est soluble dans la *N*-(2'-chloréthyl)oxazolidinone, et subit, lors de la distillation, une solvolysé avec formation de chlorhydrate de di-(2'-chloréthyl)-amine. En opérant avec 2 moles de chlorure de thionyle pour 1 mole de *N*-(2'-hydroxy-

⁴) T. ALFREY, Jr. et C. C. PRICE, J. Polymer Sci. 2 (1947) 101.

⁵) E. K. DRECHSEL, J. org. Chemistry 22 (1957) 849.

⁶) E. K. DRECHSEL (American Cyanamid Co.), USP. 2.818.362 (prior. 18. 5. 1954).

⁷) W. AREND et H. G. TRIESCHMANN (BASF.), Demande de brevet allemand B. 34.032 (prior. 1. 8. 1955).

éthyl)oxazolidinone et en neutralisant par addition de 2 moles de bicarbonate de sodium, le rendement atteint 86,6% après distillation; point d'ébullition: 100°C./0.1 mm.; n_D^{25} 1.4874 (le rendement signalé par la littérature⁵) est de 80.6% avant distillation).

Enfin, pour la déshydrohalogénéation en *N-vinyloxazolidinone*, nous avons opéré comme DRECHSEL, avec des résultats comparables. Le rendement de cette troisième étape est de 76% après distillation (point d'ébullition 55°C./0.05 mm. ou 70°C./0.1 mm.; n_D^{25} 1.4940).

b) Le chlorure de vinylidène a été synthétisé par déshydrohalogénéation du trichloréthane. Point d'ébullition: 31–32°C./760 mm.

c) L'acétate de vinyle et le méthacrylate de méthyle sont des produits commerciaux soigneusement purifiés et distillés avant la copolymérisation.

Solvants

Les solvants utilisés ont été séchés et distillés avant l'emploi.

Copolymérisation

Les monomères dissous dans des solvants appropriés ont été copolymérisés à 75°C. dans des ampoules scellées sous azote. Les solvants ont été choisis de telle façon que les copolymères formés restent en solution au cours de la polymérisation.

Pour les copolymérisations avec l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène et le méthacrylate de méthyle, les solvants étaient respectivement des mélanges acétone-eau, la cyclohexanone et le benzène. Les concentrations totales en monomères étaient comprises entre 1,81 et 2,26 moles/litre pour la copolymérisation avec l'acétate de vinyle, entre 1,80 et 2,02 avec le chlorure de vinylidène, entre 1,57 et 2,14 avec le méthacrylate de méthyle.

La concentration de l'initiateur, l'azo-bis-isobutyronitrile, était de $3,7 \cdot 10^{-3}$ moles/ pour tous les essais.

Les copolymérisations ont été interrompues après des durées variables, de telle façon que les rendements soient modérés (moins de 15%).

Les copolymères ont été isolés par précipitation dans des solvants appropriés. Après séchage des copolymères sous vide à 60°C., on a déterminé les teneurs en azote par la méthode de KJELDAHL-COLE*).

Résultats et Discussion

Les tableaux I, II et III indiquent les résultats des essais de copolymérisation. L'indice 2 se rapporte toujours à la vinyloxazolidinone, l'indice 1 aux monomères de référence. M_2 est la fraction molaire de la vinyloxazolidinone dans le mélange initial des monomères. M'_2 est une valeur corrigée de M_2 , calculée en tenant compte des quantités respectives de monomères consommées; elle représente la moyenne de la fraction molaire initiale et de la fraction molaire résiduelle au moment de l'interruption de la polymérisation^{8a}). Les valeurs m_2 désignent la fraction molaire de la vinyloxazolidinone dans les copolymères.

*) Les analyses ont été effectuées sous la direction de M. L. MOELANTS, Dr. sc.

8) T. ALFREY, Jr., J. J. BOHRER et H. MARK, „Copolymerization“ (Intersci. Publ., New York, 1952): a: p.14 – b: p. 68.

Tableau I. Copolymérisation acétate de vinyle-vinylloxazolidinone

M_2	Rendement (%)	% N	M'_2	m_2
0.100	9.7	2.37	0.097	0.153
0.200	6.2	4.12	0.198	0.276
0.400	11.7	7.32	0.393	0.523
0.500	7.0	8.24	0.496	0.601
0.600	11.2	9.38	0.594	0.702
0.800	3.0	10.74	0.799	0.833
0.900	8.7	11.93	0.887	0.954

Tableau II. Copolymérisation chlorure de vinylidène-vinylloxazolidinone

M_2	Rendement (%)	% N	M'_2	m_2
0.100	13.0	0.95	0.102	0.066
0.200	11.2	1.87	0.204	0.135
0.400	5.5	3.78	0.409	0.274
0.700	5.0	5.84	0.708	0.434
0.900	6.0	8.07	0.909	0.616

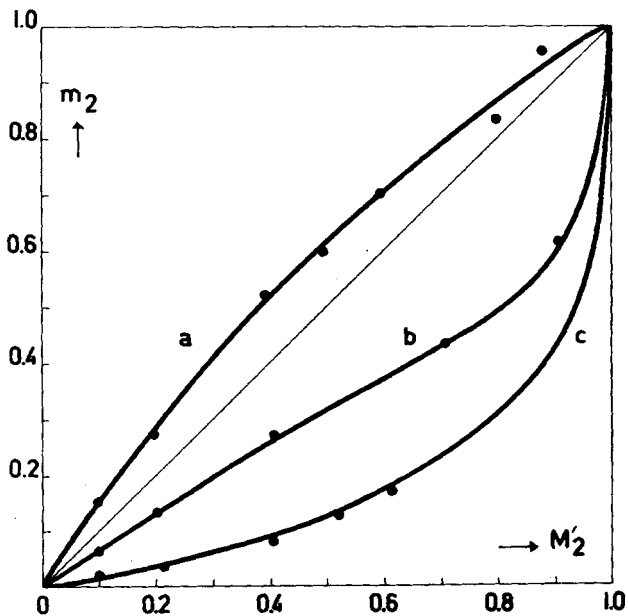


Fig. 1. Courbes de copolymérisation:

- a) Acétate de vinyle — vinylloxazolidinone ($r_1 = 0.60$, $r_2 = 1.50$)
 b) Chlorure de vinylidène — vinylloxazolidinone ($r_1 = 1.35$, $r_2 = 0.08$)
 c) Méthacrylate de méthyle — vinylloxazolidinone ($r_1 = 6.00$, $r_2 = 0.03$)

Tableau III. Copolymérisation méthacrylate de méthyle-vinyloxazolidinone

M ₂	Rendement (%)	% N	M' ₂	m ₂
0.100	10.5	0.29	0.104	0.021
0.200	14.2	0.53	0.214	0.038
0.400	2.0	1.13	0.404	0.082
0.500	9.0	1.76	0.520	0.128
0.600	6.0	2.40	0.614	0.172

Les points expérimentaux sont représentés dans la figure 1. Les courbes de copolymérisation ont été déterminées par approximations successives en faisant varier les valeurs de r_1 et r_2 dans l'équation fondamentale de la copolymérisation:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}$$

On a choisi les valeurs de r_1 et r_2 correspondant aux courbes qui se rapprochent le plus des points expérimentaux. Des valeurs approximatives des paramètres r_1 et r_2 avaient été calculées préalablement par la méthode de MAYO et LEWIS⁹⁾; à cet effet on a déterminé les points d'intersection des droites représentant l'équation fondamentale modifiée:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right]$$

Les trois systèmes étudiés sont caractérisés par les valeurs suivantes:

	r_1	r_2
acétate de vinyle-vinyloxazolidinone	0,60	1,50
chlorure de vinylidène-vinyloxazolidinone . . .	1,35	0,08
méthacrylate de méthyle-vinyloxazolidinone . .	6,00	0,03

Les équations d'ALFREY et PRICE⁴⁾

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1 (e_1 - e_2)}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2 (e_2 - e_1)}$$

permettent de calculer pour chaque paire de monomères la réactivité Q_2 de la vinyloxazolidinone et la polarité e_2 de sa liaison éthylénique:

⁹⁾ F. R. MAYO et F. M. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1594.

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

$$\ln Q_2 = \ln \frac{Q_1}{r_1} - e_1 (e_1 - e_2)$$

On obtient ainsi les valeurs suivantes:

monomères de référence ¹⁰⁾			vinylloxazolidinone	
	Q ₁	e ₁	Q ₂	e ₂
acétate de vinyle	0,047	-0,3	0,086	-0,63
chlorure de vinylidène	0,20	0,6	0,060	-0,89
méthacrylate de méthyle	0,74	0,4	0,073	-0,91

Si l'on tient compte du caractère semi-quantitatif du schéma d'ALFREY-PRICE, la concordance des valeurs Q₂ et e₂ est très satisfaisante. Il ne faut en effet pas perdre de vue que les équations d'ALFREY-PRICE n'ont pas une base théorique rigoureuse au sens physicochimique habituel; elles constituent en fait une méthode empirique commode permettant de classer les monomères et de prévoir leur comportement lors de la copolymérisation^{8b)}. De plus, les paramètres Q et e des monomères de référence ne sont eux-mêmes connus qu'avec une certaine approximation; on est ainsi amené à effectuer un choix, forcément arbitraire, entre les valeurs souvent assez divergentes signalées dans la littérature (c'est notamment le cas de l'acétate de vinyle).

On remarquera enfin que l'équation servant à calculer e₂ permet deux solutions entre lesquelles il n'est pas toujours possible de faire un choix a priori¹¹⁾. La deuxième solution correspond pour les trois cas étudiés à des valeurs positives de e: 0.02, 2.1 et 1.7 respectivement pour les copolymérisations avec l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène et le méthacrylate de méthyle. Etant donné les écarts entre ces valeurs positives et la bonne concordance des valeurs négatives, ce sont ces dernières que nous avons considérées comme les plus probables.

On peut ainsi attribuer à la vinylloxazolidinone une réactivité générale moyenne Q de 0.07 et une polarité moyenne e de -0.8. Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles de monomères analogues:

¹⁰⁾ C. C. PRICE, J. Polymer Sci. 3 (1948) 772.

¹¹⁾ D. S. BRESLOW et A. KUTNER, J. Polymer Sci. 31 (1958) 253.

	Q	e	Réf.
vinyléthylurée (I)	0.14	-1.6	1)
vinylcarbamate d'éthyle (II) . .	0.12	-1.9	2)
vinylpyrrolidone (III)	0.11	-1.6	3)
vinylpyrrolidone (III)	0.09	-1.0	12)
vinylloxazolidone (IV)	0.07	-0.8	

On constate que la réactivité de la vinylloxazolidinone est plus faible que celle de la vinyléthylurée et du vinylcarbamate d'éthyle, et que la polarité de sa liaison non saturée est nettement moins négative. Par contre, la vinylloxazolidinone se rapproche très nettement, comme il fallait s'y attendre, de la vinylpyrrolidone, surtout si l'on considère les valeurs calculées d'après les données de BREITENBACH et EDELHAUSER¹²⁾ *).

Le caractère nettement nucléophile du groupe oxazolidinone peut être interprété en considérant des structures électroniques analogues à celles qui ont été proposées pour d'autres édifices N-vinylques^{1,2)}.

Il nous est agréable de remercier le Professeur A. VAN DORMAEL, Directeur des Recherches Chimiques, de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

¹²⁾ J. W. BREITENBACH et H. EDELHAUSER, *Ricerca Sci. Suppl.* **25** (1955) 242.

*) Nous avons utilisé les résultats de BREITENBACH et EDELHAUSER concernant la copolymérisation de la vinylpyrrolidone et du chlorure de vinyle¹²⁾, en attribuant au chlorure de vinyle les valeurs $Q = 0.05$ et $e = 0.3$ ¹⁰⁾.