

Химия этиленовых соединений играет исключительную роль в современной теоретической и экспериментальной органической химии и в химической технике. Ранее мы сообщали о синтезе некоторых эфиров фтординитроалканолов и непредельных кислот [1]. В продолжении работ по синтезу непредельных соединений, содержащих в своей молекуле различные функциональные группировки, мы синтезировали ряд метакриловых эфиров многоатомных спиртов. Необходимость конструирования данных моделей связана с тем обстоятельством, что данные соединения, содержащие в своей молекуле активированную кратную связь, могут в дальнейшем очень удачно быть использованы для проведения целого ряда химических реакций: присоединение нуклеофилов по кратной связи, изучение реакции полимеризации полученных мономеров, исследование реакции циклоприсоединения с диенофилами, так называемая реакция Дильса-Альдера. В качестве исходных многоатомных спиртов для синтеза метакрилатов были выбраны глицерин, нитроизобутилглицерин и 3,4-бис-метилол-1,2,5-оксадиазол. Нитроизобутилглицерин синтезировали по литературной методике взаимодействием нитрометана с формальдегидом [2]: Нитроизобутилглицерин представляет собой кристаллический продукт с температурой плавления 151-152 °C, перекристаллизовывается из смеси ДХЭ-этилацетат.. 3,4-Бис-метилол-1,2,5-оксадиазол - белый кристаллический продукт с температурой плавления 47-48 °C - получали по методике [3]. Реакция протекает по схеме: $\text{Тпл. } 49,6^\circ\text{C} / \text{CHCl}_3 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Глицерин использовался в реакции ацилирования после предварительной тщательной осушки. Реакция ацилирования нитроизобутилглицерина хлорангидридом метакриловой кислоты протекает по уравнению: Так как нитроизобутилглицерин является кристаллическим веществом, то для проведения реакции ацилирования в гомогенной среде использовался растворитель - сухой хлороформ. Реакция ацилирования начинается при температуре реакционной смеси 65-67 °C и продолжалась до полного прекращения выделения хлористого водорода (« 10, 12 часов). Ацилирование глицерина протекает по схеме: Реакция начинается при температуре 60-66 °C и заканчивается после полного прекращения выделения хлористого водорода. Ацилирование 3,4-бис-метилол-1,2,5-оксадиазола хлорангидридом метакриловой кислоты протекает аналогично: Реакция начинается при 60-66 °C, реакционная смесь в хлороформе становится гомогенной, выделение же заканчивается через 8 часов. Синтезированные метакрилаты многоатомных спиртов представляют собой подвижные высококипящие жидкости. Структура синтезированных эфиров идентифицирована на основании данных ИК- и УФ-спектров и данных элементного анализа. Идентичность продуктов реакции контролировалась данными высокоэффективной жидкостной хроматографией. Экспериментальная часть Физико-химические характеристики синтезированных продуктов были

получены на приборах Центра коллективного пользования «Спецхимия и спецтехнологии» ИХТИ. ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре модели Nicolet is 5. Элементный анализ выполнялся на элементном анализаторе EA 3000 (ЕвроВектор). Хроматограммы снимались на хроматографе HPP 5001. УФ-спектры синтезированных соединений снимали на УФ-спектрометре фирмы Шимадзу UV-2600/2700. Синтез трис-метакрилата глицерина (типовая методика) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, с хлоркальциевой трубкой, помещали 10 г (0,1 М) обезвоженного глицерина, 38 г (0,36 М) свежеперегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты, 1 г однохлористой меди в качестве ингибитора полимеризации и реакционную смесь нагревали при температуре 60 - 66 °С 8 часов при интенсивном перемешивании до окончания выделения хлористого водорода. Далее реакционную смесь охлаждали холодной водой до комнатной температуры, реакционную массу фильтровали на воронке Шотта (для отделения от однохлористой меди), избыток хлорангидрида метакриловой кислоты отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Светло-желтое масло растворяли в диэтиловом эфире, раствор сушили над сульфатом магния с добавлением силикагеля и активированного угля для удаления примесей. Эфир удаляли, полученное масло анализировали. Выход трис-метакрилата глицерина составил: 18 г (63,3%). Ткип. 119 -120 °С/2 мм.рт.ст. $n_{D20} = 1,4640$ $d_{204} = 1,2673$ г/см³ MRД выч = 64,44 MRД найд = 64,12 Найдено, %: С 60,75; 60,84; Н 6,16; 6,49; C₁₅H₂₀O₆ Вычислено, %: С 60,81; Н 6,75. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1645 (C=C), 1740 (сложно-эфирная связь). УФ-спектр (λ_{max} , н.м.): 236. На хроматограмме - один пик основного вещества. По вышеприведенной методике были получены метакрилаты нитроизобутилглицерина и бис-метилол-1,2,5-оксадиазола. Физико-химические свойства, данные элементного анализа, данные ИК- и УФ-спектрометрии синтезированных метакрилатов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства синтезированных метакрилатов

Соединение	Выход, %	Ткип. °С/мм.рт.ст	n_{D20}	d_{420}	MR	Брутто-формула	Найдено, %/ вычислено	ИК-спектр см-1	УФ-спектр н.м.	Выч.	Найд.	С	Н	N
Трис-метакрилат глицерина	63,3	119-120/2	1,4640	1,2673	64,44	64,12	C ₁₅ H ₂₀ O ₆	60,75/ 60,81	6,16/ 6,49					
Трис-метакрилат нитроизобутилглицерина	66,3	122-123/2	1,5430	1,5474	72,28	72,45	C ₁₆ H ₂₁ O ₈	54,16/54,08	5,75/5,91	3,65/ 3,94	1735,1635	238		
Бис-метакрилат бис-метилол-1,2,5-оксадиазола	69,4	88-89/2	1,4820	1,0931	69,35	69,40	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	54,16/ 54,13	5,14/5,26	10,31/10,52	1735, 1640	226		