

2-Цианакрилаты: синтез, свойства и применение[†]

Ю.Г.Гололобов, В.Груббер

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135 – 5085*

Henkel Kommandit Gesellschaft auf Aktien

D-40191 Dusseldorf, Henkelschtrasse, 67, Germany, Fax (0211)798 – 4670

Рассмотрены методы синтеза, свойства и области применения алкил-2-цианакрилатов. Изучены реакции алкил-2-цианакрилатов с различными нуклеофилами (меркаптанами, спиртами, диолами, сероводородом, фосфинами и т.д.), в том числе новая реакция внедрения изоцианатов и изотиоцианатов по связи С–С аддуктов алкил-2-цианакрилатов с триалкилфосфинами. Описаны перспективы использования алкил-2-цианакрилатов в органическом синтезе, полимерной химии и химии адгезивов.

Библиография — 117 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1054
II. Методы синтеза алкил-2-цианакрилатов	1054
III. Физические свойства 2-цианакрилатов	1055
IV. Химические свойства 2-цианакриловой кислоты и ее производных	1056
V. Перспективы использования эфиров 2-цианакриловой кислоты	1060

I. Введение

Алкил-2-цианакрилаты (АЦА) впервые были получены в 1949 г.,¹ а уже в 1955 г. было предложено использовать их в качестве однокомпонентных адгезивов холодного отверждения.² Вскоре вслед за этим был организован промышленный выпуск и продажа клеев мгновенного действия на основе АЦА.^{3,4}

Уникальность алкил-2-цианакрилатов как клеев связана прежде всего с двумя их особенностями. Во-первых, они являются рекорсменами по краткости времени склеивания. При комнатной температуре «схватывание» склеиваемых поверхностей происходит в течение нескольких секунд, при этом высокая прочность клеевого шва достигается достаточно быстро. Во-вторых, АЦА эффективно склеивают как живые ткани (они разрешены для применения в медицине) и органические материалы (пластмассы, резину, дерево), так и неорганические вещества (камни, металлы, стекло, фарфор, керамику) в различных комбинациях. Исключение состав-

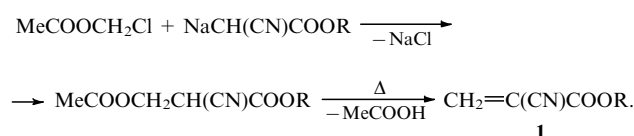
ляют, по-видимому, лишь тефлон и полиэтилен, для склеивания которых необходима поверхностная обработка специальными активаторами (амины, фосфины и т.п.).^{5,6}

Способность АЦА мгновенно полимеризоваться под влиянием следов воды и разнообразных соединений (и тем самым эффективно склеивать) явилась основной причиной, по которой до начала 90-х годов развивалась практически только полимерная химия АЦА. Так, в опубликованных в 1980-х годах монографиях^{3,4} и обзорах (см., например,^{7–9}) рассматривается в основном полимерная химия АЦА. Из мономерных производных 2-цианакриловой кислоты были описаны лишь ее эфиры.

Новый этап в развитии химии АЦА связан с получением цианакриловой кислоты (ЦАК)¹⁰ и вовлечением ее самой и ее производных в органический синтез.^{11,12}

II. Методы синтеза алкил-2-цианакрилатов

Известно несколько способов синтеза АЦА (**1**). Один из них основан на термическом распаде эфиров 3-ацетокси-2-циано-пропионовой кислоты, получаемых из натриевых производных соответствующих эфиров циануксусной кислоты и хлорметилового эфира уксусной кислоты.¹



Однако этот метод имеет ограниченную проработку. Более детально разработан способ получения соединений **1**

Ю.Г.Гололобов. Член-корреспондент Национальной академии наук Украины, заведующий лабораторией элементоорганических функциональных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135 – 9388. e-mail: yugol@ineos.ac.ru

Область научных интересов: химия органических производных фосфора и серы, синтез и свойства ненасыщенных сопряженных систем и полимеров на их основе.

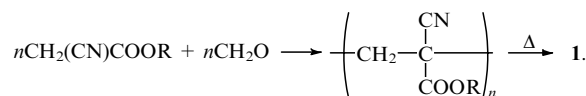
В.Груббер. Доктор химических наук, технический директор сектора производства и развития адгезивов на фирме Хенкель (Германия). e-mail: WERNER.GRUBER@DENOTES.henkel.de

Область научных интересов: создание и изучение новых адгезивов холодного отверждения на основе высокоэлектрофильных ненасыщенных соединений.

Дата поступления 4 апреля 1997 г.

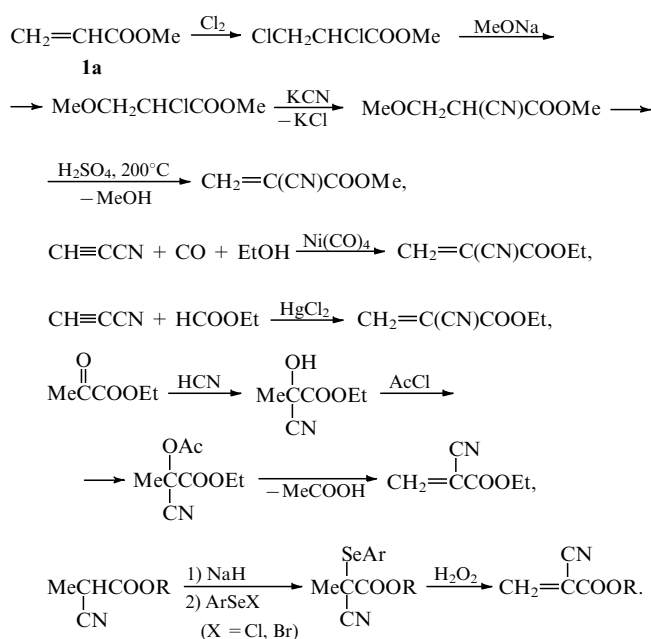
[†] Обзор посвящен У.Маковену (William E. McEwen) в связи с его 75-летием.

по Кневенегелю. Данный способ лежит в основе промышленного производства АЦА, на что указывают многочисленные публикации.^{3, 13–29}



Отметим, что деполимеризацию образующегося на первой стадии олигомерного АЦА необходимо проводить в весьма жестких условиях; это обстоятельство в значительной степени ограничивает синтетические возможности рассматриваемого метода (например, весьма затруднительно синтезировать АЦА с объемными эфирными группами).

Из более поздних методов следует отметить синтез АЦА на основе метилакрилата (**1a**),³⁰ цианацетилена,^{31, 32} этилового эфира пировиноградной кислоты³³ и эфиров 2-цианпропионовой кислоты³⁴ (последний метод позволяет, по-видимому, получать любые эфиры 2-цианакриловой кислоты за исключением, естественно, соединений с основными группами, причем для синтеза исходных эфиров 2-цианпропионовой кислоты могут быть использованы как разнообразные алифатические спирты и фенолы, так и полиолы (диолы, триолы, тетраолы), включая олигомерные гидроксипроизводные). Однако эти методы имеют, по-видимому, лишь лабораторное применение.



Для предотвращения полимеризации первоначально образующегося АЦА используют антраценовую защиту связи $\text{C}=\text{C}$, последний далее удаляется с помощью малеинового ангидрида.^{35–37} Метод трудоемок, однако он позволил решить принципиально важную задачу: синтезировать индивидуальные бис-2-цианакрилаты — эфиры цианакриловой кислоты и диолов.³⁷

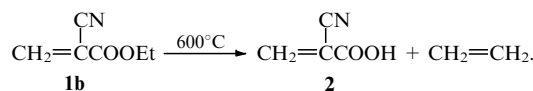
Рассмотрим возможные пути трансформации коммерчески доступных метилового и этилового эфиров цианакриловой кислоты в другие производные ЦАК.

В работе³⁸ описана переэтерификация этилцианакрилата бутиловым или гексиловым спиртами под влиянием кислых катализаторов. По-видимому, в данном случае переэтерификация протекает с промежуточным образованием олигомера и его последующей деполимеризацией, поскольку реакционная масса обрабатывается в условиях, исключающих возможность существования АЦА в мономерном состоянии. В патенте³⁹ приведены условия переэтерификации метилцианакрилата диолами, при которых могут быть получены

бисцианакрилаты, однако выходы удовлетворительны лишь в случае применения высших диолов.

Принципиально новые возможности синтеза АЦА появились в последние годы, после того как фирмой «Henkel» был предложен метод термического разложения этилцианакрилата (**1b**) с получением свободной ЦАК (**2**) (выход 13%, т. пл. 80–81°C) по схеме 1.¹⁰

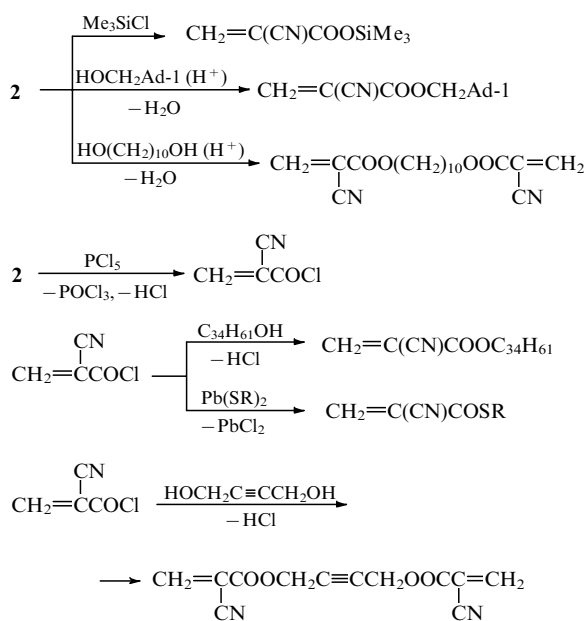
Схема 1



И хотя в патенте¹⁰ процесс получения ЦАК не оптимизирован, однако показана принципиальная возможность получения свободной ЦАК, что сыграло важную роль в дальнейшем развитии химии АЦА. Позже были найдены условия, позволяющие получать ЦАК по схеме 1 с выходами до 60% (после перекристаллизации из толуола соединение **2** имеет т. пл. 93–94°C).

Получение свободной ЦАК стимулировало синтез новых производных, прежде всего ее хлорангидрида.^{40–44} Прямая этерификация ЦАК и ее хлорангидрида сложными и объемными спиртами,⁴¹ диолами^{42–44} или меркаптидами свинца⁴⁰ приводит к производным ЦАК, синтез которых ранее был затруднен или невозможен (схема 2).

Схема 2



III. Физические свойства 2-цианакрилатов

За 50 лет, прошедших со времени получения первого алкил-2-цианакрилата, было синтезировано ~100 соединений этого типа. Значительную группу составляют АЦА, содержащие различной сложности спиртовые фрагменты;^{21, 28, 34, 40, 41, 43, 45–51} среди них эфиры с двойными и тройными связями, шарнирными кислородными мостиками, карбонильными и карбоксильными группами, атомами хлора, фтора и кремния. Особую группу составляют эфиры диолов, триолов и полиолов.^{34, 42, 44} Необходимо отметить недавно описанные немногочисленные эфиры ЦАК на основе меркаптанов⁴⁰ или фенолов.³⁴

Если цианакриловая кислота и многие бисцианакрилаты являются кристаллическими соединениями, то большинство эфиров ЦАК — жидкости с температурами кипения 50–150°C (при давлении 0.2–2 мм рт.ст.).

ИК-Спектры различных АЦА и бисцианакрилатов однотипны: они содержат четыре характерные полосы поглощения в области 1600–1640 ($\text{C}=\text{C}$) и 1720–1750 ($\text{C}=\text{O}$), а также

при 2260 (CN) и 3100 см⁻¹ (группа CH₂ цианакрилатного фрагмента).²² В спектре ЯМР ¹H наиболее характерны сигналы олефиновых протонов группировки CH₂=C(CN) (6.9 и 7.1 м.д. — в дейтероацетоне, 5.5 и 6.3 м.д. — в дейтеробензоле). В спектре ЯМР ¹³C 2-цианакриловой кислоты (дейтероацетон) имеются сигналы атомов углерода групп CN (114.9), C—CN (116.7), CH₂ (144.1) и COO (161.3 м.д.).

С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что молекула 2-цианакриловой кислоты имеет уплощенное строение (рис. 1);⁵² максимальное отклонение неводородных атомов от средней плоскости молекулы составляет 0.150 Å. Длина связи C(1)—C(2) (1.492 Å) лишь слегка превышает стандартное расстояние C—C (1.475 Å), что указывает на отсутствие заметного сопряжения двойных связей C(1)=O и C(2)=C(3) (длина последней также совпадает со стандартным значением 1.321 Å для связей C=C). Длины связей C(2)—C(4) и C(4)—N близки к стандартным значениям в соединениях с группировкой C=C—C≡N, в которой, вероятно, и реализуется сопряжение.

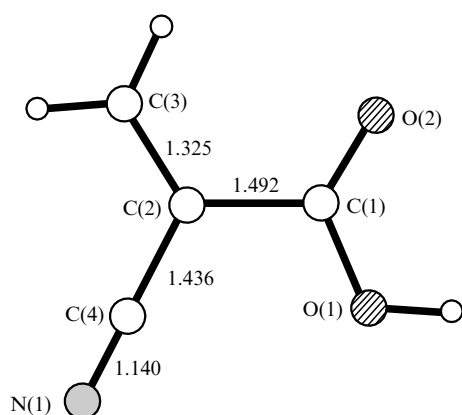


Рис. 1. Молекулярная структура 2-цианакриловой кислоты.

Сильные водородные связи OH...N (1.88 Å) объединяют молекулы по типу «голова к хвосту» в зигзагообразные цепи. Взаимное расположение связей C=C соседних молекул кислоты не благоприятно для протекания топохимических реакций в кристаллах, что согласуется с устойчивостью кристаллов ЦАК к освещению и длительной рентгеновской экспозиции.

Выполнен также рентгеноструктурный анализ 1-адамантилметилового эфира ЦАК и бисцианакрилата, полученного перегидрированием метилцианакрилата с помощью 1,10-декандиола.⁴³ Показано, что 1-адамантилметилэфир ЦАК и бисцианакрилат имеют аналогичную ЦАК геометрию. Однако в связи с наличием сильных электроноакцепторных групп метиленовые атомы водорода в АЦА приобретают заметно кислый характер, этим объясняется наличие в кристаллах изученных соединений коротких межмолекулярных контактов с участием CH₂-групп.

Возможно, именно кислый характер метиленовых водородов объясняет столь легкую полимеризацию АЦА под воздействием нуклеофилов и оснований, благодаря координации последних с протонами метиленовой группы АЦА.

IV. Химические свойства 2-цианакриловой кислоты и ее производных

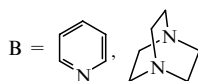
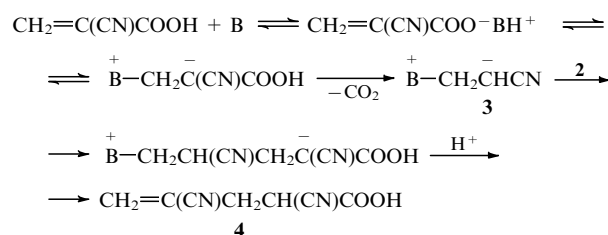
1. 2-Цианакриловая кислота

Как уже указывалось выше, до 1985 г. надежных данных о существовании свободной ЦАК в литературе не имелось. И

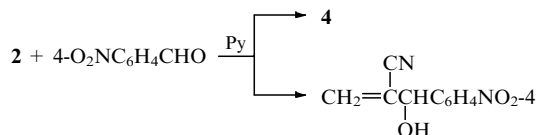
хотя в публикации⁵³ было описано использование ЦАК (без указания источника), однако приведенная в этой работе методика вызывает серьезные сомнения.

Наличие в молекуле ЦАК высокоэлектрофильной связи C=C, а также карбоксильной и нитрильной групп обуславливает ее многогранную реакционную способность. Получение солей ЦАК осложнено из-за высокой склонности этой кислоты к декарбоксилированию и полимеризации в присутствии оснований. Так, неорганические щелочи, триэтиламин и органические амины с неразветвленными радикалами моментально вызывают ее полимеризацию, а пиридин и диазабициклооктан — быстрое превращение в 2,4-дицианпентен-4-овую кислоту (4) по схеме 3.⁴⁰

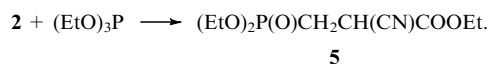
Схема 3



На первой стадии, очевидно, имеет место равновесие, т.е. наряду с процессом солеобразования происходит атака амином высокоэлектрофильного атома β-С. Образовавшийся путем декарбоксилирования цвиттер-ион 3 присоединяется к ЦАК, давая аддукт, после обработки которого раствором серной кислоты получается с высоким выходом кислота 4. Корректность такого механизма реакции подтверждена фиксацией аниона 3 в виде его аддукта с 4-нитробензальдегидом.



Пространственно затрудненные амины (бутилдиметил-амин и бруцин) вследствие стерических препятствий, затрудняющих атаку связи C=C, образуют с ЦАК только соответствующие соли.⁵⁴ В случае триэтилфосфита, менее основного, но более нуклеофильного по сравнению с аминами, реакция проходит только по двойной связи с образованием соединения 5 с прочной связью Р—С.⁴⁰



Получить из ЦАК ее хлорангидрид с использованием обменных реакций, успешно применяемых для превращения акриловой и метакриловой кислот в их хлорангидриды, до сих пор никому не удалось. Так, ЦАК не реагирует с бензоилхлоридом даже при нагревании до 200°C. С большим трудом протекает реакция ЦАК с тионилхлоридом, которая, по-видимому, останавливается на стадии образования смешанного ангидрида.⁴⁰ Хлорангидрид ЦАК удастся получить лишь при ее обработке пятихлористым фосфором в смеси толуола и ксилола.⁴⁰ При этом, согласно данным ЯМР ¹H, образуется нестойкий аддукт хлорангидрида ЦАК с HCl. При удалении в вакууме хлороксида фосфора и большей части толуола происходит элиминирование хлористого водорода. Полученный таким образом раствор 2-цианакрилоилхлорида пригоден для различных синтезов. Так, на основе хлорангидрида ЦАК были синтезированы АЦА с объемными эфирными группами^{41, 43, 45} и неизвест-

ные ранее тиоэфиры ЦАК. Установлено,³³ что в отличие от чрезвычайно легко полимеризующегося этилтиоцианакрилата, *трет*-бутилтиоцианакрилат весьма стабилен. Для успешного получения тиоловых эфиров ЦАК применяют малополярный меркаптит свинца, так как ионные меркаптиты натрия или калия вызывают мгновенную полимеризацию цианакрилатной системы, очевидно, вследствие атаки тиолятом щелочного металла β-атома углерода кратной связи.

Цианакриловая кислота, подобно другим карбоновым кислотам, гладко реагирует с триалкилхлорсиланами,⁴⁰ превращаясь с высокими выходами в соответствующие ацилосиланы (см. схему 2).

В отличие от акриловой кислоты, присоединяющей воду лишь в присутствии щелочей при 100°C, ЦАК, благодаря своей высокой электрофильности, реагирует с водой при комнатной температуре. Указанный процесс был изучен с помощью дейтерированной воды.

Гидратация ЦАК конкурирует с ее полимеризацией (по данным спектроскопии ЯМР¹H последняя протекает существенно медленнее). В связи с обратимостью процесса, выделить в индивидуальном состоянии 2-циано-3-гидроксипропионовую кислоту не удастся, так как при удалении избытка воды вновь образуется свободная ЦАК и ее полимер. Таким образом, измеренная величина pK_a , равная 2.3 для 0.01 N водного раствора ЦАК, характеризует кислотность не ЦАК, а ее равновесной смеси с 2-циан-3-гидроксипропионовой кислотой.⁴⁰

Благодаря своей активности цианакриловая кислота образует аддукты с кислыми фосфитами и тиофосфитами даже в отсутствие катализаторов,⁵⁵ в то время как акриловая кислота дает эти аддукты только в присутствии щелочных катализаторов.

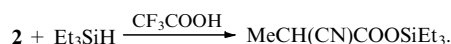


Цианакриловая кислота в условиях ее недостатка в растворе сухого ацетона количественно присоединяет этандиол с образованием функционально замещенных бискарбоновых кислот.⁵⁶



Важно отметить порядок смешивания реагентов с ЦАК (или АЦА). В данном случае, как и при реакциях с другими нуклеофилами, обязательным условием является медленное прибавление раствора ЦАК (или АЦА) к раствору нуклеофила (желательно в атмосфере сухого диоксида серы). Обратный порядок смешивания реагентов вызывает мгновенную полимеризацию ЦАК.

Наконец, следует отметить достаточно неожиданную реакцию гидрирования 2-цианакриловой кислоты органо-гидридсиланами в присутствии трифторуксусной кислоты.⁵⁷

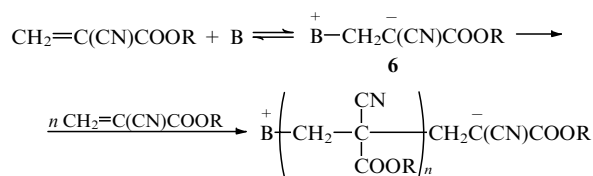


Известно, что система триалкилсилан – трифторуксусная кислота является эффективной в ионном гидрировании ненасыщенных соединений, имеющих электронодонорные заместители при кратной связи. Механизм такого гидрирования предполагает первоначальное протонирование кратной связи с образованием частицы карбкатионного типа и последующий отрыв гидрид-иона от органогидридсилана. Однако, учитывая высокую электрофильность кратной связи в молекуле ЦАК, следует, по-видимому, исключить «ионный» механизм ее гидрирования гидридсиланами. Использование дейтерированного диметилфенилсилана показало, что дейтерий вступает только в β-положение кратной связи кислоты.

2. Эфиры 2-цианакриловой кислоты

Молекулы АЦА имеют три активные группы, весьма отличающиеся по своей реакционной способности: $C=C$, $C\equiv N$ и $COOR$. Наиболее активной из них является связь $C=C$, β-углерод которой мгновенно атакуется даже слабыми основаниями или нуклеофилами. Реакция протекает при комнатной температуре и сопровождается анионной полимеризацией АЦА «голова к хвосту»⁵⁸ (схема 4).

Схема 4



$n > 1$.

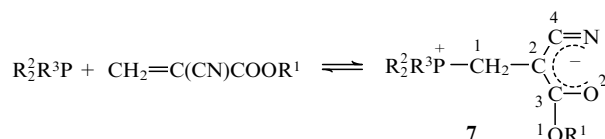
Другой реакционный центр молекулы АЦА — атом азота цианогруппы — имеет пониженную нуклеофильность, вследствие чего реакция этилцианакрилата с PCl_5 в бензоле не идет даже при продолжительном нагревании реакционной смеси. Метод ИК-спектроскопии показал,⁵⁹ что протон трифторуксусной кислоты образует H-комплекс с нитрильной группой АЦА в растворе хлороформа, что, как будет видно из дальнейшего, дополнительно увеличивает электрофильную реакционную способность АЦА и позволяет осуществлять превращения последних со слабыми нуклеофилами.

Активность третьего реакционного центра АЦА — алкоксикарбоксильной группы — изучена лишь в отношении реакций переэтерификации в кислой среде. На ряде примеров^{39,43} показана принципиальная возможность замены метоксильной группы в метилцианакрилате на другие группы RO , однако переэтерификация требует повышенных температур, что неизбежно вызывает значительную полимеризацию исходных и получающихся продуктов.

а. Реакции эфиров 2-цианакриловой кислоты с нуклеофилами без подвижных атомов водорода

Что касается использования АЦА в органическом синтезе, то наибольший интерес представляют исследования, связанные с изучением возможности вовлечения АЦА в реакции с различными нуклеофилами с целью получения мономерного соединения. Анализ экспериментальных данных, касающихся реакционной способности АЦА в отношении оснований и нуклеофилов, приводит к следующим выводам. Первая стадия присоединения любых оснований и нуклеофилов по кратной связи АЦА носит обратимый характер. Однако сдвиг равновесия вправо или влево для разных реакционных серий различается. Для всех азотистых нуклеофилов (см. схему 4) равновесие существенно сдвинуто влево и присутствующий в достаточном количестве при любом оформлении эксперимента АЦА мгновенно под влиянием первоначально образующегося цвиттер-иона **6** полимеризуется путем последовательного наращивания цепи по анионному механизму. До появления публикации⁶⁰ интермедиат **6**, дающий рост полимерной цепи, не был охарактеризован и не фиксировался даже спектральными методами. Интермедиат **7** удалось получить и выделить только с использованием чрезвычайно сильных нейтральных нуклеофилов типа триалкилфосфинов и гексаэтилтриамидофосфита.⁶⁰ Благодаря высокой скорости взаимодействия АЦА с нуклеофилами и возможности полного сдвига равновесия на первой стадии схемы 4 вправо удалось достичь высоких выходов цвиттер-ионов **7**. Цвиттер-ион **7**, полученный из триизопропилфосфина и этилцианакрилата, был исследован с помощью РСА.⁶⁰ Длины связей во фрагменте $O(2)C(3)C(2)C(4)N$ цвиттер-иона **7** ($R^1 = Et$, $R^2 = R^3 = Pr^i$)

свидетельствуют о делокализации отрицательного заряда в этом фрагменте (C(3)–O(2) 1.123(2), C(2)–C(3) 1.402(2), C(2)–C(4) 1.403(2), C(4)–N 1.156(2) Å).



$R^1 = \text{Me, Et; } R^2 = R^3 = \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Et}_2\text{N;}$

$R_2^+ = (\text{CH}_2)_4, R^3 = \text{Et}_2\text{N; } R^2 = \text{Et}_2\text{N, } R^3 = \text{Bu}^i\text{NH.}$

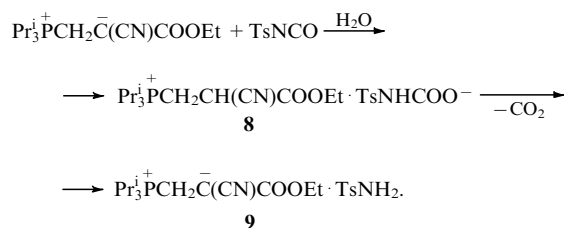
О делокализации отрицательного заряда в пентаде N–C–C–C–O цвиттер-ионов **7** свидетельствуют не только длины связей, но и спектральные характеристики карбоксильной и нитрильной групп (табл. 1).⁶¹

Для сравнения в табл. 1 представлены спектральные характеристики продуктов алкилирования цвиттер-ионов **7**, в которых соответствующие частоты имеют стандартные значения, поскольку эти продукты не содержат анионного центра, способного вступать в сопряжение с группами CN и COOR.

Таблица 1. Сравнение ИК-спектральных характеристик цвиттер-ионов **7** и продуктов их алкилирования.

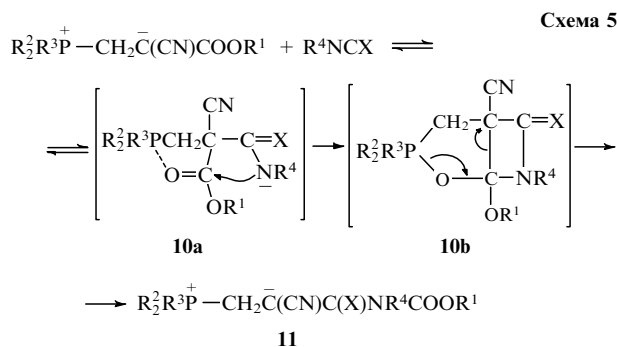
Соединение	$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CN}}, \text{cm}^{-1}$
$R_2^+R_3P-CH_2\bar{C}(\text{CN})COOR^1$ (7)	1602–1627	2136–2146 (с)
$\text{Pr}_3^+P-CH_2\bar{C}(\text{CN})C(\text{O})\text{NR}^4\text{COOEt}$ (11)	1592, 1690	2158 (с)
$R_2^+R_3P-CH_2C(\text{CN})(\text{COOEt})\text{R}^4\text{X}^-$	1730–1745	2241–2256 (сл)

Цвиттер-ионы **7** в специальных условиях образуют молекулярные соединения с *n*-толилсульфамидом.⁶² Так, при взаимодействии цвиттер-иона **7** с *n*-толилсульфоцианатом во влажном ацетоне образуется аддукт **9**, строение которого доказано методом РСА. По-видимому, реакция протекает в клетке растворителя, и первой стадией является протонирование цвиттер-иона **7** кислотой, образующейся при гидролизе тозилацианата. Возникшая тесная ионная пара **8** после выделения диоксида углерода превращается в аддукт **9**, который образуется, очевидно, за счет возникновения межмолекулярных контактов между функциональными группами. Эти контакты наглядно видны на соответствующих рентгенограммах.⁶²



Цвиттер-ионы **7** вызывают мгновенную полимеризацию АЦА и легко алкилируются алкилгалогенидами, давая соответствующие соли фосфония.⁶³ Однако их взаимодействие с изоцианатами и изотиоцианатами протекает неожиданно с внедрением изо(тио)цианатного фрагмента по связи C–C исходного цвиттер-иона^{62, 64–66} и образованием через промежуточные продукты **10a** и, по-видимому, **10b** цвиттер-ионов **11** (схема 5).

Учитывая, что карбанионы, не содержащие фосфониевых центров, взаимодействуют с изо(тио)цианатами без изменения скелета молекулы карбаниона,⁶⁷ можно предположить, что перегруппировка образующегося на первой стадии реакции промежуточного аддукта **10a** в более термодинамически

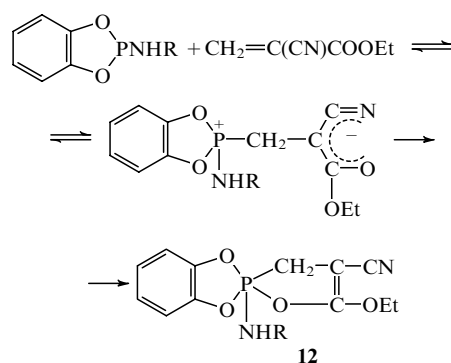


$R^1 = \text{Me, Et; } R^2 = R^3 = \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu, Et}_2\text{N;}$

$R^4 = \text{Me, Ph; } X = \text{O, S.}$

устойчивый цвиттер-ион **11** протекает под влиянием фосфониевого центра. Роль последнего, по-видимому, сводится к внутримолекулярному электрофильному содействию атаке нуклеофильным азотом карбонильного углерода. В предельном случае это содействие (которое может быть расценено как внутримолекулярный электрофильный катализ) приводит к образованию неустойчивого фосфорана **10b**, при распаде которого образуется цвиттер-ион **11**. Строение продуктов реакции (см. схему 5) доказано с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР, а для производных метил- и фенил-изоцианата выполнен РСА.^{62, 65}

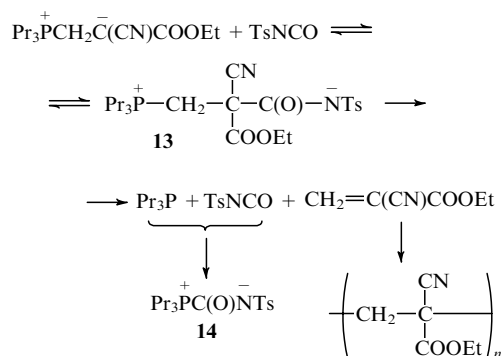
Схема механизма внедрения изо(тио)цианатов предполагает «раскрытие» карбонильной группы на фосфониевом центре. Подобные реакции хорошо известны для альдегидов и кетонов⁶⁸ и лишь в редких случаях для сложных эфиров,⁶⁹ поэтому для подтверждения приведенных выше рассуждений были исследованы возможности превращения фосфониевого центра цвиттер-ионов **7** в фосфорановую структуру за счет раскрытия карбонила карбоксильной группы. Эту проблему удалось успешно решить при введении во взаимодействие с АЦА соединений трехвалентного фосфора определенного строения.⁶⁰ Оказалось, что образованию спирофосфоранов **12** благоприятствуют как стерические, так и электронные факторы. Наиболее стабильны соединения **12**, содержащие в 5-членном цикле фосфор, связанный с разветвленным алкил-аминным радикалом.



$R = \text{Bu}^i, \text{Hex.}$

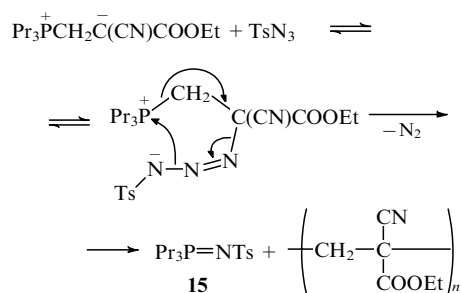
Таким образом, перегруппировка аддукта **10a** в цвиттер-ион **11** зависит от нуклеофильных свойств отрицательно заряженного атома азота. Так, нуклеофильные свойства последнего достаточны для его эффективной атаки по карбонильному углероду в случае $R^4 = \text{Me}$ или Ph. Однако при введении во взаимодействие с цвиттер-ионом **7** *n*-толилсульфоизоцианата нуклеофильность атома азота в образующемся аддукте будет незначительна и атака по атому углерода карбоксильной группы малоэффективна. В этом случае стабилизация аддукта **13** протекает путем его распада

до триизопропилфосфина, исходного тозилизоцианата и АЦА. Последний мгновенно полимеризуется, а триизопропилфосфин взаимодействует с тозилизоцианатом, образуя цвиттер-ион **14**.⁶²



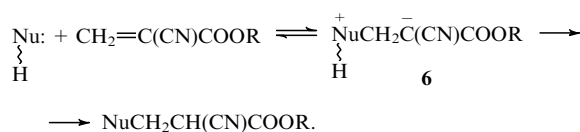
Строение цвиттер-иона **14** доказано с помощью рентгеноструктурного анализа.⁶²

Стабилизация аддукта, образующегося в реакциях цвиттер-иона **7** с органическими азидами, также происходит с выбросом молекулы АЦА и образованием фосфинимининов **15**.⁶²

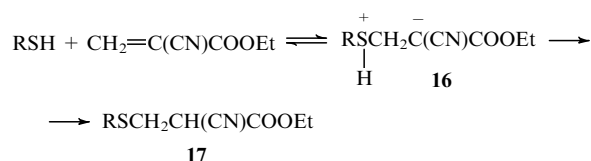


б. Реакции эфиров 2-цианакриловой кислоты с нуклеофилами, содержащими подвижные атомы водорода

В реакциях АЦА со слабыми нуклеофилами при любом оформлении эксперимента создаются условия, в которых АЦА моментально полимеризуется. Однако если нуклеофил содержит подвижный атом водорода, то полимеризация АЦА подавляется благодаря стабилизации первичного аддукта **6** за счет его самопротонирования.



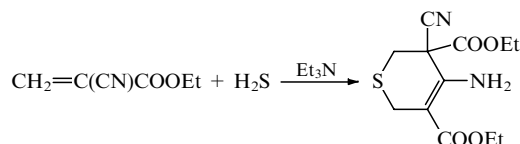
Взаимодействие АЦА с тиолами самого различного строения в условиях недостатка АЦА по отношению к тиолу (что обеспечивается прибавлением АЦА к реакционной массе) приводит, по-видимому, на первой стадии реакции к цвиттер-иону **16**, который благодаря достаточной подвижности протона при атоме серы быстро самопротонируется, давая сульфид **17**.⁷⁰ Аналогично реагируют с АЦА дитио- и тиокислоты.



R = Alk, Ar, HOCH₂CH₂, HSCH₂CH₂, HCl·NH₂CH₂, HCl·NH₂CH₂CH(COOH), HOOCCH₂, Ac, (EtO)₂P(S), (EtO)₂P(O).

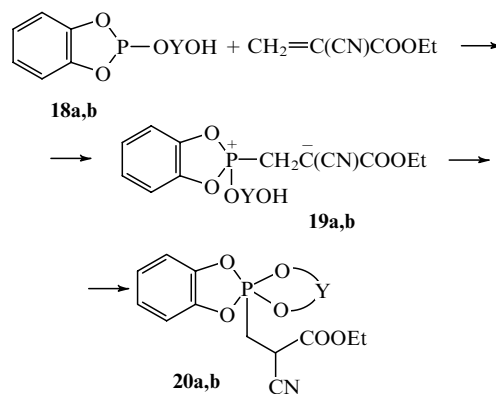
Вместо тиолов можно вводить в реакции спирты. В обычных условиях спирты, благодаря их меньшей кислотности и нуклеофильности, вызывают лишь полимеризацию АЦА, однако в особых условиях (необходимо присутствие кислоты, сопряженный анион которой является слабым нуклеофилом) возможно получение относительно устойчивых аддуктов АЦА со спиртами.⁴⁵

В отличие от ЦАК, которая обратимо присоединяет воду, ее эфиры в присутствии воды мгновенно полимеризуются. Под действием сероводорода в присутствии 1% Et₃N этилцианакрилат количественно превращается в аминотиопирен.



Описано⁶⁰ взаимодействие АЦА с фосфитами **18a,b** — производными пирокатехина, — которые через соответствующие промежуточные цвиттер-ионы **19a,b** превращаются в циклические фосфонаты **20a,b** (схема 6).

Схема 6

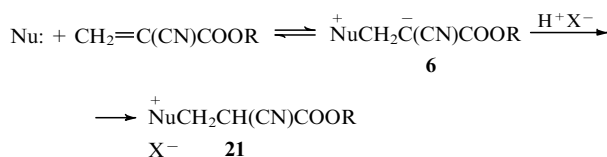


Y = —CH₂CH₂— (a),  (b).

В этих случаях также происходит внутримолекулярное самопротонирование первоначально образующихся цвиттер-ионов **19a,b**.⁶⁰ Необходимо отметить, что успех синтеза мономерных продуктов по схеме 6 обеспечивается образованием именно пятичленных циклов с атомом фосфора в цикле. Использование исходных фосфитов, которые не превращаются в пятичленные фосфораны типа **20**, приводит к олигомерным производным.

в. Взаимодействие эфиров 2-цианакриловой кислоты со слабыми нуклеофилами в присутствии кислот

Протонирование первоначально образующихся цвиттер-ионов **6** в реакциях слабых нуклеофилов с АЦА может осуществляться также под действием введенной в реакционную смесь кислоты, которая не дает прочной связи с нуклеофилом. В этом случае реакция приводит к соли фосфония **21**.

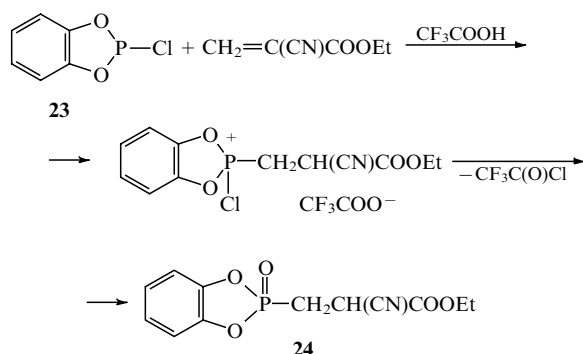


В этой реакции кислота не только протонирует цвиттер-ион **6**, но и активирует молекулы АЦА. Это подтверждено данными ИК-спектроскопии,⁵⁹ согласно которым АЦА в среде хлороформа протонируется кислотой по нитрильной

и карбоксильной группам, повышая, таким образом, общую электрофильность молекулы АЦА.

Активирующее действие кислот обеспечивает протекание реакций АЦА со слабыми нуклеофилами, которые в отсутствие кислот не реагируют с ними. Так, 1,3,2-бенздиоксахлорфосфол (**23**) в среде бензола при 20°C не вступает во взаимодействие с АЦА, но при добавлении в реакционную смесь CF_3COOH он дает фосфонат **24** (схема 7).⁷¹

Схема 7

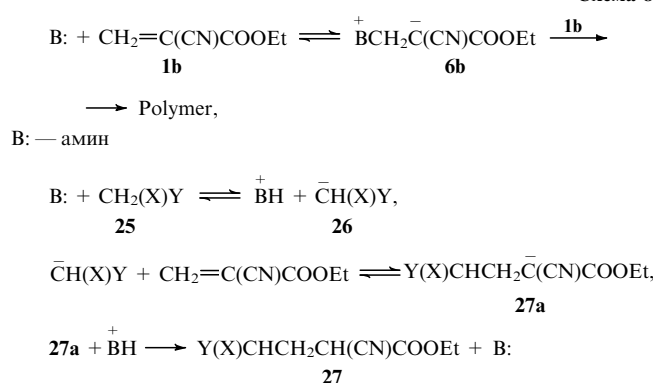


Эта реакция представляет собой сопряженное присоединение слабого нуклеофила и сильной кислоты к АЦА; в роли индуктора выступает протон кислоты. В подобные реакции могут вступать также спирты и другие малонуклеофильные реагенты.⁷²

г. Взаимодействие эфиров 2-цианаакриловой кислоты с СН-кислотами в присутствии оснований

Наряду с Р-, S- или О-нуклеофилами в определенных условиях к АЦА способны присоединяться и С-нуклеофилы (производные СН-кислот) с образованием мономерных соединений (схема 8).⁷³

Схема 8



X = H, COOR (R = H, Et);

Y = NO₂, CN, Ac.

Рассматриваемый вариант реакции Михаэля возможен лишь для тех СН-кислот, скорость взаимодействия которых с каталитическими количествами аминов (как катализаторов реакции) существенно превышает скорость реакции аминов с АЦА. Таким образом, необходимо применять достаточно основные амины (В) и активные СН-кислоты со значениями $pK_a < 13$ (например, **25**). Последние должны быстро превращаться в сопряженные основания **26**, которые, в свою очередь, будут вызывать либо полимеризацию АЦА, либо приводить к образованию соответствующего аддукта **27а**. Таким образом, схема 8 отражает весьма сложную систему равновесных процессов, результат которых зависит от кислотности СН-кислоты, основности амина В, электрофильности АЦА, природы растворителя, температуры и порядка смешения реагентов.

Полученные в работе⁷³ данные показали, что реакция Михаэля с участием АЦА может использоваться в качестве общего метода синтеза эфиров замещенных цианкарбоновых кислот. Метод может быть применен для получения разнообразных функционально замещенных соединений.

V. Перспективы использования эфиров 2-цианаакриловой кислоты

Интенсивное развитие «мономерной» химии АЦА хотя и имеет весьма краткую историю, однако привело к двум важным последствиям. С одной стороны, химия АЦА стимулировала изучение химических свойств циттер-ионов **7**, образованных АЦА и триалкилфосфинами, что привело к открытию новой реакции внедрения карбамидного фрагмента по связи С—С (схема 5). Это, в свою очередь, стимулировало развитие такой области катализа, как внутримолекулярный электрофильный катализ с помощью фосфониевого центра. С другой стороны, уже первые исследования химических свойств ЦАК и ее эфиров дали основание рассчитывать на получение новых АЦА, которые позволяют существенно расширить эксплуатационные характеристики адгезивов холодного отверждения и открыть новые пути их использования в промышленности, медицине и органическом синтезе.

1. Пути расширения температурного интервала эксплуатации адгезивов на основе эфиров 2-цианаакриловой кислоты

Прочность склейки с помощью АЦА при прочих равных условиях зависит по меньшей мере от двух факторов: от собственно адгезионной способности используемого цианакрилового эфира и от устойчивости клеевого шва в условиях эксплуатации изделия (температура, влажность, агрессивность среды).

Выпускаемые промышленностью метиловый и этиловый эфиры ЦАК образуют при комнатной температуре клеевые швы высокой прочности, однако их устойчивость (особенно в агрессивной и влажной среде) при повышенных (> 80–100°C) или пониженных температурах (< –100°C) невысока. В то же время из обширного экспериментального материала следует, что температурные рамки эксплуатации цианакрилатных адгезивов существенно расширились, а их качественные показатели улучшились.

Сравнительно невысокая устойчивость полимеров АЦА к жестким условиям эксплуатации может быть объяснена присутствием в главной цепи полимера четвертичного атома углерода (см. схему 4). Известно, что полимеры с такой группировкой имеют невысокую температурную устойчивость.⁷⁴ Поэтому для увеличения теплостойкости клеевого шва на основе АЦА необходимо модифицировать структуру основной цепи полимера введением фрагментов, которые будут сообщать полимерной цепи повышенную устойчивость к температурному и агрессивному воздействию (в основном воды при различных значениях pH). Существующие теоретические расчеты^{4, 75, 76} дают лишь общие рекомендации по улучшению качества адгезивов на основе АЦА.

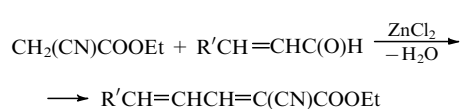
Одним из решений данной проблемы является создание «шитых» структур.⁷⁷ В литературе рассмотрены два подхода к образованию шитых структур на основе АЦА. Первый связан с введением в эфирный фрагмент АЦА ненасыщенных углерод-углеродных связей, по которым и происходит впоследствии сшивание структур.

Аллиловый и пропаргиловый эфиры, а также более объемные непредельные эфиры ЦАК имеют низкую вязкость, что является необходимым условием для достижения межфазного контакта между адгезивом и субстратом на первом этапе формирования клеевого шва.^{22, 46, 78–80} Под влиянием следов влаги и иных активных групп на склеивае-

мых поверхностях происходит раскрытие акрилатной связи $C=C$.^{78, 81} В результате исследования термодинамики процессов полимеризации аллилцианаакрилата и аллилэтоксидианаакрилата⁸² можно сделать вывод, что при комнатной температуре мономеры полностью превращаются в соответствующие полимеры по анионному механизму, а при температурах выше 100°C благодаря раскрытию аллильных или пропаргильных связей образуются сшитые структуры.^{46, 78, 79, 83} Возникающее межфазное взаимодействие субстрата и адгезива, как отмечается в работе⁸⁴, обусловлено влиянием ван-дер-ваальсового и диполь-дипольного взаимодействий. К указанным силам сцепления добавляются химические связи (адсорбционная теория адгезии) различной природы.⁸⁵ Важно отметить, что если раскрытие дианаакрилатной связи $C=C$ протекает по анионному механизму, то кратные связи в эфирной группе раскрываются лишь с участием радикалов.⁷⁸ В результате адгезионное скрепление на основе ненасыщенных эфиров ЦАК имеет более высокие эксплуатационные характеристики, чем соответствующее скрепление на основе насыщенных аналогов.^{46, 86} Главный недостаток (с точки зрения практического использования) сшитых структур на основе ненасыщенных эфиров 2-цианаакриловой кислоты заключается в том, что упрочнение клеевого шва в этом случае происходит лишь при повышенных температурах (> 100°C), в то время как во многих случаях необходимо его упрочнение при температурах ниже 100°C. Кроме того, подобный путь может привести к образованию жесткого сшитого полимера и, как результат, к хрупкости адгезионного слоя.⁷⁹ Эластомеры при склеивании способны частично растворяться в АЦА с образованием взаимопроникающих сеток⁸⁷ (процесс соответствует диффузной теории адгезии). Второй подход к получению сшитого адгезионного слоя предполагает вовлечение метил- или этилцианаакрилатов в сополимеризацию с ненасыщенными соединениями различных типов. Подбором сополимера можно, очевидно, добиться получения клеевого шва с широким спектром свойств. Этот подход более плодотворен, поскольку позволяет создавать в ряде случаев «сшитый» клеевой шов при пониженных температурах. В качестве сополимеров использованы ненасыщенные соединения с электроотрицательными полярными группами, поскольку, с одной стороны, эти заместители сообщают мономеру возможность вступать в сополимеризацию с АЦА, а с другой — обеспечивают дополнительные силы сцепления с субстратом. На этом пути достигнуты впечатляющие положительные результаты.^{3, 4, 87–95} Близкой к идеальной структурой обладают, очевидно, диоловые³⁷ и триоловые⁹⁶ эфиры ЦАК, поскольку формирование сшитого клеевого шва в этих случаях происходит с высокой скоростью в условиях, близких к условиям полимеризации основного мономера. К сожалению, в настоящее время бис- и трисцианаакрилаты производят в значительных количествах весьма затруднительно. Методы, предложенные в работах^{34, 37}, трудоемки и дороги, прямая этерификация ЦАК^{41–43} или ее хлорангидрида и переэтерификация метилцианаакрилата диолами³⁹ тоже имеют лишь лабораторное значение.

Судя по публикациям^{77, 97–103} происходит интенсивная проработка возможности введения в сополимеризацию с АЦА эфиров 2-циан-2,4-пентадиеновой кислоты. Особенно эффективны производные этиленгликоля и 2-циано-2,4-пентадиеновой кислоты.⁷ Полимеризуясь при комнатной температуре под влиянием тех же катализаторов, которые вызывают полимеризацию АЦА, они дают сшитую структуру. В публикациях^{77, 97} приводятся данные, показывающие существенное улучшение эксплуатационных характеристик АЦА при их использовании в смеси с бутадиеновыми производными.

В основе синтеза рассматриваемых сшивающих реагентов лежит реакция Кневенагеля с использованием соответ-



$\text{R}' = \text{H}, \text{Me}.$

Схема 9

ствующих эфиров циануксусной кислоты и альдегидов (схема 9).^{98, 99}

Существенная особенность схемы 9 — использование в качестве катализатора безводного хлористого цинка в растворе диоксана или ТГФ. В недавно опубликованном патенте¹⁰² описан синтез бис-2-цианопентадиеноатов — производных диолов с дисилоксановыми звеньями в цепи.

2. Использование эфиров 2-цианаакриловой кислоты в медицине

Способность АЦА к полимеризации в считанные секунды в чрезвычайно мягких условиях на поверхности живой ткани без специального инициирования позволяет рассматривать их в качестве перспективных средств хирургии.¹⁰⁴ Принципиально важно, что полимер на основе АЦА достаточно быстро разрушается в условиях живого организма.¹⁰⁵ Полимеры на основе изобутил- и изоамилцианаакрилатов обладают высокой биосовместимостью. Следует добавить, что АЦА малотоксичны и обладают антимикробным действием. Весьма перспективны 1,2-изопропилиденглицерилцианаакрилаты.²⁰ При наблюдении за восстановлением клеток тканей и других характеристик организма в процессе лабораторных и клинических исследований установлено, что АЦА обеспечивают прочное и эластичное соединение тканей, проявляя при этом антисептические свойства без вредных последствий.¹⁰⁵ Рассматриваемый тип медицинских клеев используется при операциях на легких, мозге, сердце, почках, печени, органах пищеварения, зрения, дыхания, костной ткани и зубах.^{3, 4, 106–109} В бывшем СССР усилиями российских, украинских и азербайджанских химиков и медиков созданы эффективные медицинские адгезивы серии МК и марок СО-9м, СО-9т, СО-57, сомономерами в которых являются фторированные метакрилаты. Эти составы нетоксичны, обладают бактериостатическими и бактерицидными свойствами,¹¹⁰ стойкостью к дезинфицирующим средам наряду со способностью к биодеградации в организме без образования токсичных продуктов распада. Не вызывают иммунологической реакции.¹¹¹

Второе направление использования АЦА в медицине связано с созданием на их основе лечебных препаратов пролонгированного действия. Разработана методика включения лекарственных препаратов в полимерную матрицу АЦА. При введении АЦА в интенсивно перемешиваемый раствор препарата происходит полимеризация АЦА с сорбцией молекул лекарственного вещества в матрице полимерных частиц, размер которых составляет 170–350 нм. Таким путем были получены иммобилизованные апоморфин¹¹² и окситоцин.¹¹³ Методика имеет общий характер и, очевидно, может быть использована в различных вариантах.

3. Прочие пути использования эфиров 2-цианаакриловой кислоты

Полимеры на основе АЦА используются для получения фото- и электронорезистов. Путем химического осаждения паров перфторэтилцианаакрилата на субстрат был получен фоторезист с чувствительностью 0.2 Дж·см⁻¹ (см.¹¹⁴). Положительные электронорезисты получены на основе гомополимеров АЦА и их сополимеров с функционально замещенными мономерами.¹⁰⁸ Удлинение углеводородной цепочки эфирной группы АЦА приводит к существенному

снижению адгезионных свойств этих соединений. Алкилцианакрилаты с длиной эфирной цепи более шести метиленовых звеньев нашли применение при формировании мономолекулярных слоев по методу Ленгмюра–Блоджетт.¹¹⁵ Полимеризация эфиров ЦАК (от гексильового до децилового) протекает непосредственно на водной поверхности при формировании монослоя. Поскольку цианогруппа полимера имеет невысокую энергию взаимодействия с водой (14.6 кДж), образующийся монослой хорошо переносится на твердую подложку. В то же время мономолекулярные пленки полиалкилцианакрилатов обладают определенной адгезией как к гидрофильной, так и к гидрофобной поверхностям. Рассмотренная технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт может быть использована в субмикронной технологии изготовления микроприборов.

Цианакрилаты хорошо растворимы в жидком углекислом газе¹¹⁶ и, будучи расфасованы в аэрозольные флаконы, могут быть использованы в тех случаях, когда необходимо создать высокую концентрацию паров АЦА. Очевидно, что аэрозольное применение АЦА позволит решить многие неочевидные проблемы, поскольку в этом случае можно практически мгновенно создавать полимерную клеящую поверхность на многих объектах. Так, пары АЦА, осажденные на поверхностях различной природы, полимеризуются на них с фиксированием любых следов, которые были оставлены на этой поверхности, например, отпечатков пальцев.¹¹⁷

* * *

Приведенные в обзоре данные дают основание полагать, что сейчас начался новый период в развитии химии АЦА, который может привести к созданию адгезивов холодного отверждения с улучшенными эксплуатационными свойствами, к рождению новых областей использования производных ЦАК 4, к широкому использованию АЦА в органическом и элементоорганическом синтезе.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-03-08200).

Литература

1. Пат. 2467926 США; *Chem. Abstr.*, **43**, 6222 (1949)
2. Пат. 2721858 США (1955)
3. H. Lee. *Cyanoacrylate Resins — the Instant Adhesives*. Pasadena Technology Press, Pasadena, 1981
4. Л.М. Притыкин, Д.А.Кардашов, В.Л.Вакула. *Мономерные клеи*. Химия, Москва, 1988
5. Y.Okamoto, P.T.Klemarczyk. *J. Adhes.*, **40**, 81 (1993)
6. J.Y.Yang, A.Garton. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 359 (1993)
7. Н.Н.Трофимов, Д.А.Аронович, В.С.Этлис, Н.М.Пинчук. *Пластмассы*, (9), 55 (1976)
8. K.L.Shantha, S.Thennarasu, N.Krishnamurti. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **3**, 237 (1989)
9. J.M.Rooney. *Polym. J.*, (3), 975 (1981)
10. Пат. 3415181 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 148334 (1986)
11. Yu.G.Gololobov, T.O.Krylova. *Het. Chem.*, **6**, 271 (1995)
12. Ю.Г.Гололобов, Г.Д.Коломникова, Т.О.Крылова. *Журн. общ. химии*, **64**, 411 (1994)
13. M.Yonezawa, S.Suzuki, H.Ito, K.Ito. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **25**, 311 (1967)
14. K.G.Chorbadjiev, P.Ch.Novakov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 439 (1991)
15. Ю.Б.Войтекунас, Я.Н.Пирог. *Кинетика и катализ*, **33**, 1074 (1992)
16. D.C.Pepper, C.Birkinshou. *Polym. Degrad. Stab.*, **16**, 241 (1986)
17. J.M.Rooney. *Br. Polym. J.*, **13**, 160 (1981)
18. K.G.Chorbadjiev, P.Ch.Novakov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 1009 (1991)
19. T.Matsumoto, K.C.Pani, R.M.Hardaway, F.Leonard. *Mil. Med.*, **13**, 2515 (1967)
20. H.Jaffe, C.W.R.Wade, A.F.Hegyeli, R.M.Rice, J.Hodge. *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 217 (1986)
21. Н.Г.Сенченя, Н.В.Сергиенко, К.А.Магер, Л.И.Макарова, Т.И.Гусева, А.А.Жданов, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 949 (1993)
22. Т.И.Гусева, Н.Г.Сенченя, К.А.Магер, В.А.Цыряпкин, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 646 (1994)
23. А.Якубович, В.Разумовский, С.Розенштейн. *Журн. орг. химии*, **28**, 2292 (1958)
24. A.Eleuterio, T.Civigny, J.Marc. *J. Organomet. Chem.*, **339**, 199 (1988)
25. I.I.Negulesku, E.M.Calugaru, A.A.Popa. *Rev. Chem.*, **39**, 124 (1988)
26. J.P.Kennedy, S.Midha, A.Godkari. *J. Macromol. Chem.*, **A28**, 209 (1991)
27. V.Vijayalakshmi, J.N.R.Vani, N.Krishnamurti. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 733 (1990)
28. Н.Г.Сенченя, М.Д.Сучкова, К.А.Магер, Т.И.Гусева, Ю.Г.Гололобов. *Высокомолекулярные соединения*, **32Б**, 524 (1990)
29. Н.Г.Сенченя, П.В.Петровский, Н.В.Климентова, К.А.Магер, Ю.Г.Гололобов. *Высокомолекулярные соединения*, **39А**, 581 (1997)
30. S.Suzuki, H.Ito, K.Ito, M.Yonezawa. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **27**, 1224 (1969)
31. Пат. 49-35608 Япония (1974)
32. Пат. 30609 Японии (1974)
33. Пат. 5931748 Японии; *Chem. Abstr.*, **106**, 67808 (1987)
34. Пат. 5504252 США (1996)
35. Пат. 3463804 США (1969)
36. L.Giral, G.Malcorne, C.Montginoul, R.Sagnes. *Ann. Pharm. Fr.*, **43**, 439 (1985)
37. C.J.Buck. *J. Polym. Sci.*, **16**, 2475 (1978)
38. А.с. 726086 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 125 (1980)
39. Пат. 4419740 Германия (1994)
40. И.И.Кандрор, Б.Д.Лаврухин, И.О.Брагина, М.А.Галкина, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **60**, 2160 (1990)
41. Н.Г.Сенченя, К.А.Магер, Т.И.Гусева, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1339 (1994)
42. Ю.Г.Гололобов, И.В.Черноглазова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 997 (1993)
43. В.Н.Хрусталева, О.В.Шишкин, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, М.А.Галкина, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2288 (1996)
44. Ю.Г.Гололобов, М.А.Галкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 779 (1995)
45. РСТ WO 9415907; *Chem. Abstr.*, **123**, 56820 (1995)
46. Z.Z.Denchev, D.L.Kotzev, B.L.Serafimov. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 157 (1988)
47. H.Jaffe, C.W.R.Wade, A.F.Hegyeli, R.M.Rice, J.Hodge. *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 213 (1986)
48. Пат. 1811266 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **72**, 54812w (1969)
49. Пат. 1928104 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **72**, 67667c (1970)
50. А.с. 214702 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 141 (1986)
51. S.Harris. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **19**, 2655 (1981)
52. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, И.И.Кандрор, И.Р.Гольдинг, Ю.Г.Гололобов. *Журн. структ. химии*, **32**, 139 (1991)
53. В.В.Кадыков, Д.А.Кочкин. *Пластмассы*, (10), 8 (1984)
54. И.И.Кандрор, Б.Д.Лаврухин, М.А.Галкина, Ю.Г.Гололобов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 212 (1992)
55. Г.Д.Коломникова, Д.Ю.Приходченко, П.В.Петровский, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1913 (1992)
56. И.И.Кандрор, И.О.Брагина, М.А.Галкина, Т.И.Гусева, Б.Д.Лаврухин, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2816 (1991)
57. Г.Д.Коломникова, Д.Ю.Приходченко, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1655 (1992)
58. Б.Д.Лаврухин, И.И.Кандрор, Т.И.Гусева, Н.Г.Сенченя, И.В.Лопатина, К.А.Магер, Ю.Г.Гололобов. *Высокомолекулярные соединения*, **32Б**, 55 (1990)
59. И.А.Гарбузова, Б.В.Локшин, Г.Д.Коломникова, Т.О.Крылова, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **65**, 125 (1995)
60. Yu.G.Gololobov, G.D.Kolomnikova, T.O.Krylova. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1751 (1994)
61. Т.О.Крылова, Г.Д.Коломникова, И.А.Гарбузова, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **64**, 409 (1994)

62. Yu.G.Gololobov, V.A.Pinchuk, H.Thonnessen, P.G.Jonts, R.Schmutzler. *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **115**, 19 (1996)
63. Т.О.Крылова, Г.Д.Коломникова, П.В.Петровский, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1641 (1994)
64. Ю.Г.Гололобов, Г.Д.Коломникова, Т.О.Крылова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 186 (1995)
65. Т.О.Крылова, О.В.Шишкин, Ю.Т.Стручков, Г.Д.Коломникова, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **65**, 1393 (1995)
66. Ю.Г.Гололобов, П.В.Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2377 (1997)
67. J.H.Saunders, R.J.Slocombe. *Chem. Rev.*, **43**, 203 (1948)
68. B.A.Arbutov, N.A.Polezhaeva, R.P.Arschinova. *Sov. Sci. Rev., Sec. B*, **6**, 4 (1984)
69. Ю.Г.Гололобов, Л.И.Нестерова. *Журн. орг. химии*, **14**, 739 (1978)
70. И.И.Кандрор, И.О.Брагина, М.А.Галкина, Б.Д.Лаврухин, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2798 (1990)
71. Г.Д.Коломникова, Т.О.Крылова, П.В.Петровский, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1245 (1993)
72. Д.А.Аронович, Л.С.Богуславская, Н.Н.Трофимов, А.П.Воронин. *Журн. орг. хим.*, **4**, 1975 (1975)
73. И.И.Кандрор, М.А.Галкина, И.О.Брагина, Б.Д.Лаврухин, Ю.Н.Белокоп, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2449 (1992)
74. N.Grassie, G.Scott. In *Polymer Degradation and Stabilisation*. University Press, Cambridge, 1985. P.45
75. Л.М.Притыкин, Р.Г.Новикова, Д.М.Данилов. *Коллоид. журн.*, **55**, 105 (1993)
76. Л.М.Притыкин, В.Л.Вакула, Д.А.Кардашов, А.М.Полякова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **304**, 390 (1988)
77. Z.Z.Denchev, V.S.Kabaivanov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1019 (1993)
78. M.Iwanowa, D.Kozew, M.Gluschkow, P.Nowakow. *Plaste Kautsch.*, **26**, 220 (1979)
79. D.Kozew, V.Iwanowa, P.Nowakow. *Plaste Kautsch.*, **27**, 461 (1980)
80. Д.Л.Коцев, В.С.Кабаиванов, П.К.Новаков. *Докл. Болг. АН*, **33**, 803 (1980)
81. N.Eijiro. *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **8**, 89 (1972)
82. Е.Г.Кипарисова, Т.А.Быкова, Б.В.Лебедев, Т.И.Гусева, К.А.Магер, Ю.Г.Гололобов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 2602 (1991)
83. D.L.Kotzev, T.C.Ward, D.W.Dwifht. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1941 (1981)
84. Э.Кинлок. *Адгезия и адгезивы, наука и технология*. Мир, Москва, 1991
85. J. Daryl. *Autom. Eng.*, **99**, 13 (1991)
86. D.L.Kotzev, V.S.Kabaivanov, T.S.Ward, J.E.Grath. *Polym. Prepr.*, **21**, 158 (1980)
87. Ю.Г.Гололобов, А.М.Полякова, К.А.Магер, Т.И.Гусева, Н.Г.Сенченя, И.В.Лопатина. *Вестн. машиностроения*, **12**, 29 (1991)
88. Yoshihiro Mashiko, Makoto Yoshida, Masao Koga. *Polymer*, **38**, 4757 (1997)
89. А.с. 1582638 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28), 256 (1991)
90. А.с. 1182059 СССР; *Бюл. изобрет.*, (36), 101 (1985)
91. Т.И.Гусева, Ю.П.Квачев, К.А.Магер, Ю.Г.Гололобов. В кн. *Всесоюз. конф. «Адгезионные соединения в машиностроении» (Тез. докл.)*. Владимир, 1989. С.150
92. T.J.Guseva, Yu.P.Kvachev, N.G.Senchanya, Yu.G.Gololobov. *Russ. Polym. News*, **2**, (3) (1997)
93. D.W.Dreifus, J.T.O'Konno. *Adhesion*, **4**, 5 (1993)
94. Пат. 587457 Европа (1994)
95. Пат. 5288794 США (1994)
96. J.P.Kennedy, S.Midhe, A.Codkari. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A28**, 209 (1991)
97. V.Vijayalakshmi, J.N.Rupavabi, N.Krishnamurti. *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1387 (1993)
98. Н.Н.Трофимов, Д.А.Аронович, В.С.Этлис, Э.Г.Померанцева, С.М.Шмуйлович. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **19**, 473 (1974)
99. Д.А.Аронович, Э.Г.Померанцева, Н.Н.Трофимов, Т.М.Картасова. *Основной органический синтез и нефтехимия. (Межвуз. сб. науч. тр.)*. Вып.8. Ярославль, 1977
100. А.с. 418084 СССР; *РЖХим.*, 15Т443 (1976)
101. Z.Z.Denchev, D.L.Kotzev, V.S.Kabaivanov. *Bulg. Pat. Appl.*, **81**, 568 (1987)
102. Пат. 5386047 США (1995)
103. Пат. 686292А1 Россия; *РЖХим.*, 3Н104 (1996)
104. М.С.Шапиро. *Цианакрилатные клеи в травматологии и ортопедии*. Медицина, Москва, 1976
105. R.A.Nelson, D.C.Kram, J.E.Robertson. *Arch. Surg.*, **100**, 295 (1970)
106. И.Хироо. *Хэмен*, **29**, 892 (1991); *РЖХим.*, 5Т301 (1992)
107. R.Chuanliang, L.Jinhui, Q.Zhaoyin. *Polym. Mer. Sci. Eng.*, **56**, 216 (1987)
108. J.G.Magan, M.P.Hogan, W.Plan, J.G.Lunney. *Chemtronics.*, **4**, 74 (1980)
109. Пат. 6311166 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 199247d (1989)
110. В.Д.Ямпольский, А.М.Полякова, И.Р.Дорошкова. *Проблемы туберкулеза*, 72 (1969)
111. Н.А.Захарова. *Новые клеи и технологии склеивания*. Изд-во Московского дома научно-технической пропаганды, Москва, 1986
112. А.с. 1432063 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 78 (1988)
113. А.с. 1452830 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 74 (1989)
114. Пат. 5787404 Япония; *Chem. Abstr.*, **98**, 135243a (1983)
115. Н.К.Матвеева, Ю.М.Львов, К.А.Магер, И.В.Лопатина, Н.Г.Сенченя, Т.И.Гусева, Ю.Г.Гололобов. *Высокомолекулярные соединения*, 444 (1995)
116. Заявка 58-168674 Япония (1984)
117. D.M.Keating, J.J.Miller. *J. Foren. Sci.*, **38**, 197 (1993)

2-CYANOACRYLATES. SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Yu.G.Gololobov, V.Gruber

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085
Henkel Kommandit Gesellschaft auf Aktien
67, Henkelschtrasse, D-40191 Dusseldorf, Germany, Fax (0211)798-4670*

Methods for the synthesis, properties and applications of alkyl 2-cyanoacrylates are surveyed. The reactions of alkyl 2-cyanoacrylates with various nucleophiles (thiols, alcohols, diols, hydrogen sulfide, phosphines, etc.) including a new reaction involving insertion of isocyanates and isothiocyanates into the C—C bonds in the adducts of alkyl 2-cyanoacrylates with trialkylphosphines are considered. The prospects for using alkyl 2-cyanoacrylates in organic synthesis, in the chemistry of polymers and in the chemistry of adhesives are described.

Bibliography — 117 references.

Received 4th April 1997