

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-377-383>



УДК 547.245

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Поведение морфолина и его триметилсилилпроизводного
в реакциях с триметилсилилизоцианатом**

Л.О. Белова¹, Н.А. Голуб¹, М.В. Плетнева^{1,✉}, Н.И. Кирилина², А.Д. Кирилин¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), Москва, 105118 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: pletneva@mirea.ru

Аннотация

Цели. Изучить закономерности поведения морфолина и его триметилсилилпроизводного в реакциях с триметилсилилизоцианатом.

Методы. В исследовании использовались методы инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и элементного анализа.

Результаты. Установлено образование смеси таутомерных форм кремнийсодержащей мочевины: N-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамид и триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат.

Выводы. Установлено, что состав и строение образующихся продуктов определяется как наличием заместителя при атоме азота морфолина, так и типом используемого изоцианата. Показано, что, в отличие от триметилсилильного производного морфолина, сам морфолин взаимодействует с триметилсилилизоцианатом с образованием смеси таутомерных форм.

Ключевые слова: морфолин, триметилсилилизоцианат, кремнийсодержащие мочевины, таутомерия, амид-изоамидная таутомерия, N-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамид, триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат

Для цитирования: Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Кирилина Н.И., Кирилин А.Д. Поведение морфолина и его триметилсилилпроизводного в реакциях с триметилсилилизоцианатом. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(5):377–383. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-377-383>

RESEARCH ARTICLE

Behavior of morpholine and its trimethylsilyl derivative in reactions with trimethylsilyl isocyanate

Liya O. Belova¹, Nataliya A. Golub¹, Mariya V. Pletneva^{1,✉}, Nadezhda I. Kirilina², Alexey D. Kirilin¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: pletneva@mirea.ru

Abstract

Objectives. To study the patterns of behavior of morpholine and its trimethylsilyl derivative in reactions with trimethylsilyl isocyanate.

Methods. The study employed infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy, as well as elemental analysis.

Results. The formation of mixtures of tautomeric forms of silicon-containing urea—*N*-(trimethylsilyl)morpholine-4-carboxamide and trimethylsilylmorpholine-4-carboximidoate—was established.

Conclusions. It is shown that the composition and structure of the resulting products are determined both by the presence of a morpholine substituent at the nitrogen atom and by the type of isocyanate used. Unlike the trimethylsilyl derivative of morpholine, morpholine itself reacts with trimethylsilyl isocyanate to form a mixture of tautomeric forms.

Keywords: morpholine, trimethylsilyl isocyanate, silicon-containing ureas, tautomerism, amide-isoamide tautomerism, *N*-(trimethylsilyl)morpholine-4-carboxamide, trimethylsilylmorpholine-4-carboxyimidoate

For citation: Belova L.O., Golub N.A., Pletneva M.V., Kirilina N.I., Kirilin A.D. Behavior of morpholine and its trimethylsilyl derivative in reactions with trimethylsilyl isocyanate. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):377–383 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-377-383>

ВВЕДЕНИЕ

Химия кремнийорганических производных морфолина стала изучаться во второй половине прошлого столетия. Данные соединения проявляют ценные как с практической, так и с теоретической точки зрения, свойства, что определяет наличие устойчивого роста интереса исследователей в этой области химии [1–8]. Например, благодаря своей полярности и высокой селективности они стали широко применяться в качестве растворителей, а также использоваться для синтеза енаминов, которые являются синтонами для

селективного алкилирования и ацилирования карбонильных соединений [8]. В работах [7, 9, 10] было показано, что 4-(триметилсилил)морфолин, подобно силиламинам, взаимодействует с органическими изоцианатами, при этом природа исходного изоцианата определяет возможность получения кремнийорганических или органических мочевины. Так, в результате реакции с *n*-бутил-изоцианатом была получена устойчивая мочевина, содержащая триметилсилильную группу [7], в то время как при использовании в данной реакции α -алкоксиалкилизотиоцианатов в качестве продуктов реакции первоначально также были

получены кремнийсодержащие мочевины, которые легко гидролизовались на воздухе, превращаясь в устойчивые органические мочевины [9]. Следует отметить, что все эти исследования касались использования только органических изоцианатов или их аналогов – карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов [10] (схема 1).

Установлено также, что 4-фенил-*N*-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид **2** представляет собой соединение, гидролизующееся влагой воздуха, с течением времени превращающееся в органическую мочевины **2'** (схема 2).

В тоже время *N*-[3-(триметилсилил)пропил]-*N*-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид **3** является гидролитически устойчивым соединением. Однако, возможность использования в

данном процессе кремнийфункционального изоцианата – триметилсилилизоцианатосилана до сих пор не изучалась. Учитывая доступность морфолина [11], а также ограниченное количество каких-либо публикаций о возможности получения кремнийсодержащих мочевины на его основе, продолжение исследований в этой области химии является актуальной задачей.

Кроме того следует отметить, что при использовании триметилсилилизоцианата в реакции с 4-(триметилсилил)морфолином [10] на первой стадии характер процесса не изменяется – образуется нестабильная триметилсилилмочевина **4**, которая далее легко теряет триметилсилильную группу и превращается в триметилсилилморфолин-4-карбоксамид **6** (схема 3).

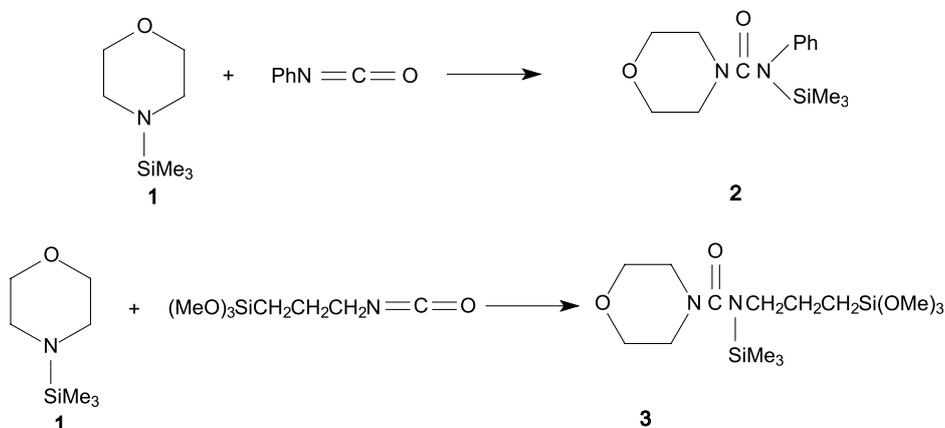


Схема 1. Реакции 4-(триметилсилил)морфолина с изоцианатами.
Scheme 1. Reactions of 4-(trimethylsilyl)morpholine with isocyanates.

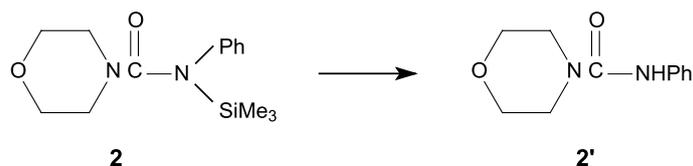


Схема 2. Схема превращения 4-фенил-*N*-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид **2** в органическую мочевины **2'**.
Scheme 2. Scheme of 4-phenyl-*N*-(trimethylsilyl)-4-morpholinecarboxamide **2** conversion to organic urea **2'**.

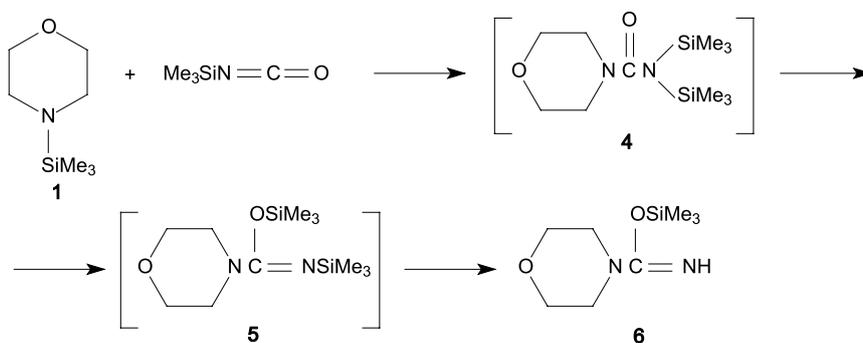


Схема 3. Реакция 4-(триметилсилил)морфолина с триметилсилилизоцианатом.
Scheme 3. Reaction of 4-(trimethylsilyl)morpholine with trimethylsilyl isocyanate.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасный (ИК) спектр записан на спектрометре Nicolet 7600 (*Thermo Fisher Scientific*, США) в вазелиновом масле. Спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H регистрировали на приборе DRX400 (*Bruker*, Германия) с рабочей частотой 400.13 МГц в CDCl_3 . Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Спектр ЯМР ^{29}Si регистрировали на приборе AVANCE AV-300 (*Bruker*, Германия) с рабочей частотой для кремния 59.64 МГц. Элементный анализ проведен на приборе FLASH EA 1112 (*Thermo Finnigan Italia S.p.A.*, Италия). Температура плавления $T_{\text{пл}}$ полученного соединения определена на приборе анализатор элементный BUCHI Melting PointB-540 (*BUCHI*, Швейцария).

Все исходные соединения перед употреблением тщательно осушали и очищали перегонкой. Синтетические операции, выделение и отбор проб для анализа соединений проводили в атмосфере сухого азота.

Триметилсилилморфолин-4-карбоксамидоат (6) и *N*-(триметилсилил)-морфолин-4-карбоксамид (6')

К 4.96 г (0.057 моль) морфолина (7) добавили 6.57 г (0.057 моль) триметилсилилизоцианата. Реакционную массу выдерживали в течение 25 мин. Затем вакуумировали при давлении 1 мм рт. ст. в течение 1 ч. Получили 10.37 г (90%) соединения (6 и 6'), $T_{\text{пл}} = 92.5\text{--}93.5\text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, cm^{-1} : 3365 (NH), 1666 (C=O), 1609 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.03 с (9H, SiMe_3), 0.21 с (9H, $\text{Si}(\text{Me})_3$), 2.84 т (4H, CH_2NCH_2), 3.34 к (4H, CH_2NCH_2), 3.65 т (8H, CH_2OCH_2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: 5.96 с, 7.34 с. Элементный анализ: Найдено, %: С 47.65; Н 8.85; N 13.91. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}$; вычислено, % С 47.49; Н 8.97; N 13.85.

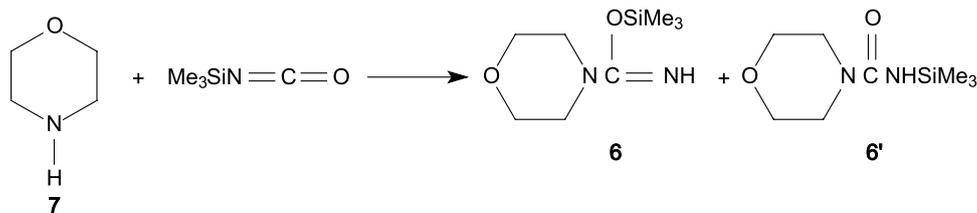


Схема 4. Реакция морфолина с триметилсилилизоцианатом.
Scheme 4. Reaction of morpholine with trimethylsilyl isocyanate.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продолжая эти исследования было установлено, что морфолин 7, также как и его триметилсилилпроизводное 1, взаимодействует с триметилсилилизоцианатом без использования нагревания. Однако продуктом реакции является смесь таутомерных форм кремнийсодержащей мочевины – триметилсилилморфолин-4-карбоксамидоата 6 (*O*-форма) и *N*-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамид 6' (*N*-форма) (схема 4).

Доказательством наличия такой изомерии служат результаты физико-химических исследований. В ИК-спектре соединений 6 и 6' (рис. 1) зарегистрирована интенсивная полоса поглощения в области 3365 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи NH-группы; интенсивная полоса поглощения в области 1666 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи C=O-группы и интенсивная полоса поглощения в области 1609 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи C=N-группы.

В ^1H ЯМР-спектре (рис. 2) зарегистрированы два сигнала протонов Me_3Si -группы в области 0.03 м.д. и 0.21 м.д., которые характерны для протонов триметилсилильной группы при атоме азота и протонов триметилсилильной группы при атоме кислорода соответственно. Зарегистрированы также сигналы протонов CH_2N и CH_2O групп морфолинового фрагмента в характерных для них областях. При этом наблюдается удвоение сигналов протонов метиленовых групп при атоме азота в области 2.84 м.д. и 3.34 м.д.

В ^{29}Si ЯМР-спектре (рис. 3) также зарегистрированы два сигнала кремния в области 5.96 м.д. и 7.34 м.д., соответствующие NSiMe_3 и OSiMe_3 группам.

Таким образом, отличие взаимодействия триметилсилилизоцианата с 4-(триметилсилил)-морфолином от его реакции с морфолином,

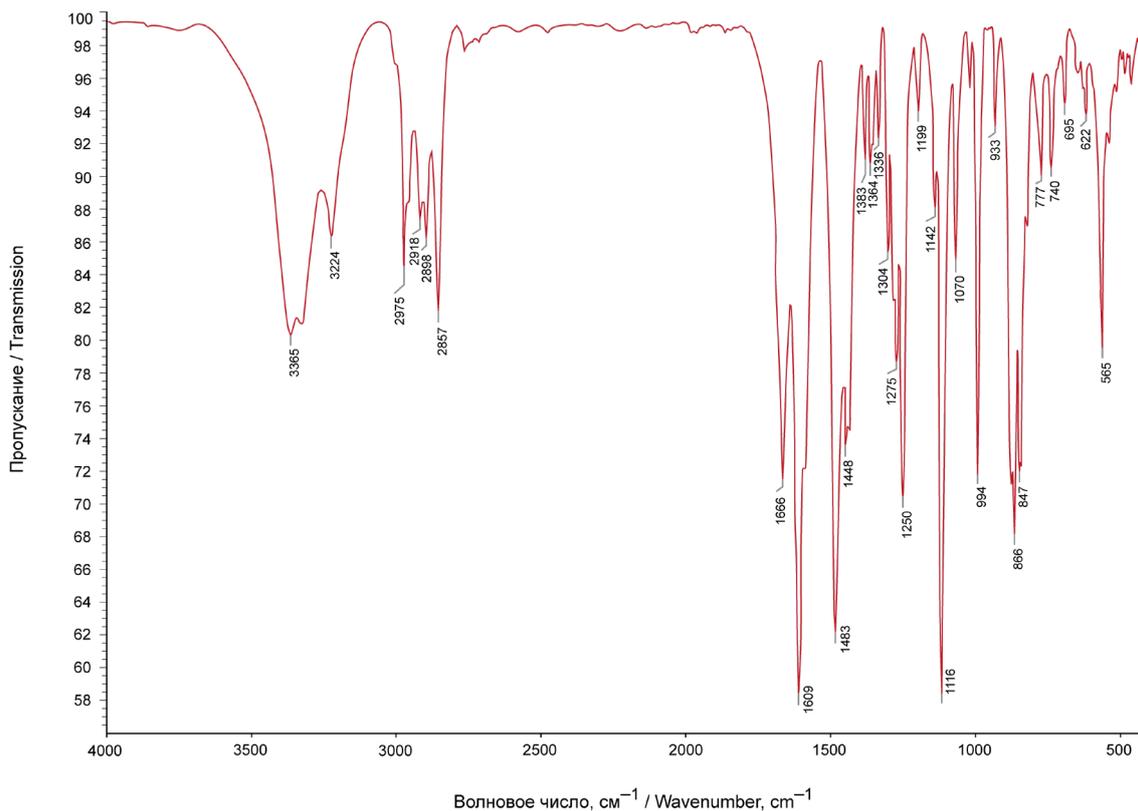


Рис. 1. ИК-спектр триметилсилилморфолин-4-карбоксимидата **6** и *N*-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамида **6'**.
Fig. 1. IR spectrum of trimethylsilylmorpholine-4-carboxyimidoate **6** and *N*-(trimethylsilyl)morpholine-4-carboxamide **6'**.

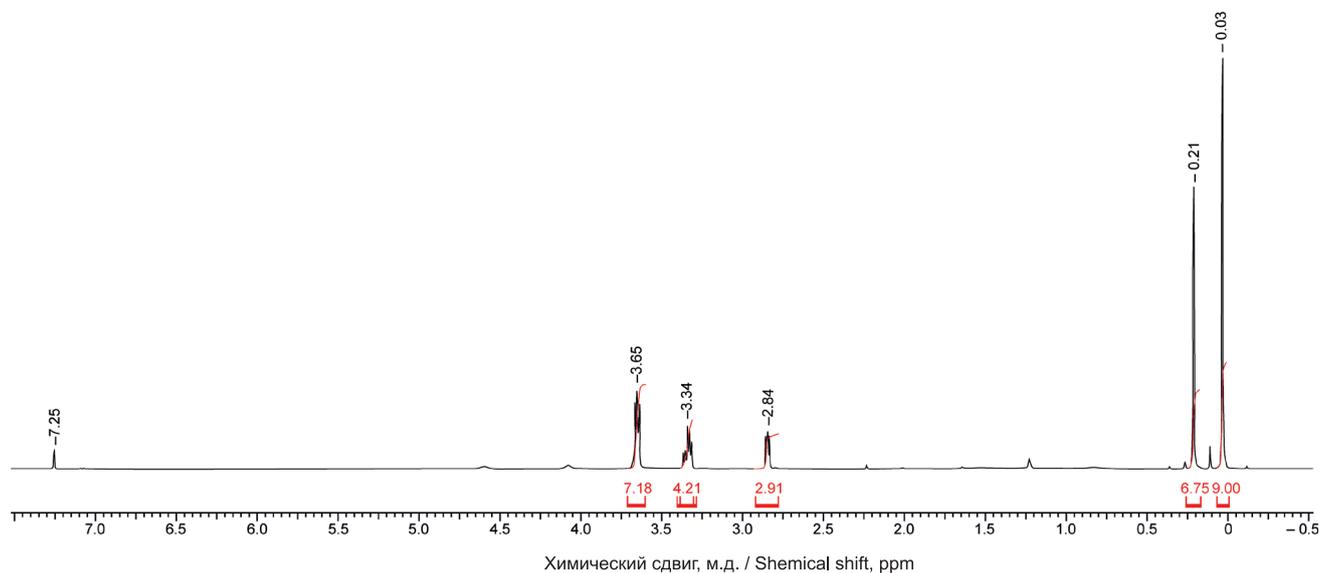


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр триметилсилилморфолин-4-карбоксимидата **6** и *N*-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамида **6'**.
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of trimethylsilylmorpholine-4-carboxyimidoate **6** and *N*-(trimethylsilyl)morpholine-4-carboxamide **6'**.

заключается в том, что во втором случае образуется *N*-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксаимид, то есть триметилсилилмочевина, для которой реализуется образование смеси

таутомерных форм (схема 5). Наличие такой амид-изоамидной таутомерии с участием Me_3Si -группы для кремнийсодержащих мочевины допуская ранее и J.F. Klebe с соавторами [12].

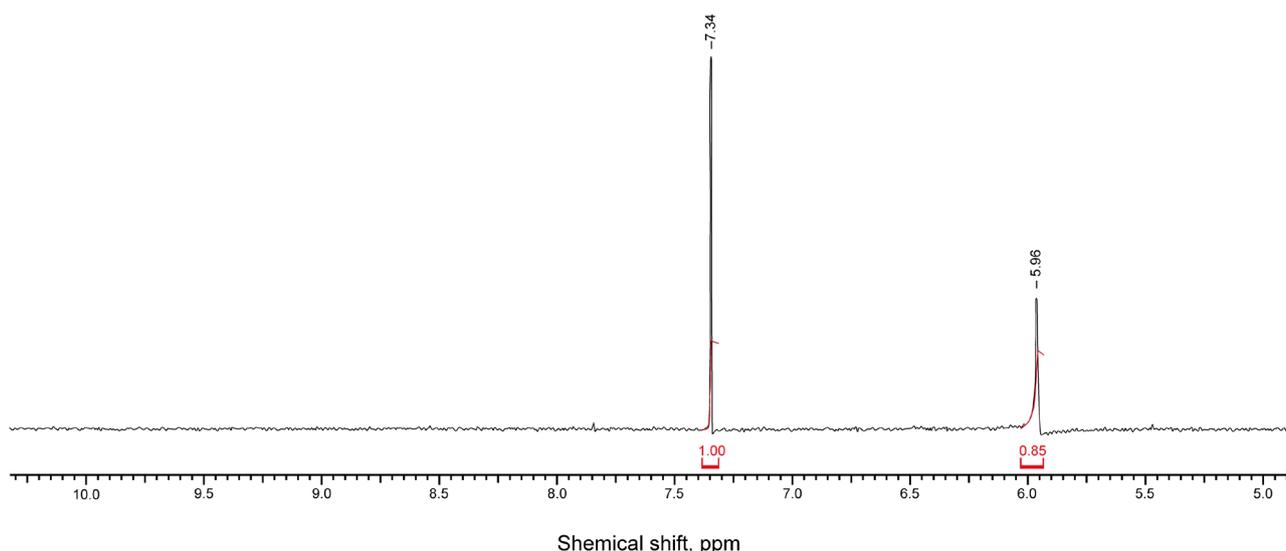


Рис. 3. ^{29}Si ЯМР-спектр триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоата **6** и *N*-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамиды **6'**.
Fig. 3. ^{29}Si NMR spectrum of trimethylsilylmorpholine-4-carboxyimidoate **6** and *N*-(trimethylsilyl)morpholine-4-carboxamide **6'**.

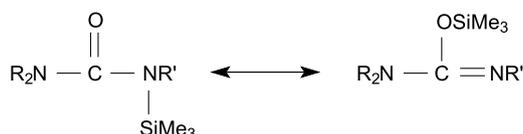


Схема 5. Амид-изоамидная таутомерия с участием Me_3Si -группы для кремнийсодержащих мочевины.
Scheme 5. Amide-isoamide tautomerism involving the Me_3Si group for silicon-containing ureas.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено поведение производных морфолина в реакциях с изоцианатами. Установлено, что состав и строение образующихся продуктов определяются как наличием заместителя при атоме азота морфолина, так и типом используемого изоцианата. Показано, что в отличие от триметилсилильного производного морфолина, сам морфолин взаимодействует с триметилсилилизоцианатом с образованием смеси таутомерных форм.

Вклад авторов

А.Д. Кирилин – идея исследования, общее руководство;

Л.О. Белова, Н.И. Кирилина – написание текста статьи, анализ полученных результатов;
Н.А. Голуб, М.В. Плетнева – выполнение экспериментов, научное редактирование.

Authors' contributions

A.D. Kirilin – idea of the study and general management;
L.O. Belova, N.I. Kirilina – writing the text of the article and the analysis of the obtained results;
N.A. Golub, M.V. Pletneva – conducting the experiments.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Rakhlin V.I., Tsyrendorzhiyeva I.P., Sysoev S.V., Rummyantsev Yu.M., Maslova O.V., Kosinova M.L. 4-(Trimethylsilyl)morpholine: synthesis, characterization, and prospects of use in film deposition processes. *Russ. Chem. Bull.* 2017;66(12):2283–2289. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-2015-1> [Rakhlin V.I., Tsyrendorzhiyeva I.P., Sysoev S.V., Rummyantsev Yu.M., Maslova O.V., Kosinova M.L. 4-(Trimethylsilyl)morpholine: synthesis, characterization, and prospects of use in film deposition processes. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2017;(12):2283–2289 (in Russ.).]

2. Yoshida K., Liu Q., Yasue R., Wada S., Kimura R., Konishi T., Ogasawara M. Versatile and Enantioselective Preparation of Planar-Chiral Metallocene-Fused 4-Dialkylaminopyridines and Their Application in Asymmetric Organocatalysis. *ACS Catalysis.* 2020;10(1):292–301. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04438>

3. Zhong W., Xu W., Yang Q., Kato T., Liu Y., Maruoka K. A new approach for the copper-catalyzed functionalization of alkyl hydroperoxides with organosilicon compounds via *in-situ*-generated alkylsilyl peroxides. *Tetrahedron.* 2022;112:132627. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2021.132627>

4. Zasukha S., Khairulin A., Shermolovich Y. The reactions of *N*-trimethylsilyl substituted ethers of α - and β -amino acids with sulfur tetrafluoride and morpholinosulfur trifluoride. *J. Sulfur Chem.* 2021;42(5):477–489. <https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1912045>

5. Yang J., Shkrob I., Liu K., Connell J., Dietz-Rado N.L., Zhang Z., Liao C. 4-(Trimethylsilyl) Morpholine as a Multifunctional Electrolyte Additive in High Voltage Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2020;167(7):070533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7a9e>

6. Herbig M., Kroke E. Low cost apparatus for rapid boiling point determination of small air sensitive samples under inert atmosphere. *Thermochimica Acta.* 2017;654:81–84. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.005>

7. Herbig M., Böhme U., Kroke E. Insertion of CO₂ and related heteroallenes into the Si-N-bond of methyl(*N*-morpholino)silanes. *Inorg. Chim. Acta.* 2018;73:20–28. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.12.020>

8. Jahn U.A., Schroth W. Novel and simple method for the preparation of imivium salts. *Tetrahedron Lett.* 1993;34(37):5863–5866. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)73799-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)73799-3)

9. Sinitsa A.D., Parkhomenko N.A., Stukalo E.A. Reactions of trimethylsilylamines with α -substituted alkyl isocyanates. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 1977;47(9):2077–2081 (in Russ.).

10. Belova L.O., Golub N.A., Storozhenko P.A., Kirilin A.D. Unusual Behavior of Nitrogen-Containing Organosilicon Compounds in the Reactions with Isocyanates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(5):820–827. <https://doi.org/10.1134/S1070363221050108>

11. Kozyukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Silicon-containing isocyanates. *Russ. Chem. Rev.* 1973;42(8):662–667. <https://doi.org/10.1070/RC1973v-042n08ABEH002704>

[Original Russian Text: Kozyukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Silicon-containing isocyanates. *Uspekhi Khimii.* 1973;42(8):1451–1480 (in Russ.).]

12. Klebe J.F., Bush J.B., Lyon, J.E. The Addition of Silylamines and Silazanes to Isocyanates. *J. Am. Chem. Soc.* 1964;86(20):4400–4406. <https://doi.org/10.1021/ja01074a035>

Об авторах:

Белова Лия Олеговна, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: belova@mirea.ru. Scopus Author ID 7102282244, SPIN-код РИНЦ 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

Голуб Наталия Александровна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: golub@mirea.ru. Scopus Author ID 56084643600, SPIN-код РИНЦ 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Плетнева Мария Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pletneva@mirea.ru. Scopus Author ID 37104888400, SPIN-код РИНЦ 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

Кирилина Надежда Ивановна, к.х.н., ведущий инженер, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: ous@eos.su. Scopus Author ID 57193056863, SPIN-код РИНЦ 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Кирилин Алексей Дмитриевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kirilin@mirea.ru, Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, SPIN-код РИНЦ 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

About the authors:

Liya O. Belova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: belova@mirea.ru. Scopus Author ID 7102282244, RSCI SPIN-code 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

Nataliya A. Golub, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: golub@mirea.ru. Scopus Author ID 56084643600, RSCI SPIN-code 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Mariya V. Pletneva, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: pletneva@mirea.ru. Scopus Author ID 37104888400, RSCI SPIN-code 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

Nadezhda I. Kirilina, Cand. Sci. (Chem.), Leading Engineer, State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: ous@eos.su. Scopus Author ID 57193056863, RSCI SPIN-code 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Alexey D. Kirilin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirilin@mirea.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, RSCI SPIN-code 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

Поступила: 08.04.2022; получена после доработки: 25.05.2022; принята к опубликованию: 26.09.2022.
The article was submitted: April 08, 2022; approved after reviewing: May 25, 2022; accepted for publication: September 26, 2022.