УДК 547.245

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ИЗОЦИАНАТАМИ

© 2021 г. Л. О. Белова^{a,*}, Н. А. Голуб^a, П. А. Стороженко^b, А. Д. Кирилин^a

^a МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), пр. Вернадского 78, Москва, 119454 Россия ^b Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия *e-mail: belova.lya@inbox.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2021 г. После доработки 15 апреля 2021 г. Принято к печати 18 апреля 2021 г.

Изучено поведение органических и кремнийорганических азотсодержащих соединений – N-(триметил-силил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина и 4-(триметилсилил)морфолина – в реакциях с органическими и кремнийорганическими изоцианатами. Установлено влияние заместителя при атоме азота на состав, строение и гидролитическую стабильность образующихся продуктов.

Ключевые слова: N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амин, 4-(триметилсилил)морфолин, (триметоксисилилпропил)изоцианат, триметилсилилизоцианат, кремнийсодержащие мочевины

DOI: 10.31857/S0044460X21050103

Ранее было установлено, что благодаря наличию двух нуклеофильных центров производные аминоспиртов, *п*-анизидина и морфолина могут вступать в реакции с электрофильными реагентами [1–7] с образованием силатранов, уретанов, мочевин и формамидов. Данные соединения находят широкое практическое применение, в том числе, при создании лекарственных форм, применяющихся при лечении различных заболеваний (димедрол, ацетилхолинхлорид, сукцинилхолиниодид), средств защиты растений (диметоморф), компонентов красителей [(триметоксисилилпропил)изоцианат] и промежуточных продуктов в органическом синтезе (О-силилуретаны).

Однако кремнийорганические производные аминоспиртов и особенно морфолина, их физико-химические свойства, способы получения, закономерности протекания реакций, изучены в недостаточной степени. В связи с этим продолжение

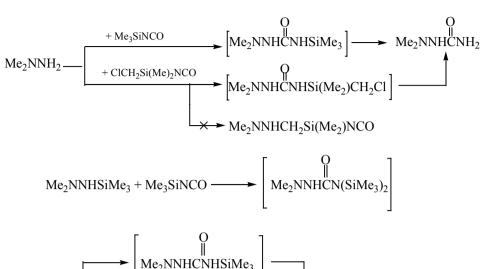
исследований в этой области являются актуальной залачей.

При изучении реакций органических и кремнийорганических изоцианатов с кремнийпроизводными гидразина было показано [1, 4], что тип образующихся семикарбазидов определяется как составом и строением исходных реагентов, так и их низкой гидролитической устойчивостью (схема 1).

Продолжая данные исследования, установлено, что в случае других азотсодержащих кремнийорганических соединений, таких как N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)-амин и 4-(триметилсилил)морфолин, взаимодействие с органическими и кремнийорганическими изоцианатами приводит к мочевинам, состав и строение которых зависит от заместителя при атоме азота. Так, в случае 2-{2-[(триметилсилил)-окси]этокси}этиламина 1 реакция с фенилизоцианатом сопровождается повышением температуры

736 БЕЛОВА и др.

Схема 1.



$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ Me_2NNHCNHSiMe_3 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} OSiMe_3 \\ \parallel \\ Me_2NNC=NH \\ \parallel \\ Me_2NNC=NSiMe_3 \end{array} \\ \end{array}$$

Схема 2.

$$Me_{3}SiOCH_{2}CH_{2}OCH_{2}CH_{2}NH_{2} + PhN=C=O \longrightarrow Me_{3}SiOCH_{2}CH_{2}OCH_{2}CH_{2}NHCNHPh$$

$$1$$

$$2$$

Схема 3.

и приводит к получению ранее неизвестной N-(фенил)-N'-(2- $\{2-[(триметилсилил)окси]$ этокси $\}$ этил)-мочевины **2** с высоким выходом (схема 2).

Использование в данной реакции карбофункционального кремнийсодержащего изоцианата — (триметоксисилилпропил)изоцианата — не меняло характера протекающего процесса и заканчивалось образованием циклического кремнийорга-

нического соединения, 2,2-диметокси-1,11-диок-са-6,8-диаза-2-силациклотридекан-7-она 3 (схема 3).

Тип используемых исходных реагентов, состав и строение полученного продукта **3** указывает на то, что реакция протекает через первоначальное образование линейной кремнийорганической мочевины **4**, наличие в которой реакционных центров двух типов — триметилсилокси- и метоксигрупп

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 5 2021

Схема 5.

Схема 6.

при атоме кремния – предопределяет возможность осуществления внутримолекулярного десилилирования, что и приводит к получению конечного продукта реакции 3, имеющего циклическое строение (схема 4).

Применение кремнийфункционального изоцианата – триметилсилилизоцианата – не меняло характер протекающей реакции, но оказывало влияние на состав и строение образующегося продукта. И в данном случае реакция сопровождалась повышением температуры и заканчивалась образованием ранее неизвестной мочевины, но уже линейного строения – N-(триметилсилил)-N'- $(2-{2-[(триме$ тилсилил)окси]этокси}этил)мочевины 5 (схема 5).

Следует отметить, что введение триметилсилильной группы в молекулу 2-(2-[(триметилсилил) окси]этокси)этиламина 1 оказывало существенное влияние на тип образующегося продукта.

Взаимодействие N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина 6 с фенилизоцианатом не заканчивалось на стадии образования N-фенил-N'-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)мочевины 7 (схема 6). Данная мочевина оказалась гидролитически нестабильным соединением и подвергалась гидролизу, превращаясь в устойчивую N-(фенил)-N'-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)мочевину 8.

Применение в данной реакции (триметоксисилилпропил)изоцианата, в целом, не меняло характера протекающего процесса, но, как и в случае триметилсилилизоцианата, оказывало существенное влияние на состав и свойства образующейся кремнийсодержащей мочевины. Взаимодействие заканчивалось получением ранее неизвестного соединения – N-[3-(триметоксисилил)пропил]-N- 738 БЕЛОВА и др.

Схема 7.

$$\begin{array}{c} \text{Me}_{3}\text{SiOCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{OCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{NHSiMe}_{3} + \text{ (MeO)}_{3}\text{SiCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}\text{N=C=O} \\ \textbf{6} \end{array}$$

Схема 8.

(триметилсилил)-N'-(2-{[(триметилсилил)окси]}- этил)мочевины **9** (схема 7).

Аналогично протекала реакция и с триметилсилилизоцианатом, в результате чего была выделена N,N-бис(триметилсилил)-N'-(2-{2[(триметилсилил)окси]этокси}этил)мочевина **10** (схема 8).

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что при взаимодействии N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил) амина с органическими и кремнийсодержащими изоцианатами определяющее влияние на гидролитическую устойчивость образующейся кремнийсодержащей мочевины оказывает природа заместителя R при атоме азота связанного с триметилсилильной группой.

Электронодонорные заместители (MeO)₃SiCH₂CH₂CH₂ и Me₃Si повышают электронную плотность на атоме азота, что делает невыгодным нуклеофильную атаку атомом кислорода молекулы воды атома кремния и обеспечивает устойчивость кремнийсодержащих мочевин 9 и 10 к влаге воздуха.

Электроноакцепторный заместитель Ph снижает электронную плотность на атоме азота, что компенсируется уменьшением электронной плотности на атоме кремния Me₃Si-группы, приводит к увеличению частично положительного заряда на нем и способствует протеканию нуклеофильной атаки кислорода молекулы воды по атому крем-

ния. В результате кремнийсодержащая мочевина 7 представляет собой продукт, гидролизующийся влагой воздуха с течением времени (схема 9).

Установлено, что аналогично ведет себя в данных реакциях и 4-(триметилсилил)морфолин 11. Реакция с фенилизоцианатом также сопровождается самопроизвольным подъемом температуры, которую мы ограничивали 40°С. В результате было получено ранее неизвестное кремнийсодержащее соединение — 4-фенил-N-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид 12 (схема 10).

Однако следует отметить, что мочевина **12** оказалась гидролитически нестабильной и подвергалась гидролизу на воздухе, что не позволило исследовать ее методом элементного анализа.

При этом, замена фенилизоцианата на (триметоксисилилпропил)изоцианат не меняла характер протекания процесса, но, как и в случае N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}-этил)амина 6, влияло на состав и строение целевого продукта: в результате реакции был выделен N-[3-(триметоксисилил)пропил]-N-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид 13 (схема 11).

В то же время использование в данной реакции триметилсилилизоцианата уже меняло не только характер протекающей реакции, но и оказывало существенное влияние на состав и строение образующегося продукта. В результате был впервые получен триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат 14 (схема 12).

Схема 9.

$$\begin{array}{c} H \\ H \longrightarrow O^{\delta-} \\ O \longrightarrow \delta- \\ \downarrow \delta-$$

Схема 10.

Рассматривая возможные направления протекания данной реакции, можно было предположить

две схемы процесса образования триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоата 14.

По первой из них сначала в результате внедрения гетерокумулена по связи Si—N 4-(триметилсилил)-морфолина 11 образуется кремнийорганическая мочевина, содержащая две триметилсилильные группы 15 (схема 13). Далее в условиях реакции она превращается в N'-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамид 16, который, в свою очередь, в результате реализации амидо-изоамидной изоме-

Схема 11.

$$\begin{array}{c}
O \\
N \\
+ (MeO)_3SiCH_2CH_2CH_2N = C = O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
NCNCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3 \\
SiMe_3 \\
11
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
NCNCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3 \\
SiMe_3 \\
13
\end{array}$$

рии переходит в конечный продукт реакции – триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат 14.

По второй схеме образовавшийся N,N-бис-(триметилсилил)морфолин-4-карбоксамид **15** сам изомеризуется в соединение **17**, содержащее связь C=N, которое, в свою очередь, в условиях синтеза превращается в конечный продукт реакции триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат **14** (схема 14).

Таким образом, можно, как и в случае N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина 6, сделать заключение о том, что при взаимодействии 4-(триметилсилил)морфолина 11 с изоцианатами, определяющее влияние на гидролитическую устойчивость образующейся кремнийсодержащей мочевины оказывает природа заместителя R при атоме азота связанного с триметилсилильной группой. Электронодонорный заместитель повышает электронную плотность на атоме азота, что делает невыгодным нуклеофильную атаку кислорода молекулы воды атома кремния и

обеспечивает устойчивость кремнийсодержащей мочевины 13 к влаге воздуха (схема 15).

Электроноакцепторный заместитель снижает электронную плотность на атоме азота, что компенсируется уменьшением электронной плотности на атоме кремния триметилсилильной группы и приводит к увеличению частичного положительного заряда на нем и способствует протеканию нуклеофильной атаки кислорода молекулы воды по атому кремния. В результате кремнийсодержащая мочевина 12 представляют собой соединение, гидролизующееся влагой воздуха с течением времени.

И, наконец, в случае кремнийорганической мочевины, содержащей две триметилсилильные группы 15, процесс изомеризации приводит к обтриметилсилил-N-(триметилсилил)разованию морфолин-4-карбоксимидоата 17, наличие в котором С=N группы, отличающейся значительным отрицательным индукционным эффектом, приводит к сильному смещению электронной плотности с атома кремния на атом азота, значительно повышает частично положительный заряд на нем и способствует протеканию гидролиза по связи Si-N. В результате, соединение 17 оказывается настолько чувствительным к влаге воздуха, что в условиях реакции превращается в конечный продукт - триметилсилилморфолин-4-карбоксимидоат 14.

Таким образом, основываясь на вышеприведенных данных, при выборе возможного направления протекания реакции взаимодействия 4-(триметил-

Схема 13.

$$\begin{bmatrix}
O \\
+ Me_3SiN = C = O
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
O \\
NCN
\end{bmatrix}$$

$$SiMe_3$$

$$SiMe_3$$

$$15$$

$$\begin{bmatrix}
O \\
NCNSiMe_3
\end{bmatrix}$$

$$H$$

$$16$$

$$OSiMe_3$$

$$NC = NH$$

$$14$$

Схема 14.

$$\begin{bmatrix}
O \\
+ Me_3SiN = C = O
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
O \\
NCN
\end{bmatrix}$$

$$SiMe_3$$

$$SiMe_3$$

$$15$$

$$\begin{bmatrix}
O \\
NC = NSiMe_3
\end{bmatrix}$$

$$OSiMe_3$$

$$NC = NSiMe_3$$

$$17$$

$$14$$

Cxema 15.

Cxema 15.

$$0 \longrightarrow \delta - \delta + O \longrightarrow SiMe_3$$
 $0 \longrightarrow N \longrightarrow SiMe_3$
 $0 \longrightarrow N \longrightarrow SiMe_3$

силил)морфолина 11 с триметилсилилизоцианатом предпочтение следует отдать схеме 14.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что на исход реакции N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)морфолина с органическими и кремнийсодержащими изоцианатами определяющее влияние на состав, строение и гидролитическую устойчивость образующихся кремнийсодержащих соединений оказывает природа заместителя R при атоме азота связанного с триметилсилильной группой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометрах Specord 75 IR и Nicolet 7600 в тонком слое (для жидкостей) и вазелиновом масле (для кристаллических соединений). Спектры ЯМР ¹Н записаны на приборе Bruker DRX400 (400.13 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ проведен на приборе FLASH EA 1112. Температура плавления определена на приборе BUCHI Melting PointB-540.

Все исходные соединения и растворители перед использованием тщательно осущали и очищали перегонкой. Синтетические операции, выделение

и отбор проб для анализа соединений проводили в атмосфере сухого азота.

N-(Фенил)-N'-(2-{2-[(триметилсилил)окси]- **этокси}этил)мочевина (2).** К 4.96 г (0.028 моль) (2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси} этил)амина **1** добавляли 3.34 г (0.028 моль) фенилизоцианата. Смесь перемешивали при 40°С в течение 1 ч. Выход 8.13 г (98%), т. пл. 53–55°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3330 (NH), 1640 (C=O), 1610 (C=C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 0.07 с (9H, SiMe₃), 1.26 уш. с (2H, NH), 3.46 т (2H, CH₂NH, J 28.0 Γ ц), 3.60 м (4H, CH₂OCH₂), 3.76 т (2H, SiOCH₂, J 28.0 Γ ц), 7.07 м (1H, CH), 7.29 м (2H, CH), 7.34 м (2H, CH). Найдено, %: C 56.90; H 8.38; N 9.50. C_{14} H₂₄N₂O₂Si. Вычислено, %: C 56.72; H 8.16; N 9.45.

2,2-Диметокси-1,11-диокса-6,8-диаза-2-си- лациклотридекан-7-он (3). К 2.48 г (0.014 моль) (2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина **1** добавляли 2.88 г (0.014 моль) (триметоксисилилпропил)изоцианата. Смесь нагревали при перемещивании до прекращения выделения (триметил) метоксисилана. Получили 3.70 г (95%) соединения **3** в виде вязкой неперегоняющейся жидкости, n_D^{20} 1.4355. ИК спектр, v, см⁻¹: 3350 (NH), 1650 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.67 м (2H, 3 CH₂), 1.56 м

(2H, 4 CH₂), 3.11 м (2H, 5 CH₂), 3.34 м (2H, 9 CH₂), 3.39 уш. с (1H, NH), 3.43 м (2H, 12 CH₂), 3.52 с [6H, (Si(OMe)₂], 3.55 м (2H, 13 CH₂), 3.88 м (2H, 10 CH₂). Найдено, %: С 43.25; H 7.69; N 9.98. C_{10} H₂₂N₂O₃Si. Вычислено, %: С 43.15; H 7.97; N 10.06.

N-(Триметилсилил)-N'-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)мочевина (5). К 5.14 г (0.029 моль) (2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина 1 добавляли 3.35 г (0.029 моль) триметилсилилизоцианата. Смесь перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Получили 8.23 г (97%) соединения 5 в виде вязкой неперегоняющейся жидкости, n_D^{20} 1.4487. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3345 (NH), 1650 (C=O). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 0.08 с (9H, Me₃SiO), 0.16 с (9H, Me₃SiN), 2.81 уш. с (1H, NH), 3.30 к (2H, CH₂NH, J 44.0 Гц), 3.49 м (4H, СН₂ОСН₂), 3.67 т (2H, SiOCH₂, J 32.0 Гц), 4.92 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 45.13; Н 9.98; N 9.45. С₁₁Н₂₈N₂O₃Si₂. Вычислено, %: С 45.16; Н 9.65; N 9.58.

N-(Фенил)-N'-(2-{2-[(триметилсилил)окси]-этокси}-этокси}-этокси}-этокси]-ыгиламина 1 добавляли 1.55 г (0.013 моль) фенилизоцианата. Смесь перемешивали при 30°С в течение 1 ч. Выход 3.54 г (92%), т. пл. 54–56°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3330 (NH), 1640 (С=О), 1610 (С=С). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 0.13 с (9H, Me₃SiO), 2.81 уш. с (1H, NH), 3.20 к (2H, CH₂NH, J 28.0 Гц), 3.33 м (4H, CH₂OCH₂), 3.48 т (2H, SiOCH₂, J 28.0 Гц), 5.30 уш. с (2H, NH), 6.77 с (1H, CH), 7.02 т (2H, CH, J 28.0 Гц), 7.07 т (2H, CH₂, J 24.0 Гц). Найдено, %: С 56.85; H 8.24; N 9.49. С₁₄H₂₄N₂O₃Si₂. Вычислено, %: С 56.72; H 8.16; N 9.45.

N-[3-(Триметоксисилил)пропил]-N-(триметилсилил)-N'-(2-{[(триметилсилил)окси]}этил)-мочевина (9). К 2.74 г (0.011 моль) N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}-этил)амина **6** добавляли 2.26 г (0.011 моль) (триметоксисилилпропил)изоцианата. Смесь перемещивали при 35°С в течение 3 ч. Получили 4.70 г (94%) соединения **9** в виде неплавкого и неперегоняющегося вещества. ИК спектр, v, см⁻¹: 3345 (NH), 1650 (C=O). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д: 0.02 с (9H, Me₃SiN), 0.09 с (9H, Me₃SiO), 1.22 уш. с (1H, NH), 3.12 к (2H, CH₂NH, *J* 44.0 Гц), 3.39 т (2H, CH₂CH₂NH, *J* 20.0 Гц), 3.62 т (2H, CH₂O, *J* 28.0 Гц),

3.88 т (2H, $\underline{\text{CH}}_2$ CH₂O, J 32.0 Γ ц), 0.67 т (2H, CH₂Si, J 28.0 Γ ц), 1.69 м (2H, $\underline{\text{CH}}_2$ CH₂Si), 3.33 к (2H, NCH₂, J 44.0 Γ ц), 3.52 с (9H, OCH₃). Найдено, %: С 44.81; H 9.19; N 6.11. C_{17} H₄₂N₂O₆Si₃. Вычислено, %: С 44.89; H 9.30; N 6.15.

N,N-Бис(триметилсилил)-N'-(2-{2[(триметилсилил)окси]этокси}этил)мочевина (10). К 4.49 г (0.018 моль) N-(триметилсилил)-N-(2-{2-[(триметилсилил)окси]этокси}этил)амина **6** добавляли 2.08 г (0.018 моль) триметилсилилизоцианата. Смесь перемешивали при температуре 70–72°С в течение 1.5 ч. Получили 6.30 г (96%) соединения **10** в виде неплавкого и неперегоняющегося вещества. ИК спектр, v, см⁻¹: 3340 (NH), 1640 (C=O). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д: 0.04 с (9H, Me₃SiO), 0.11 с (9H, Me₃SiN), 0.86 уш. с (1H, NH), 3.35 м (2H, CH₂NH), 3.54 м (4H, CH₂OCH₂), 3.71 м (2H, SiOCH₂). Найдено, %: С 46.00; H 9.87; N 9.18. С₁₄ H₃₆N₂O₃Si₃. Вычислено, %: С 46.10; H 9.45; N 7.68.

4-Фенил-N-(триметилсилил)-4-морфолин- карбоксамид (12). К 3.35 г (0.021 моль) 4-(триметилсилил)морфолина **11** добавляли 2.50 г (0.021 моль) фенилизоцианата, при этом наблюдалось саморазогревание реакционной массы до 40°С. Смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин. Выход 5.50 г (94%), т. пл. 158–160°С. ИК спектр, перемешивали при этой температуре в течение 30 мин. Выход 5.50 г (94%), т. пл. 158–160°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1680 (С=О). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 0.03 с (9H, SiMe₃), 3.46 м (4H, CH₂NCH₂), 3.72 м (4H, CH₂OCH₂), 7.04 т (1H, CH, *J* 20.0 Гц), 7.28 д (2H, CH, *J* 12.0 Гц), 7.33 д (2H, CH, *J* 16.0 Гц).

N-[3-(Триметоксисилил)пропил]-N-(триметилсилил)-4-морфолинкарбоксамид (13). К 4.15 г (0.026 моль) 4-(триметилсилил)морфолина 11 добавляли 5.33 г (0.026 моль) 3-изоцианопропилтриметоксисилана, при этом наблюдалось саморазогревание реакционной массы до 35°С. Смесь перемешивали при этой температуре в течение 2 ч. Получили 9.19 г (97%) соединения 13 в виде вязкой неперегоняющейся жидкости, n_D^{20} 1.4590. ИК спектр, v, см⁻¹: 1680 (С=О). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.14 с (9H, SiMe₃), 0.51 т (2H, CH₂Si, J 32.0 Гц), 1.48 м (2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.02 т (2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$, J 24.0 Гц), 3.23 м (4H, $\underline{\text{CH}}_2\text{NCH}_2$), 3.48 с (9H, $\underline{\text{OCH}}_3$), 3.58 м (4H, $\underline{\text{CH}}_2\text{OCH}_2$). Найдено, %:

С 46.16; H 8.89; N 7.71. $C_{14}H_{32}N_2O_5Si_2$. Вычислено, %: С 46.12; H 8.85; N 7.68.

Триметилсилилморфолин-4-карбоксимидо-ат (14). К 3.03 г (0.019 моль) 4-(триметилсилил)-морфолина **11** добавляли 2.18 г (0.019 моль) триметилсилилизоцианата. Смесь перемешивали при нагревании до 55°С в течение 3 ч. Выход 3.50 г (91%), т. пл. 110–111°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3347 (NH), 1612 (C=N). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 0.23 с (9H, SiMe₃), 3.36 м (4H, CH₂NCH₂), 3.68 м (4H, CH₂OCH₂), 4.05 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 47.47; H 9.05; N 13.82. $C_8H_{18}N_2O_2Si_1$. Вычислено, %: С 47.49; H 8.97; N 13.85.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова Л.О., Плетнева М.В., Шамина М.Г., Голуб Н.А., Корлюков А.А., Кирилин А.Д. // ЖОХ.

- 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 932; *Belova L.O., Pletneva M.V., Shamina M.G., Golub N.A., Korlyukov A.A., Kirilin A.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 6. P. 1115. doi 10.1134/S1070363214060103
- 2. Белова Л.О., Плетнева М.В., Голуб Н.А., Корлю-ков А.А., Кирилин А.Д., Петроградский А.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1138; Belova L.O., Pletneva M.V., Golub N.A., Korlyukov A.A., Kirilin A.D., Petrogradskii A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1531. doi 10.1134/S1070363217070143
- 3. Воронков М.Г., Беляева В.В., Абзаева К.А. // ХГС. 2011. № 11. С. 1606; Voronkov M.G., Belyaeva V.V., Abzeaeva K.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 47. N 11. P. 1330. doi 10.1007/s10593-012-0918-1
- 4. *Кирилин А.Д., Белова Л.О., Кирилина Н.И., Петроградский А.В., Шембель Н.Л.* // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 4. С. 39.
- 5. Синица А.Д., Пархоменко Н.А., Стукало Е.А. // ЖОХ. 1977. Т. 47. Вып. 9. С. 2077.
- 6. *Herbig M., Bohme U., Kroke E.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 473. P. 20. doi 10.1016/j.ica.2017.12.020

Unusual Behavior of Nitrogen-Containing Organosilicon Compounds in Reactions with Isocyanates

L. O. Belova^{a,*}, N. A. Golub^a, P. A. Storozhenko^b, and A. D. Kirilin^a

^a MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of fine Chemical Technology), Moscow, 119571 Russia

^b State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia *e-mail: belova.lya@inbox.ru

Received March 29, 2021; revised March 29, 2021; accepted April 11, 2021

Behavior of organic and organosilicon nitrogen-containing compounds such as N-(trimethylsilyl)-N-(2-{2-[(trimethylsilyl)oxy]ethoxy]}ethyl)amine and 4-(trimethylsilyl)morpholine was studied in reactions with organic and organosilicon isocyanates. The effect of the substituent at the nitrogen atom on the composition, structure, and hydrolytic stability of the resulting products was revealed.

Keywords: *N*-(trimethylsilyl)-*N*-(2-{2-[(trimethylsilyl)oxy]ethoxy]}ethyl)amine, 4-(trimethylsilyl)morpholine, (trimethoxysilylpropyl)isocyanate, trimethylsilylisocyanate, silicon-containing urea