

11973

i 20619692

7 / 1070

OBTENCION E INVESTIGACION ESPECTROSCOPICA DE LA

TRIS(TRIMETILSILIL)AMINA

por

José Jiménez Barberá

Trabajo presentado para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

**Padrino:** El Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, Sección de Químicas, de la Universidad de Sevilla D. Francisco Gonzalez Garcia

Octubre de 1959

OBTENCION E INVESTIGACION ESPECTROSCOPICA DE LA

TRIS(TRIMETILSILIL)AMINA

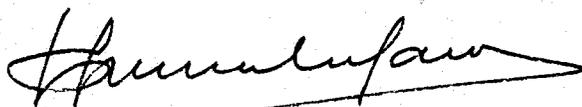
por

JOSE JIMENEZ BARBERA

Visado en Sevilla a

8 de Octubre 1959

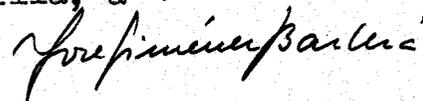
El Catedrático Padrino



Firmado: Francisco González García, Catedrático de Química Inorgánica de la

Trabajo presentado para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

Sevilla, a 8 de Octubre de 1959



Firmado: José Jiménez Barberá, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química Inorgánica de la Escuela Técnica Superior de Stuttgart (Alemania), desde Enero de 1957 hasta Julio de 1959.

Quiero hacer constar mi más profunda gratitud al Profesor, Doctor, J. Goubeau, Director del Instituto, por la dirección de este trabajo y por los valiosos consejos recibidos durante su realización, y al Profesor, Doctor, Francisco González García por su gentileza al apadrinarlo oficialmente.

Debo hacer patente también mi agradecimiento al Ministerio de Educación Nacional, al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y muy especialmente a la Alexander von Humboldt-Stiftung, por haber sufragado los gastos de mi estancia en Alemania.

## S U M A R I O

	Pag.
INTRODUCCION	1
METODOS EMPLEADOS Y RESULTADOS OBTENIDOS	
Generalidades sobre la obtención de la tris- (trimetilsilil)amina	4
Ensayos realizados para tratar de obtener la tris(trimetilsilil)amina	5
Obtención y propiedades de la sustancia	8
Adición del $\text{BF}_3$	19
Obtención, purificación y análisis de la N-metil(trimetilsilil)amina, N,N-dimetil- (trimetilsilil)amina, heptametildisilazano, y hexametildisilazano.	27
Espectros de infrarojo	32
Purificación de las sustancias empleadas	36
DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	
Espectros Raman e infrarojo	39
Estructura de la tris(trimetilsilil)amina	53
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFIA	61
NOMENCLATURA, FORMULAS Y SIMBOLOS MAS EMPLEADOS EN EL PRESENTE TRABAJO	

## I N T R O D U C C I O N

En la bibliografía química se encuentra gran número de trabajos que tratan de la obtención, propiedades físicas y químicas y aplicaciones de los compuestos orgánicos del silicio. Por el contrario, es pequeño el número de trabajos sobre combinaciones orgánicas de silicio-nitrógeno, es decir, compuestos en los cuales el nitrógeno esté directamente unido al átomo de silicio. Más reducido aún es el de aquellos que tratan de compuestos en los cuales dos átomos de silicio están unidos a un átomo de nitrógeno, los silizanos. Compuestos del silicio análogos a las aminas terciarias de la química orgánica solo se conocen tres representantes: la trisililamina  $(H_3Si)_3N$  (1), la tris(triclorosilil)amina  $(Cl_3Si)_3N$  (2) y la tri(metilsilil)amina  $(CH_3SiH_2)_3N$  (3). Hasta la fecha no se conocía una trisililamina de la estructura  $(R_3Si)_3N$ , en la cual R puede ser un radical arilo o alquile.

El primer trabajo sobre sililaminas se debe a Stock y Somieski (1). Ellos obtuvieron, por reacción del monoclorosilano con amoníaco, una serie de compuestos, en los cuales los átomos de hidrógeno del amoníaco habían sido reemplazados por uno, dos o tres grupos sililos. Estos autores estudiaron también la reacción de los productos obtenidos, con agua, así como con cloruro de hidrógeno seco.

Más tarde aparecieron los trabajos de Kraus y Nelson (4), sobre la reacción del trietilsilano con la amida potásica, y de Emeleus y Moeller (5)(6), sobre la obtención de sililaminas a partir de clorosilanos y aminas.

Sauer y Hasek (7)(8) introdujeron un nuevo método de trabajo para la obtención de estos compuestos, al llevar a cabo la reacción entre trimetilclorosilano y amoniaco o aminas en disolventes orgánicos. Según este método obtuvieron los siguientes compuestos: hexametildisilazano, heptametildisilazano y trimetil-N-metilsililamina. Siguiendo el mismo procedimiento obtuvo Mjoerne (9) la trimetil-N,N-dimetilsililamina.

Investigaciones espectroscópicas en el Raman e Infrarrojo de las combinaciones orgánicas de silicio nitrógeno se han publicado hasta la fecha muy pocas.

El primer trabajo de este tipo fué publicado por Cerato y Lauer (10), quienes dieron a conocer las frecuencias registradas, en el Raman e infrarrojo, del hexametildisilazano. Posteriormente Kriegermann (11) estudió detalladamente los espectros de esta misma sustancia y los del heptametildisilazano, asignando las frecuencias registradas a las diferentes vibraciones posible. Recientemente se han publicado los espectros de la trisililamina (12)(13)(14) y de la tri(metilsilil)amina (15).

Nosotros hemos considerado de interés no solo la posibilidad de obtener la tris(trimetilsilil)amina, sino también las propiedades de esta sustancia, y muy particularmente su configuración estructural.

Para la trisililamina demostró Hedberg (16), con ayuda de la difracción de electrones, que se trata de una sustancia de estructura planar.

En el presente trabajo hemos tratado de obtener una sustancia del tipo  $(R_3Si)_3N$ , al mismo tiempo que se registraron los espectros Raman e infrarrojo de una serie de sililaminas, con objeto de estudiar detalladamente las frecuencias características del

enlace silicio-nitrógeno.

## MÉTODOS EMPLEADOS Y RESULTADOS OBTENIDOS

### Generalidades sobre la obtención de la tris(trimetilsilil)amina

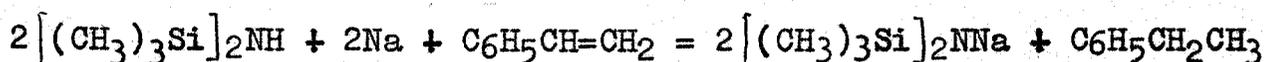
Consideraciones sobre el Modelo de Fischer-Hirschfelder, y la síntesis de la trisililamina por Stock y Somieski(1), partiendo del amoniaco y el clorosilano, hacían suponer que sería posible obtener la tris(trimetilsilil)amina, a partir del hexametildisilazano. No obstante, se presentaba siempre la dificultad de reemplazar el tercer átomo de hidrógeno del amoniaco por un grupo trimetilsililo. Ya Sauer y Hasek (8) ensayaron, sin éxito, una reacción directa del hexametildisilazano con trimetilclorosilano o sodio, e igualmente infructuosos fueron nuestros esfuerzos por hacer reaccionar el hexametildisilazano con potasio o trimetilclorosilano, en presencia de piridina.

Puesto que en la N,N-di(trimetilsilil)hidrazina (17) se presentan análogas dificultades para sustituir los átomos de hidrógeno, parece deducirse de ello que, en aquellas combinaciones de nitrógeno en las cuales los átomos de hidrógeno se van sustituyendo por grupos sililos, el último átomo de hidrógeno está unido al nitrógeno por un enlace particularmente fuerte.

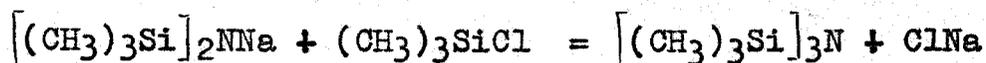
Nosotros hemos ensayado dos tipos de reacciones:

a) Reacciones entre el hexametildisilazano y el trimetilclorosilano, en presencia de piridina y a diferentes temperaturas. En este tipo de reacción la piridina actuaría como un agente aceptor del ClH formado, desplazándose el equilibrio de la reacción en sentido de favorecer la formación de una nueva cantidad de la amina.

b) Reacciones que tienen lugar en dos etapas, de tal forma que en la primera se reemplazaría el átomo de hidrógeno del hexametildisilazano por un átomo de un elemento alcalino, según la reacción empleada por Ziegler (18)



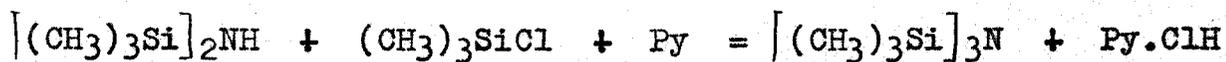
y en la segunda reaccionaría el átomo alcalino con el cloro del trimetilclorosilano



Ensayos realizados para tratar de obtener la tris(trimetilsilil)-amina

A) Ensayo para hacer reaccionar el hexametildisilazano con trimetilclorosilano en presencia de piridina.

Reacción buscada:



En un matraz pequeño de tres bocas se colocaron 6,5 ml. de piridina y 13 gr. de hexametildisilazano. Agitando y calentando se añadieron gota a gota 10,2 ml. de trimetilclorosilano, apareciendo rápidamente un precipitado blanco que sublimó a las paredes del matraz. Al destilar la mezcla arrastró el destilado la sal blanca, no pudiéndose aislar ninguna fracción pura. Por el punto de ebullición se pudo ver que las tres fracciones del destilado eran trimetilclorosilano, piridina y amina.

En un ensayo posterior se mezclaron las tres sustancias y se calentó la mezcla a reflujo durante 6 horas. En la parte fría del refrigerante condensó nuevamente la sal de piridina. Al fraccionar la mezcla reaccionante se recogieron los materiales de partida.

B) Ensayo para hacer reaccionar el hexametildisilazano con potasio.

La mezcla reaccionante se calentó durante 20 horas al reflujo, en ausencia de humedad. Mediante un espectro de infrarrojo se demostró que no había tenido lugar ninguna reacción.

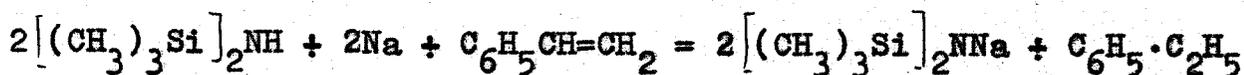
C) Ensayo para conseguir una reacción entre el hexametildisilazano y el trimetilclorosilano, en presencia de piridina y en tubo cerrado al vacío.

En varios ensayos se condensaron las tres sustancias, en un aparato de alto vacío, en un tubo de paredes gruesas y resistente a las altas temperaturas. El tubo se cerró por fusión del vidrio, manteniendo el vacío en su interior, y se colocó en un horno. Todos los ensayos, llevados a cabo a temperaturas comprendidas entre

100-600°C, resultaron infructuosos. Por destilación se recogieron nuevamente los productos de partida.

D) Ensayo con el hexametildisilazano y el sodio, en presencia de estireol.

Reacción buscada:



La reacción tuvo lugar en un matraz de tres bocas, con agitador, refrigerante de reflujo, embudo de gotas y un tubo para la entrada del nitrógeno. Primeramente se dejó pasar por el aparato durante dos horas una corriente de nitrógeno perfectamente seco y libre de oxígeno. Al cabo de este tiempo se colocaron en el matraz 300 ml. de eter y 2 gr. de sodio puro, sin interrumpir la corriente de nitrógeno. Se calentó el contenido del matraz al reflujo y se añadió gota a gota una mezcla de 15 gr. de la amina y 6 ml. de estireol recién destilado. La mezcla reaccionante se calentó y agitó durante 30 horas, apareciendo primero un color amarillo que luego pasó a rojo oscuro. Este cambio de color demostraba que la amida sódica formada había experimentado una fuerte oxidación. Para acelerar la disolución del sodio, evitando así una posible oxidación, probamos llevar a cabo un nuevo ensayo, empleando dioxano en lugar de eter como disolvente.

## Obtención de la tris(trimetilsilil)amina

### A) Obtención

El aparato empleado, Fig. 1, en este ensayo fué el mismo del ensayo anterior, pero conectando la parte superior del refrigerante con un tubo en T, puesto en comunicación con la fuente de nitrógeno y un cierre de mercurio. Para evitar toda posible oxidación se trabajó esta vez bajo una ligera presión de nitrógeno seco y libre de oxígeno.

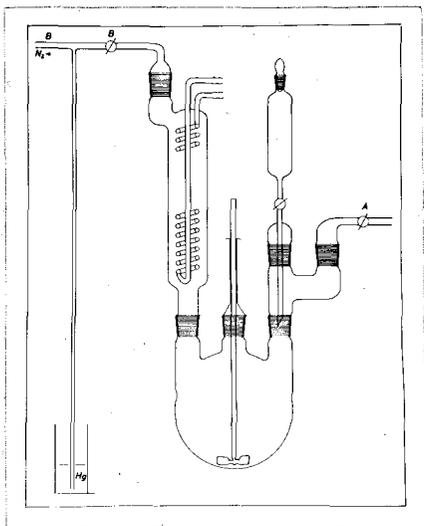


Fig. 1.

Aparato para la obtención de la tris(trimetilsilil)amina.

Después de pasar por el aparato durante dos horas una corriente de nitrógeno puro, se colocaron en el matraz 1800 ml. de dioxano puro y 14 gr. de sodio y se dejó circular la corriente de nitrógeno durante una hora más. Entonces se cerró la llave (A) y se reguló la corriente de nitrógeno de tal modo

que en el aparato existiese una ligera presión del mismo, evitándose así la entrada de elementos oxidantes. El dioxano se calentó al reflujo y se agitó enérgicamente hasta conseguir que el sodio fundido se dispersase en el disolvente en forma de pequeñas esferitas. Una vez conseguido esto se añadió gota a gota y muy lentamente una mezcla de 126 ml. de hexametildisilazano y 40 ml. de estireno recién destilado. Al cabo de cuatro horas había desaparecido el sodio, y el líquido mostraba una coloración ligeramente amarilla. Se enfrió la solución hasta unos 40°C, se agitó el contenido de matraz y se añadió gota a gota una solución de 70 ml.

de trimetilclorosilano en 250 ml. de dioxano. Transcurridos algunos minutos desde el comienzo de la adición se pudo apreciar la aparición de un precipitado blanco. Cuando la reacción hubo terminado se dejó todo algunas horas en reposo a la temperatura ambiente y se filtró por un filtro de vidrio en atmósfera de nitrógeno. El precipitado se lavó dos veces con dioxano. El filtrado total se fraccionó en una columna de 1 m. de longitud, hasta recuperar casi la totalidad del disolvente. Durante la destilación cambió el color de la solución de amarillo claro a rojo oscuro. El residuo del matraz se volvió a fraccionar en un aparato pequeño, obteniéndose tres fracciones cuyos puntos de ebullición correspondían a los del dioxano, etilbenzol y hexametildisilazano. Al elevar la temperatura aparecieron en la columna pequeños cristales, que pronto la taponaron. El contenido del matraz se pasó entonces a un aparato de destilación de sable para llevar a cabo una destilación al vacío. Al objeto de evitar una ebullición tumultuosa se introdujo una ligerísima corriente de nitrógeno por el capilar de ebullición. Al principio solo destiló etil benzol. A una presión de 12 mm. de Hg. comenzó a destilar una fracción, de punto de ebullición 74°C, que condensó en el sable en forma de una masa incolora, al mismo tiempo que en las partes más frías se formaron pequeñas hojitas cristalinas. Al continuar la destilación, y para la misma presión, se elevó la temperatura del destilado hasta 76°C, no alterándose más el valor de la misma. El residuo impuro que quedó en el matraz se extrajo con dioxano en un aparato Soxhlet y por destilación y fraccionamiento del extracto se recuperó otra parte del producto. Por último se repitió el fraccionamiento de toda la masa obtenida dos veces al vacío, separando cada vez una fracción de cabeza y una de cola. De esta forma se obtuvieron 86 gr. (rendimiento 61 %) de una sustancia incolora, cristalina, de punto de fusión 70-71°C y punto de ebullición 76°C (a una presión de 12 mm. de Hg).

B) Análisis de la tris(trimetilsilil)aminaa) Peso molecular

La determinación de esta constante física se hizo según el método crioscópico, empleando un aparato Beckman. Como disolventes se emplearon el benzol y el 1,2-dibromoetano. A continuación se hallan reunidos los valores de las diferentes medidas:

Disolvente	<u>B e n z o l</u>		<u>1,2-di-</u> <u>bromoetano</u>
gr. sustancia	0,2781	0,2583	0,2152
gr. disolvente	22,8822	35,3948	75,4043
Punto de congelación del disolvente.	5,094	5,006	4,244
Punto de congelación de la solución.	4,818	4,836	4,084
Descenso de la temperatura	0,276	0,170	0,160
Peso molecular encontrado	224,5	218,9	223,0
" " calculado	233,6	233,6	233,6
% error	3,8	6,2	4,5

De los valores encontrados para el peso molecular de la sustancia se deduce que la tris(trimetilsilil)amina se encuentra en estado puro y en forma monómera.

b) Determinación del N por el método Kjeldahl

La técnica empleada es la usual en este tipo de análisis, pero empleando para destruir la sustancia ácido sulfúrico al 50 %. Con el ácido sulfúrico encontrado la reacción era excesivamente violenta.

## Resultado de los análisis:

	<u>gr.</u> <u>sustancia</u>	<u>% N</u> <u>calculado</u>	<u>% N</u> <u>hallado</u>
I	0,1547	5,99	5,84
II	0,2567	5,99	5,95
III	0,2158	5,99	5,81

c) Determinación del nitrógeno por hidrólisis

Se puso en un matraz de cierre esmerilado una cantidad determinada (calculada por exceso) de ácido clorhídrico 0,1 N y se añadió una cantidad previamente pesada de la sustancia. Se agitó el matraz durante 12 horas y se neutralizó el exceso de ácido con una solución 0,1 N NaOH.

Los valores encontrados para el nitrógeno fueron:

	<u>gr.</u> <u>sustancia</u>	<u>ml.</u> <u>HCl 0,1 N</u>	<u>ml.</u> <u>NaOH 0,1 N</u>	<u>% N</u>
I	0,2867	22,02	9,80	5,97
II	0,2179	23,02	13,72	5,97
III	0,1822	20,99	13,21	5,98

d) Determinación del carbono y el hidrógeno por microanálisis

La combustión de la sustancia se realizó a 400°C y en atmósfera de aire, ya que a 650°C y en atmósfera de oxígeno puro la reacción era tan violenta que en dos ocasiones estallaron los tubos de combustión. Para el carbono y el nitrógeno se encontraron los siguientes valores:

	<u>gr.</u> <u>sustancia</u>	<u>% C</u> <u>hallado</u>	<u>% H</u> <u>hallado</u>
I	0,00955	46,18	11,38
II	0,01434	46,21	11,44
III	0,01243	46,23	11,40

% C calculado 46,28  
 % H calculado 11,65

e) Ensayo para descomponer la sustancia por hidrolisis alcalina, en un aparato Kjeldahl

En este ensayo se trató de conseguir una hidrolisis mediante una solución de hidróxido sódico al 50 %. A la temperatura ambiente no se observó ninguna reacción; al calentar sublimó la amina, condensando en el refrigerante sin una descomposición apreciable.

c) Obtención de los espectros Raman e infrarrojo

El espectro de infrarrojo se registró en un espectrografo Perkin-Elmer Mod. 21. En el intervalo de frecuencias 3.800-635 cm<sup>-1</sup> se trabajó con una solución de la amina en sulfuro de carbono puro; entre 635 y 300 cm<sup>-1</sup>, con una pastilla de bromuro potásico.

Para purificar el sulfuro de carbono se siguió el método dado por Pestemer (26): Primero se destiló sulfuro de carbono (p.A.) con ceresina y al destilado se añadió pentóxido de fósforo y se fraccionó nuevamente.

El espectro Raman se obtuvo con un espectrografo de la firma ARL-Glendane (California). El espectro se obtuvo de la sustancia fundida, para lo cual se calentó el tubo Raman con una resistencia eléctrica.

D) Propiedades físicasa) Densidad

La medida de esta constante física se realizó con bastante dificultad, ya que la sustancia posee propiedades cereas, es hidrofaba y muy soluble en disolventes orgánicos. La determinación se llevó a cabo de la siguiente manera: En un picnómetro previamente pesado se puso algo de sustancia, se calentó el recipiente hasta fundir el sólido y se hizo el vacío durante un tiempo muy corto, mientras se enfriaba el recipiente con una corriente de aire. De esta forma se obtuvo una capa sólida libre de burbujas de aire. Se llenó el recipiente con agua y se alejaron, mediante un alambre muy fino, las burbujas retenidas por las paredes. Las pesadas realizadas a 20°C arrojaron los siguientes valores:

Pesada	<u>1ª Medida</u>	<u>2ª Medida</u>
Picnómetro	10,1481 gr.	10,1484 gr.
Picnómetro + agua	20,1098	20,1098
Picnómetro + sustancia	10,4002	10,3209
Picnómetro + sustancia + agua	20,0642	20,3209
Densidad	0,8436	0,8435

b) Índice de refracción

El aparato empleado fué un refractómetro Zeiss-Ikon. Primero se fundió la sustancia a 80°C en el prisma y después se enfrió éste lentamente hasta 20°C. Debido a la refracción en los cristales no se presentó una línea de lectura completamente clara, no obstante lo cual todavía se pudo leer con relativa facilidad. Cuatro medidas consecutivas arrojaron siempre el valor 1,4545 para índice de refracción.

### c) Momento dipolar

El momento dipolar se ha calculado por medidas de la polarización y refracción molecular. La primera de estas dos magnitudes se calculó midiendo las constantes dieléctricas de una serie de soluciones de la amina en benzol. La segunda a partir del índice de refracción de la sustancia. Todas las operaciones se efectuaron a 20°C, impidiendo así la evaporización que se pudiese presentar a temperaturas superiores.

Tanto para hallar la curva de calibrado del aparato como para medir las constantes dieléctricas se empleó benzol puro, libre de tiofeno y perfectamente seco. La purificación del benzol se hizo destilándolo primero con sodio y fraccionando el destilado en una columna de fraccionamiento de numerosos platos.

El clorobenzol necesario para la curva de calibrado se destiló primero con cloruro de calcio, se añadió al destilado pentóxido de fósforo, se calentó durante una hora al reflujo y, por último, se decantó y fraccionó el producto.

#### Curva de calibrado del aparato

El aparato se calibró mediante los valores DK de diferentes soluciones de clorobenzol en benzol, a 20°C. Estos valores DK registrados por el aparato dan una medida de la variación de la capacidad del condensador al introducir el dieléctrico entre sus armaduras, existiendo entre ellos y la constante dieléctrica la relación

$$\epsilon_{12} = \gamma_{C_6H_5Cl} \times 3,58 + 2,2825$$

donde  $\epsilon_{12}$  es la constante dieléctrica,  $\gamma_{C_6H_5Cl}$  representa la fracción molar del clorobenzol en benzol, 2,2825 es la constante die-

léctrica del benzol a 20°C y 3,58 es una constante característica del aparato empleado.

Los valores de  $\epsilon$  encontrados para cuatro medidas estan recopiladas en la tabla I .

	g $C_6H_5Cl$	g Benzol	$C_6H_5Cl$	DK	$\epsilon$
I	1,6825	38,7581	0,02924	18793	2,3872
II	1,3934	18,7213	0,04911	21206	2,4583
III	2,8270	21,0067	0,08541	25546	2,5883
IV	3,4375	18,7097	0,11308	28909	2,6873

Tab. I

Representando los valores obtenidos para  $\epsilon$  frente a los de DK se obtiene una línea recta, cuya ecuación

$$\epsilon = 0,2967 \times DK + 1,8283$$

nos dá el valor de  $\epsilon$  conocido el de DK.

### Polarización molecular

Para calcular el momento dipolar de una sustancia es preciso conocer la polarización de una solución de la misma a dilución infinita. Para ello se calcula experimentalmente la polarización molecular de una serie de soluciones diluidas, que por extrapolación nos dá la polarización buscada.

Entre los variados métodos que hay para calcular esta magnitud física se ha elegido el de Halverstadt y Kumler (27) por operarse siempre a la misma temperatura (20°C) evitándose los errores que se originan por evaporización del disolvente a temperaturas más elevadas.

Según este método la polarización molecular viene dada por la fórmula

$$\infty P_{M_2} = \frac{3\alpha \bar{v}_1 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} + (M_2 \bar{v}_1 + M_1 \beta) \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2}$$

Los subíndices 1 y 2 indican el disolvente y la sustancia pura. El subíndice 1,2 se refiere a la solución  $\bar{v}_{1,2}$  representa volumen específico,  $\epsilon$  la constante dieléctrica y M peso molecular. Las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente  $\epsilon_{1,2}$  y  $\bar{v}_{1,2}$  frente a  $\frac{m_2}{m_1 + m_2}$  (siendo  $m_2$  = peso de amina;  $m_1$  = peso de disolvente).

En las tablas II y III se han resumido los resultados obtenidos en las cinco medidas realizadas.

I	gr.Amina	gr.Benzol	gr.de 10 ml.sol.	Valores DK	d 1,2
I	5,4261	35,1491	8,7011	15150	0,8719
II	3,8963	37,8358	8,7046	15186	0,8723
III	1,9039	34,3155	8,7302	15225	0,8748
IV	0,7990	34,2924	8,7491	15257	0,8768
V	0,4018	35,8639	8,7419	15270	0,8760

Tab. II

	$\frac{m_2}{m_1 + m_2}$	$\epsilon_{1,2}$	$\bar{v}_{1,2}$
I	0,13372	2,2778	1,1469
II	0,09336	2,2789	1,1464
III	0,05257	2,2801	1,1432
IV	0,02276	2,2810	1,1406
V	0,01108	2,2814	1,1415

Tab. III

De las rectas  $\epsilon_{12} = f\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)$  y  $\nu_{12} = f\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)$  se encontraron los siguientes valores para  $\alpha$  y  $\beta$  :

$$\alpha = - 0,02917 \pm 0,0001$$

$$\beta = 0,06359 \pm 0,0227$$

Llevando estos valores a la fórmula de Halverstadt y Kumler se encontró para la polarización molecular del compuesto el valor

$${}_{\infty} P_{M_2} = 80,674 \pm 0,530 \text{ cm}^3$$

Refracción molecular

La refracción molecular de la tris(trimetilsilil)amina se calculó a partir del índice de refracción, medido con luz D de sodio, mediante la fórmula

$$R_{M_D} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

de donde

$$R_{M_D} = 75,064 \text{ cm}^3$$

Momento dipolar

El momento dipolar se calcula a partir de la polarización orientada, la cual, a su vez, se obtiene de la ecuación que nos dá la polarización molecular

$$P_M = P_O + P_E + P_A$$

y de aquí

$$P_O = P_M - (P_E + P_A)$$

Vemos pues que un cálculo exacto de  $P_O$  supone un conocimiento previo de  $P_M$ ,  $P_E$  y  $P_A$ . En nuestro caso no es posible calcular separadamente  $P_E$  y  $P_A$  aunque de una forma aproximada se puede suponer

que la suma de ambos es igual al valor de la refracción molecular. Esta forma de operar implica cometer un error cuya cuantía no es posible determinar, si bien en el caso mas desfavorable no alcanza el 10 % (por defecto) del valor de la refracción molecular:

$$P_E + P_A = \frac{n_{rD}^2 - 1}{n_{rD}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

El error con que viene afectado el momento dipolar, a causa de la inseguridad en el cálculo de  $P_E + P_A$ , es relativamente grande cuando el momento total es inferior a 1,0D, por lo que el valor obtenido sirve solamente para conocer de forma aproximada la magnitud del mismo.

$$P_0 \approx P_M - R_{MD} = 5,59 \pm 0,55$$

$$\mu = \sqrt{\frac{5,59 \times 29,315}{615}} \cdot 10^{-18} = 0,51 \pm 0,02 \text{ D}$$

### Causas de error en la determinación del momento dipolar

Aparte de los errores ya mencionados, el momento dipolar puede venir afectado de

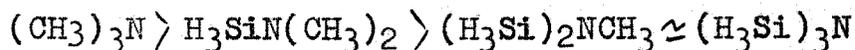
- 1º. Error cometido en la determinación de la densidad, y
- 2º. Error cometido en la determinación de  $\beta$ , a causa de la pequeña diferencia entre la densidad de la sustancia y del disolvente.

## Adición del BF<sub>3</sub> a la tris(trimetilsilil)amina

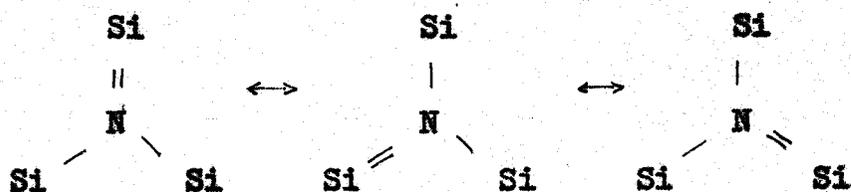
### A) Generalidades

En el caso de las sililaminas se presenta junto a los efectos inductivo y estérico del grupo sililo unido al nitrógeno, aún otro efecto, debido a que el par electrónico libre del nitrógeno puede originar un enlace parcial  $\pi$  con las órbitas  $d$  del silicio, lo que disminuye la capacidad de este par electrónico para formar un enlace covalente coordinado. La resonancia de este enlace entre el átomo de nitrógeno y los tres átomos de silicio ocasiona un ensanchamiento del ángulo formado por los enlaces, con lo cual la molécula gana en planaridad.

Sujishi y Witz (18)(20) estudiaron el efecto de reemplazar uno, dos o tres grupos metilos de la trimetilamina por grupos sililos, sobre las propiedades básicas de los compuestos obtenidos. De esta manera pudieron comprobar mediante una reacción con trimetilboro, que este ácido solamente reacciona con la silildimetilamina, comportandose esta, en cuanto a basicidad, más débil que la trimetilamina. Ellos demostraron también que la disminución del carácter básico, según la serie

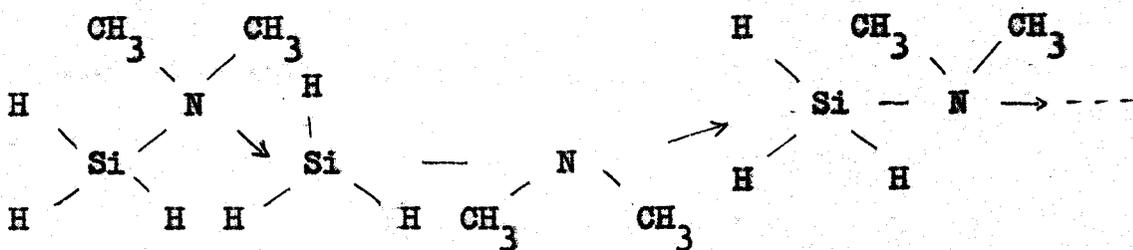


no se debe a un efecto inductivo o estérico, sino a una estabilización de la molécula, debida a la resonancia del doble enlace parcial:



Hedberg (16) ha demostrado, por medio de la difracción de electrones, que la trisililamina posee una estructura planar y que el par electrónico no se encuentra localizado en el átomo de nitrógeno, sino que participa de manera intensa en la formación de enlaces  $\pi$ .

Según Sujishi y Witz, la asociación de moléculas sencillas de monosililaminas es debida a la capacidad del par electrónico para asociarse no solamente a los átomos de silicio propios de la molécula, sino también a átomos de silicio de moléculas vecinas, como se indica en el esquema siguiente:



En las disililaminas la energía de resonancia es mayor que la energía de asociación, por lo que ésta no aparece. Es evidente que en la trisililamina la resonancia es aún mayor y, por ende, mayor es también la estabilidad de la molécula, no asociándose más con otras.

Hasta la fecha ha sido poco estudiada la influencia de la me-

tilación del grupo sililo sobre las propiedades básicas del átomo de nitrógeno, aunque por consideraciones estéricas se puede esperar que el grupo metilo (3) las debilite.

En el caso de la tris(trimetilsilil)amina era de esperar que, por superposición de ambos efectos (efecto electrónico y efecto estérico de los grupos metilos), no tuviese lugar una reacción de adición con el trifluoruro de boro, o bien, que el compuesto formado fuese muy inestable.

B) Ensayos realizados

- 1ª Prueba: En unmatraz pequeño se destiló eterato de trifluoruro de boro y en otro se colocó una cantidad equivalente de amina. Se unieron los dos recipientes y se agitó la mezcla durante dos horas, aunque sin conseguir una reacción. Al destilar la mezcla se obtuvieron las sustancias de partida.
- 2ª Prueba: Se repitió el ensayo anterior, empleando benzol en lugar de éter, pero sin éxito.
- 3ª Prueba: En primer lugar se midieron las presiones de vapor del trifluoruro de boro puro, contenido en el volumen comprendido entre las llaves  $H_4$  y  $H_2$  (Fig. 2) a temperaturas entre  $+20^{\circ}\text{C}$  y  $-70^{\circ}\text{C}$  Tab. IV. Entonces se condensó con airelíquido el  $\text{BF}_3$  en el recipiente  $F_2$ , se cerró la llave  $H_3$ , se

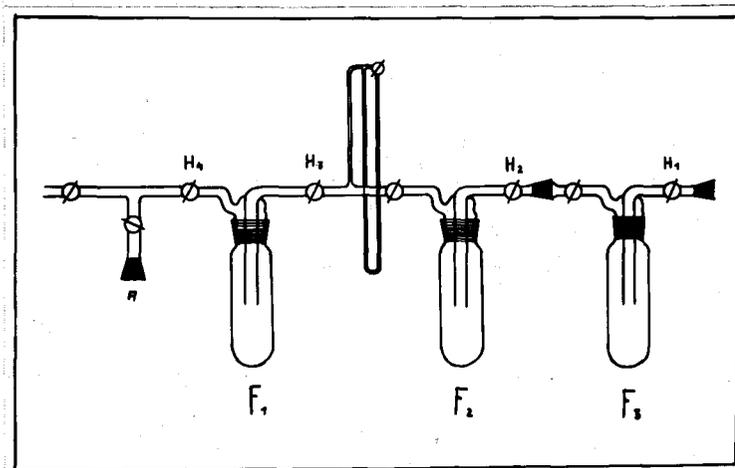


Fig. 2

Aparato para la reacción con  $\text{BF}_3$

llenó el aparato con nitrógeno seco y se puso una cantidad de amina (calculada ligeramente por exceso) equivalente a la cantidad de  $\text{BF}_3$  en el recipiente  $F_1$ .

. Tras enfriar  $F_1$  y hacer el vacío se cerró la llave  $H_4$  y se abrió la  $H_3$ , a la vez que se calentaba el recipiente  $F_2$ . Cuando todo el aparato hubo alcanzado la temperatura ambiente se midió de nuevo las presiones de vapor de la mezcla  $BF_3$ -Amina entre  $+ 20^\circ C$  y  $- 70^\circ C$  (Tab. VII). Tras alcanzar los  $- 70^\circ C$  se fué elevando la temperatura muy lentamente registrando de nuevo las presiones (Tab. VIII).

$T^\circ C.$	P mm.	$T^\circ C.$	P mm.	$T^\circ C.$	P mm.
23	165	24	165	-70	12
-10	163	-20	70	-60	12
-30	163	-25	51	-50	13
-50	161	-30	43	-40	16
-70	159	-40	37	-30	23
-74	159	-45	21	-10	46
		-50	19	-10	60
		-70	17	20	70
		-76	12		

Tab. IV

Tab. V

Tab. VIII

Como puede observarse, a partir de los  $-20^\circ C$  se presenta a una cierta reacción entre el  $BF_3$  y la amina.

En la Fig. 3 se han registrado los valores de la presión en función de la temperatura. La curva I corresponde a  $BF_3$  puro, la II a la mezcla  $BF_3$  - Amina.

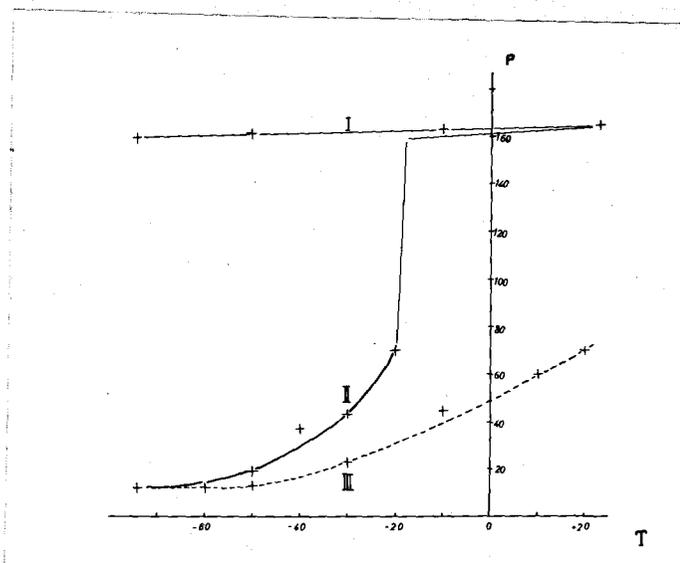


Fig. 3.

Curvas de las presiones de vapor del  $\text{BF}_3$  y la mezcla  $\text{BF}_3$ -Amina.

En el transcurso de la reacción se pudo observar la aparición de una sustancia sólida blanca. En un ensayo se calentó bruscamente el recipiente desde  $-50^\circ\text{C}$  hasta la temperatura ambiente, transformándose el sólido blanco en un líquido que pronto entró en ebullición. Esta transformación fué acompañada por un aumento brusco de la presión, que casi alcanzó las condiciones iniciales. En una prueba posterior se calentó muy lentamente el recipiente de  $10$  en  $10^\circ\text{C}$  desde  $-70^\circ\text{C}$  hasta  $+20^\circ\text{C}$ . En la fig. 3 pueden verse los valores de las presiones en la curva III. Como puede apreciarse, aumenta la presión constantemente pero sin alcanzar las condiciones de partida. Solamente al cabo de algunos días tuvo la presión un valor casi igual al de las condiciones iniciales.

Si nosotros comparamos el comportamiento de la tris(trimetil-

silil)amina frente al  $\text{BF}_3$  con el de otras sililaminas, vemos rápidamente la inestabilidad de todos aquellos compuestos de adición, en los cuales hay tres átomos de silicio unidos a un nitrógeno. Tanto la trisililamina como la tris(trimetilsilil)amina forman con trifluoruro de boro a  $-70^\circ\text{C}$  una combinación estable, la cual se descompone de nuevo a temperaturas superiores. Nuestros resultados coinciden, por consiguiente, con los ya conocidos.

Resumen de las propiedades más importantes del compuesto obtenido.

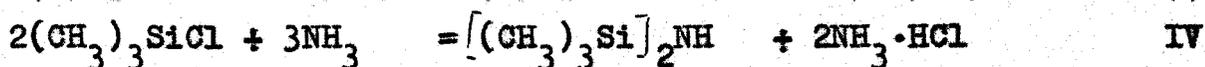
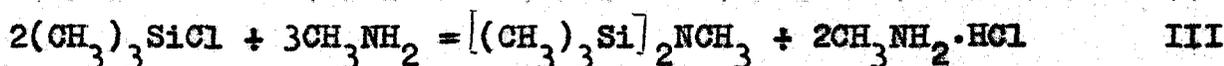
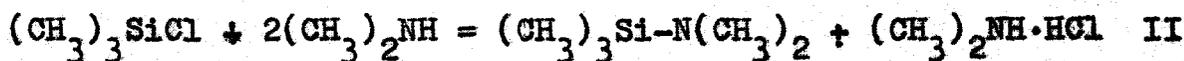
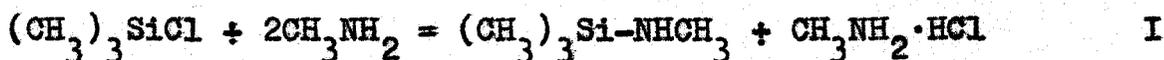
La tris(trimetilsilil)amina es una sustancia incolora, cristalina y de aspecto ceroso. El punto de fisión es de 70-71°C y el de ebullición de 74°C (bajo una presión de 12mm Hg). Si se sublima cuidadosamente al vacío forma pequeñas escamas, compuestas de numerosas agujas. Posee una gran solubilidad en bencol, éter, dioxano, alcohol y análogos disolventes orgánicos. En cotraposición a otras sililaminas no experimenta hidrólisis en presencia de agua y es muy resistente a las soluciones alcalinas. (En una prueba se calentó alreflujo una parte de la amina con una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico, sibliando la amina, que condensó en la parte fría del refrigerante, sin sufrir una descomposición apreciable). El ácido clorhídrico diluido hidroliza la sustancia lentamente. En solución benzólica reacciona con cloruro de hidrógeno seco, formando trimetilclorosilano y cloruro amónico.

El índice de refracción del compuesto vale 1,4545 y la densidad 0,8655 gr/cm<sup>3</sup>. El momento dipolar tiene un valor comprendido entre 0,0 D y 0,5 D.

Obtención, purificación y análisis de la N-metil(trimetilsilil)-amina, N,N-Dimetil(trimetilsilil)amina, heptametildisilazano y hexametildisilazano.

a) Obtención

Para obtener estos compuestos se ha empleado el método de Sauer y Hasek (7)(8), aunque con algunas modificaciones en la técnica experimental. Las reacciones que tienen lugar son:



Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante para nieve carbónica, embudo de gotas y un tubo para introducir la amina gaseosa. Como disolvente se empleó eter en las reacciones I, II y IV y xilol en la III.

Las tres primeras sustancias se obtuvieron del modo siguiente: Se enfrió el matraz con el disolvente hasta una temperatura de - 13 a - 18°C, se condensó la amina en el líquido y se agitó la mezcla añadiendo lentamente el trimetilclorosilano. Cuando la reacción hubo terminado se dejó el contenido del matraz algunas horas

en reposo a la temperatura ambiente, al cabo de las cuales se filtró para separar la sal amónica y se destiló y fraccionó el filtrado. Los rendimientos obtenidos fueron:

I	48 %	(Punto de ebullición 143-147°C)
II	70 %	( " " " 85°C)
III	40 %	( " " " 71°C)

El hexametildisilazano se obtuvo haciendo pasar durante ocho horas una corriente lenta de amoniaco por una solución de 300 ml. de trimetilclorosilano en 1000 ml. de eter seco, a una temperatura de 40-45°C. Al terminar la reacción se dejó la mezcla algunas horas en reposo y se filtró la sal amónica. Por posterior destilación y fraccionamiento se obtuvieron 191.4 gr. (rendimiento 60 %) de hexametildisilazano de punto de ebullición 124-126°C. Un espectro de infrarrojo demostró que el producto contenía todavía indicios de sal amónica. Para separar ésta se calentó la sustancia al reflujo durante varias horas (en ausencia absoluta de humedad), sublimando el cloruro amónico en las partes frías del refrigerante.

b) Purificación de las sustancias por destilación en alto vacío

A fin de conseguir fracciones muy puras de sustancia para los espectros Raman e infrarrojo, así como para los análisis Kjeldahl, se purificaron todos los compuestos por destilación en alto vacío. La sustancia se colocó en el recipiente F<sub>2</sub> (Fig. 4), que se enfrió con aire líquido para evitar una evaporación parcial de la misma. Se hizo el vacío y por repetidas destilaciones en diferentes reci-

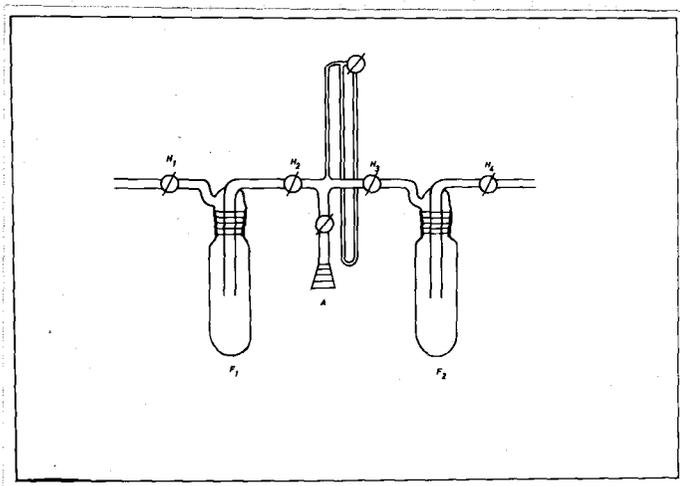


Fig. 4

Sección del aparato de alto vacío para recoger las muestras de las que se han de obtener los espectros Raman e infrarrojo.

pientes (no se muestran en la figura) se separaron las fracciones de cabeza y cola de la sustancia pura, que quedó condensada en el recipiente  $F_1$ , de donde se destiló a la célula de infrarrojo o al aparato Raman, colocado en A.

El aparato Raman, Fig. 5, estaba provisto de un brazo lateral con cuatro "cerezas" para recoger sustancia pura para los análisis. Cada una se llenó con algo de sustancia y se separó del resto del aparato por fusión del vidrio en el estrangulamiento. Tras llenar las cuatro, se separó el brazo lateral por fusión del vidrio y se destiló todo el contenido de  $F_1$  en el recipiente I; de aquí se destilaron  $3/4$  del volumen condensado a II y de éste nuevamente  $1/3$  a I. De esta forma se tuvo la fracción más pura de sustancia en II, separándose entonces los recipientes I y II

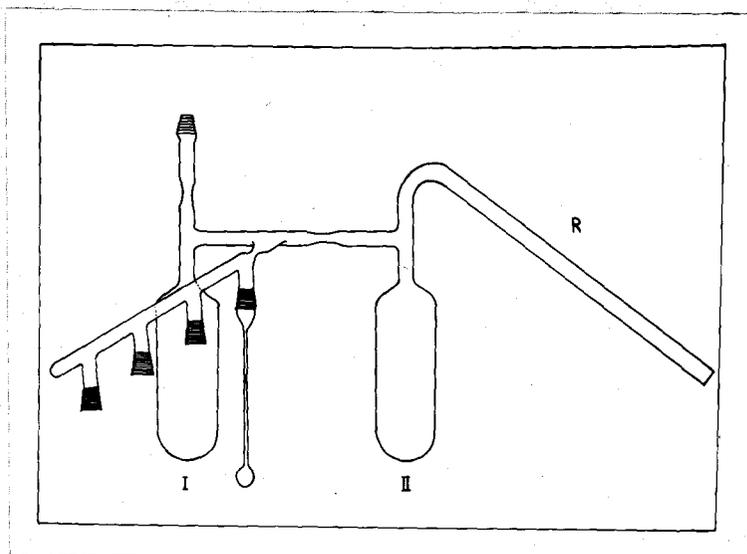


Fig. 5.

## Aparato Raman.

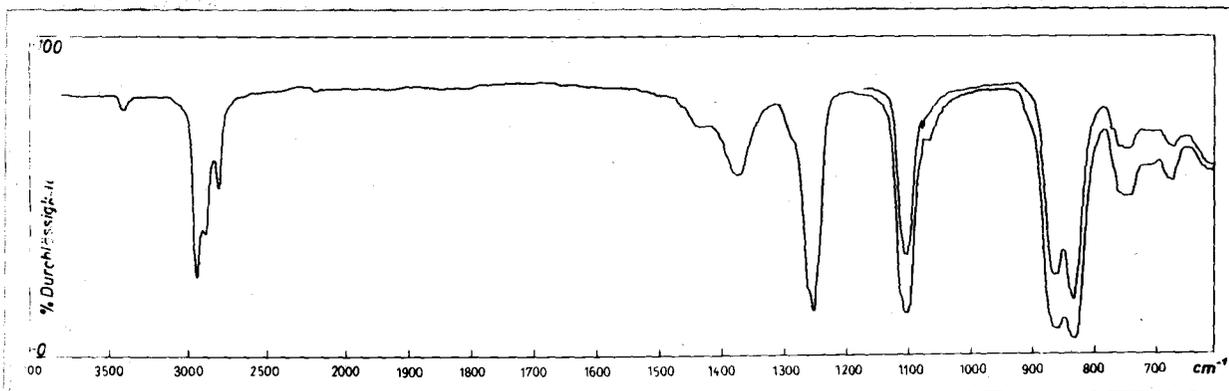
El heptametildisilazano no se pudo purificar por destilación directa en alto vacío, a causa del elevado punto de ebullición del compuesto. Por ello se destiló en un aparato normal de destilación, con cuellos esmerilados sin engrasar, a la presión normal y en atmósfera de nitrógeno seco. De esta forma se pudo recoger la fracción más pura en la ampolla I del aparato Raman. Este se conectó entonces con el aparato de alto vacío, se hizo un vacío elevado y se separó mediante fusión del vidrio, quedando todo el aparato Raman hermeticamente aislado del exterior y a un vacío elevado. Con ayuda del calor se pudo entonces aislar la fracción más pura en II y de aquí destilarla en el tubo Raman.

c) Análisis del nitrógeno según el método de Kjeldahl

La "cereza" con la sustancia se colocó en un frasco de paredes

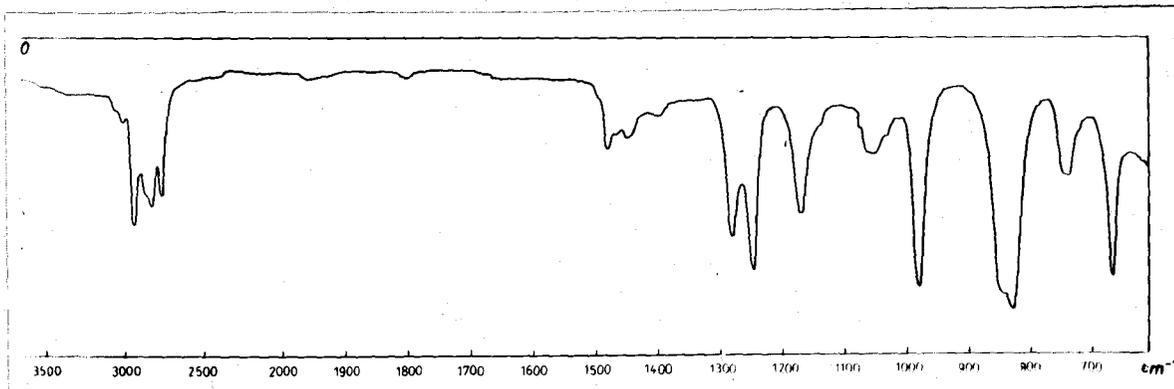
gruesas y cierre esmerilado que contenia ácido sulfúrico al 50 %.  
 Tras engrasar el cierre con grasa de silicona se agitó enérgicamente hasta conseguir la destrucción de la misma. A continuación se agitó durante algunas horas, se trasladó el líquido a un matraz Kjeldahl y se procedió a un análisis normal del nitrógeno. Los valores obtenidos están registrados a continuación:

	<u>gr. de sustancia</u>	<u>% N encontrado</u>	<u>% N calculado</u>
$(CH_3)_3Si-NHCH_3$	1,0521	13,08	13,56
	1,2323	13,37	13,56
$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$	1,0039	11,73	11,94
	1,6848	11,69	11,94
$(CH_3)_3Si_2NCH_3$	0,7333	8,06	7,98
	0,8120	7,90	7,98

ESPECTROS INFRAROJOSN-metil(trimetilsilil)amina

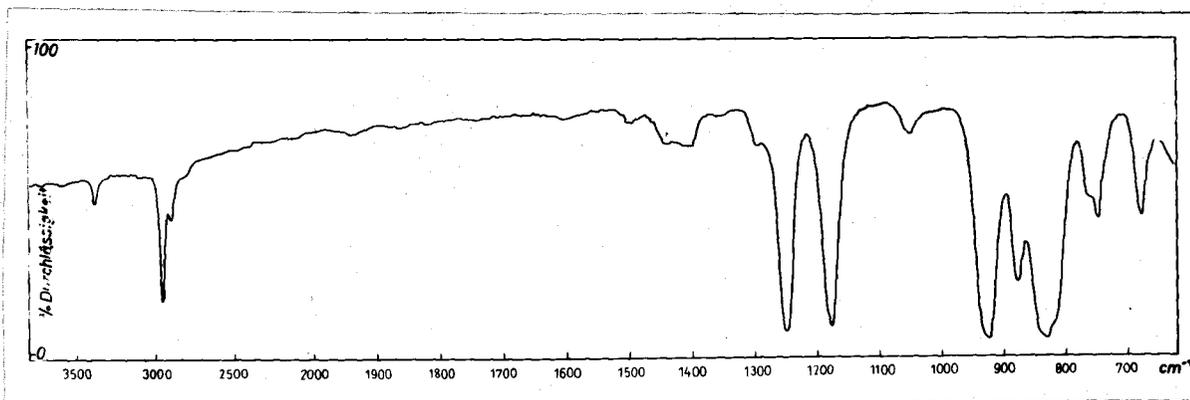
Espectro de Gas.

Prisma NaCl

Intervalo 3800-630  $\text{cm}^{-1}$ N,N-dimetil(trimetilsilil)amina

Espectro de Gas.

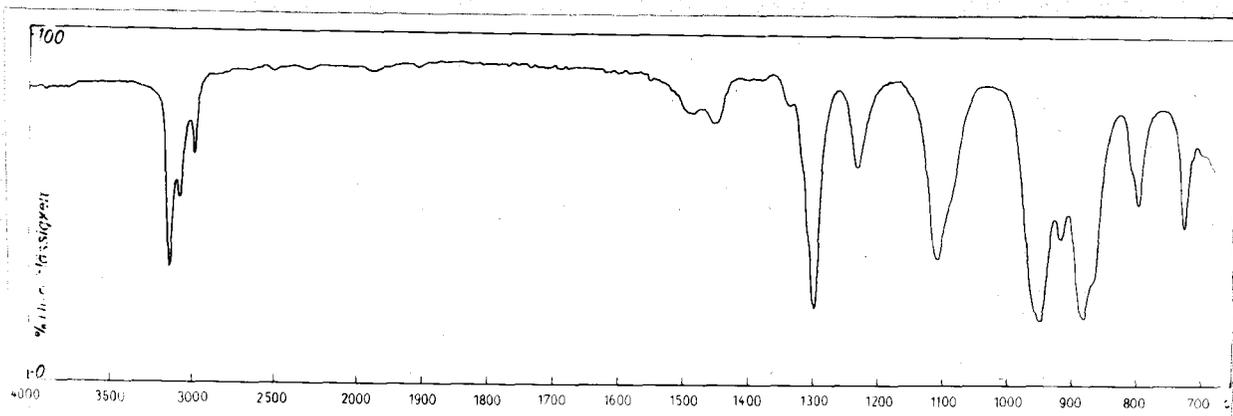
Prisma NaCl

Intervalo 3800-630  $\text{cm}^{-1}$ Hexametildisilazano

Espectro de Gas.

Prisma NaCl

Intervalo 3800-630  $\text{cm}^{-1}$

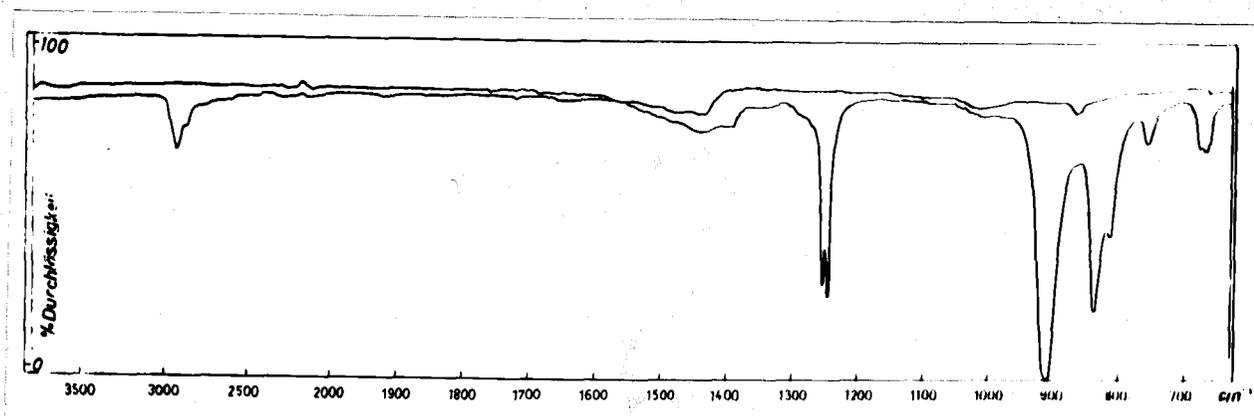


Heptametildisilazano

Espectro Capilar.

Intervalo 3800-630  $\text{cm}^{-1}$

Prisma NaCl



Tris(trimetilsilil)amina

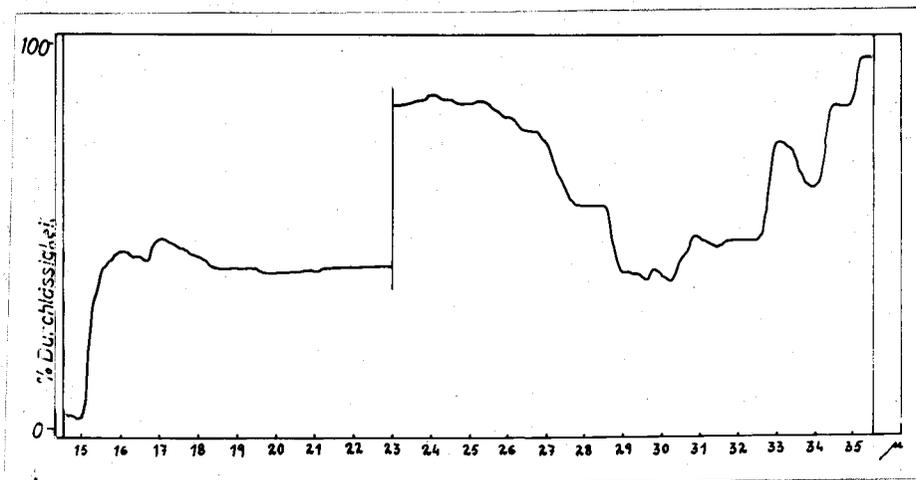
Espectro de Solución.

Intervalo 3800-630  $\text{cm}^{-1}$

Prisma NaCl

Curva superior:  $\text{CS}_2$  puro

\* inferior: Solución de la amina en  $\text{CS}_2$ .

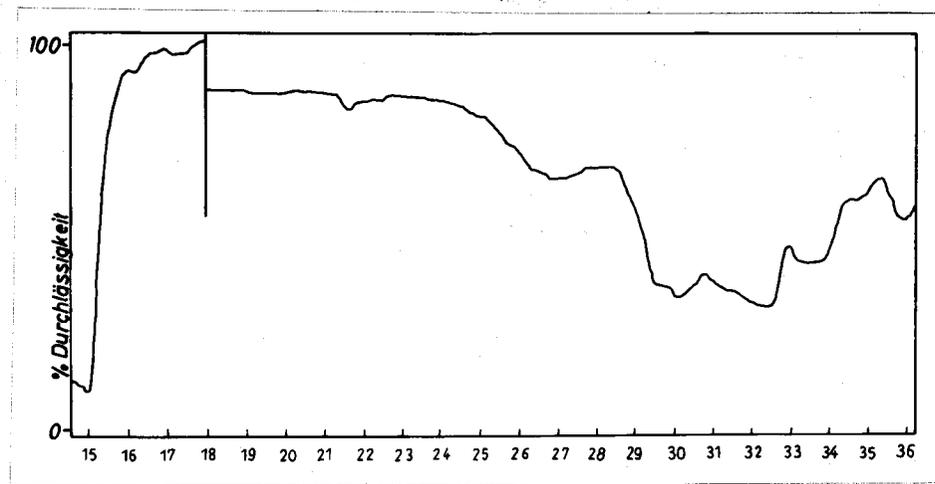


N-metil(trimetilsilil)amina

Espectro de Gas.

Intervalo 630-275 cm<sup>-1</sup>

Prisma CsBr

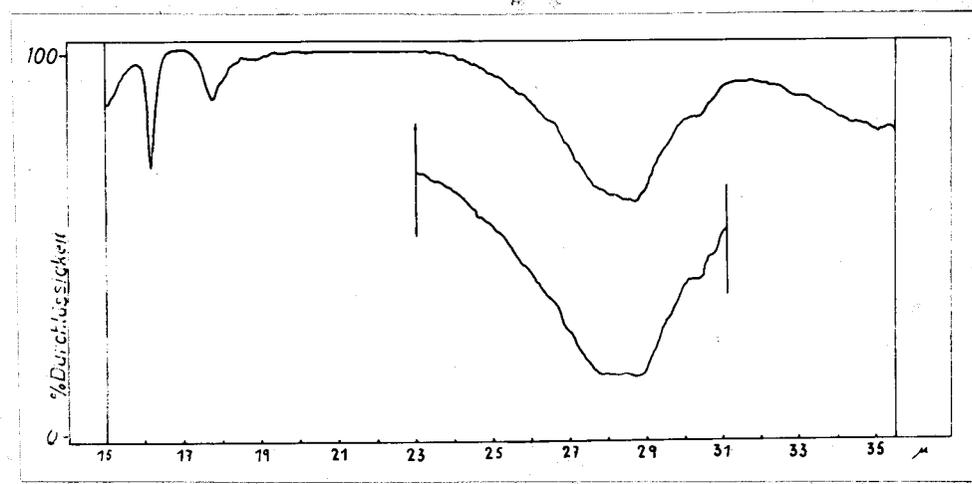


N,N-dimetil(trimetilsilil)amina

Espectro de Gas

Intervalo 630-270 cm<sup>-1</sup>

Prisma CsBr

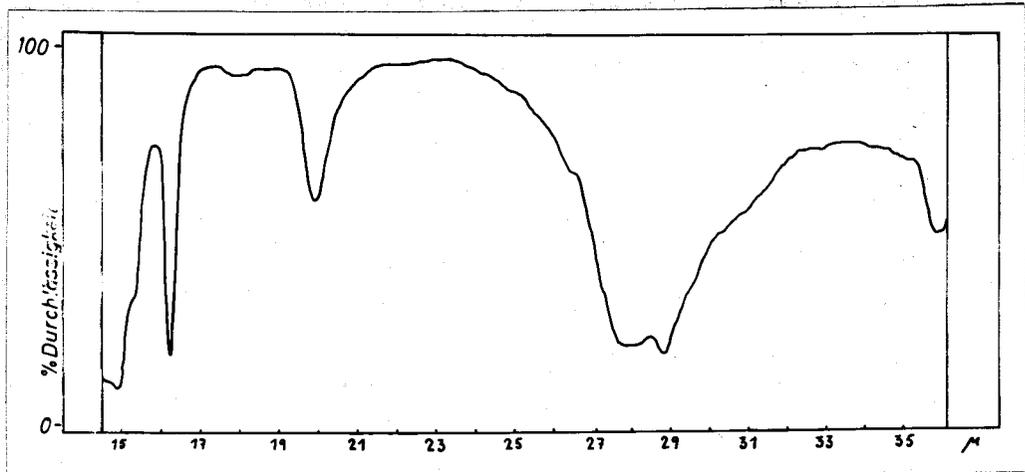


Hexametildisilazano

Espectro Capilar

Intervalo 630-270 cm<sup>-1</sup>

Prisma CsBr

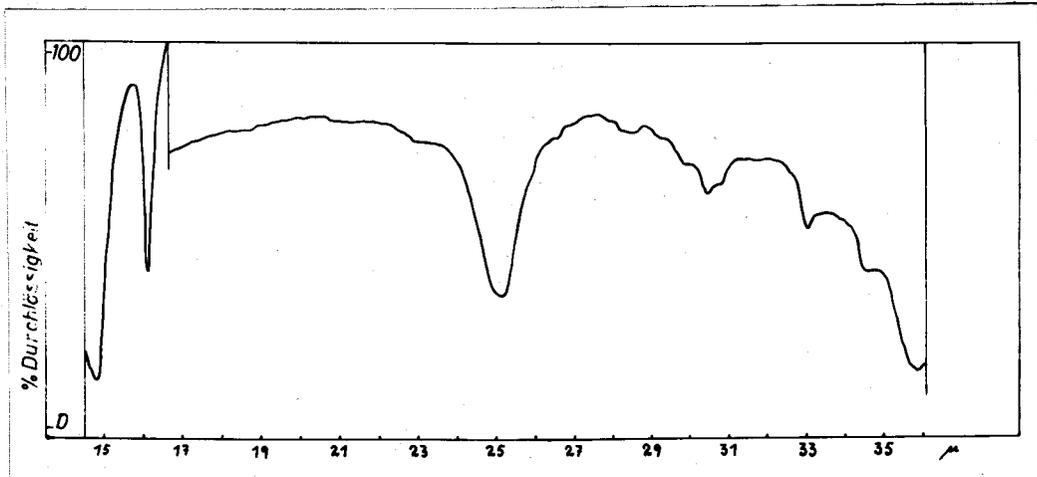


Heptametildisilazano

Espectro Capilar

Intervalo 630-270 cm⁻¹

Prisma CsBr



Tris(trimetilsilil)amina

Espectro de pastilla (KBr)

Intervalo 630-270 cm⁻¹

Prisma CsBr

Purificación de las sustancias empleadasNitrógeno

Para obtener nitrógeno puro, libre de oxígeno y perfectamente seco se parte de nitrógeno del 99 %, el cual se hace burbujear por una solución alcalina de ditionito sódico que contenga, por cada 100 ml. de solución, alrededor de 5 gr. de la sal sódica del ácido antraquinon-2-sulfónico. El gas libre de oxígeno se pasa por torres con NaOH, después a través de  $SO_4H_2$  y por último por una torre con pentóxido de fósforo.

Dioxano

El dioxano se purificó por el método empleado en espectroscopía. Se añade por cada litro de dioxano 13 ml. de ácido clorhídrico del 37 % y 100 ml. de agua y se calienta durante 12 horas al reflujo, mientras se hace burbujear por la masa una corriente de nitrógeno o aire. Cuando el líquido se enfria se neutraliza el ácido añadiendo pequeñas porciones de KOH sólido y agitándolo. Esta operación se repite hasta que no se disuelva más hidróxido. Se decanta entonces el dioxano y se van añadiendo pequeños trocitos de sodio hasta que no se aprecie una reacción entre el líquido y el metal. Se añade entonces una buena porción del metal y se hierve al reflujo tanto tiempo como sea necesario para eliminar los últimos trozos de agua. Finalmente, se decanta y destila con sodio.

Xilol, Eter, Benzol

Estos disolventes se purificaron hirviéndolos y destilándolos con pentóxido de fósforo, y fraccionando el destilado en presencia

de sodio

### Trimetilclorosilano

El producto técnico se destiló dos veces.

### Piridina

La piridina permaneció algunos días en contacto con KOH. Después se hirvió y fraccionó con sodio.

### Styrol

El estirolo se destiló siempre, poco antes de su empleo, dos veces al vacío.

### Monometilamina y dimetilamina

El material de partida fué una solución acuosa al 33 % de la amina correspondiente. Para obtener la amina completamente pura se dejó gotear lentamente la solución en una solución caliente y concentrada de hidróxido sódico. El gas puesto en libertad se secó mediante KOH y posterior condensación en sodio metálico.

### Amoniaco

Para secarlo se pasó el gas por NaOH y luego se condensó en alambre de sodio.

### Trifluoruro de boro

Este gas se hizo burbujear a través de una solución saturada

de óxido de boro en ácido sulfúrico condensándose después en un recipiente enfriado con aire líquido.

### Aparatos\_empleados\_

Los espectros de infrarrojo se registraron con un Perkin-Elmer Mod. 21. Para los espectros Raman se utilizó un espectrógrafo Raman ARL-Glendale (California).

Las medidas de la constante dieléctrica se llevaron a cabo en un aparato de la firma Dz. Dr. habil. K. Slevogt.

## **, DISCUSION GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS**

## Espectros Raman e infrarrojo

De los espectros de vibración discutidos en el presente trabajo son ya conocidos los del hexametildisilazano y heptametildisilazano, que fueron detenidamente estudiados por Kriegsmann quién asignó las frecuencias correspondientes a los distintos modos de vibración. Las frecuencias registradas por nosotros de los espectros de estas dos sustancias concuerdan con las del autor antes mencionado. Los espectros de las tres combinaciones restantes no se han publicado hasta la fecha.

En la discusión de los diferentes espectros se han usado los siguientes símbolos, para designar las diferentes clases de vibración:

$\nu$	vibración de valencia
$\delta$	vibración de deformación
$\rho$	"rocking"
$\gamma$	"wagging"

Los subíndices s y as indican las vibraciones simétrica y asimétrica respectivamente.

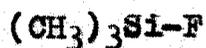
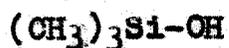
Para indicar la intensidad de absorción se han empleado las siguientes notaciones:

Infrarrojo	sst	muy fuerte
	st	fuerte
	m	media
	s	debil
	ss	muy debil
	sch	punto de inflexión

Raman 0, 1, 2 ..... 10

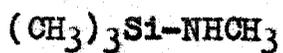
correspondiendo el valor 10 a la máxima absorción y el valor 0 a la mínima.

La medida de las intensidades de las diferentes bandas de un espectro se hace de un modo cualitativo, tomando la de mayor intensidad de absorción y comparando las demás con ella.



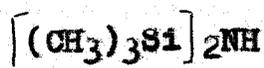
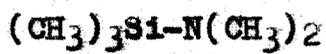
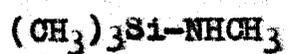
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-OH}$		$(\text{CH}_3)_3\text{Si-F}$	
IR	R	IR	R
2961(sst)	2962(8)	2968(sst)	2970
2950(m)	2904(9)	2907(s)	2910(10)
1445(s)		1450(s)	1447(1)
		1425(s)	
1418(m)			
1408(s)	1408(3)	1415(s)	1415(4)
1305(s)		1312(s)	
1265(st)			
	1260(1)	1262(st)	1266(3)
1253(sst)			
		<del>912(sst)</del>	<del>898(2)</del>
885(sst)			
845(sst)	836(1)	858(sst)	851(3)
<del>785(st)</del>	<del>787(1)</del>		
760(st)	748(1)	760(st)	761(3)
691(st)	687(3)	712(ss)	695(3)
620(m)	614(8)	619(ss)	620(10)
	339(0)		290(5)
	287(2)		
	248(15)		259(2)
	208(5)		206(8)

Tabla I



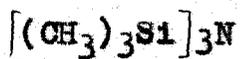
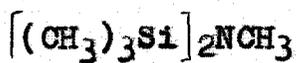
IR	R	
2960(st)	2952	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2895(m)	2897	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1430(s)		$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1414(1,5)	
		$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1253(st)	1248(0,7)	
868(st)	864(0,1)	$\nu_{\text{Si-X}}$
838(sst)	838(0,7)	$\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$
	832(0,7)	
754(m)	762(0,1)	$\rho_{\text{s}} \text{CH}_3$
	735(0,1)	
678(m)	679(1,4)	$\nu_{\text{as}} \text{C}_3\text{Si}$
619(s)	598(10)	$\nu_{\text{s}} \text{C}_3\text{Si}$
	498(0,3)	$\delta_{\text{Si-N-C}}$
337(m)	330(0,2)	$\delta_{\text{as}} \text{N-Si-O}$
330(m)		
		$\delta_{\text{as}} \text{C}_3\text{Si}$
	205(3)	$\delta_{\text{s}} \text{C}_3\text{Si}$

Tabla I



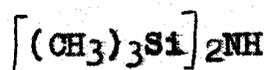
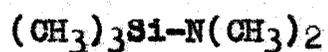
IR	R	IR	R	IR	R
3425(s)	3419		3422	3377(m)	3378
	3054		3045		3048
2960(st)	2952	2960(st)	2958	2960(st)	2959
2895(m)	2897	2895(sch)	2895	2903(m)	2897
		2850(m)	2840		
2812(m)	2805	2795(m)	2785		2783
				1496(s)	
		1462(s)	1482(1,8)		
		1452(s)		1443(m)	
1430(s)			1437(2,3)		
	1414(1,5)	1408(ss)	1407(2)	1405(s)	1408(3)
1374(m)					
		1284(st)	1280(0,5)	1298(ss)	
1253(st)	1248(0,7)	1250(st)	1256(1)	1254(st)	1254(1,2)
				1181(st)	1188(0,9)
		1173(m)			
1105(st)	1124(0,3)				
	1097(0,3)				
		1070(s)		1057(s)	
		987(st)	990(1,7)		
				929(ss)	919
				882(st)	887(0,3)
868(st)	864(0,1)	851(sch)		848(sch)	
838(ss)	838(0,7)	835(ss)		836(ss)	836(1,1)
	832(0,7)		828(0,8)	828(sch)	

Table II



IR		R		IR		R	
							∇ N-H
		3046		3044			
2960(st)	2954			2960(m)	2953		∇ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> (H-O-Si)
2908(m)	2898			2900(s)	2895		∇ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> (H-O-Si)
							∇ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> (H-O-N)
2820(s)	2810			2778			
							δ N-H
1465(sch)							} δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1449(s)							
	1430(2)						
1411(s)	1407(3,1)	1401(ss)	1405(1,5)				
1297(ss)		1292(sch)	1317(0,4)				
1254(st)	1260(1)	1259(st)	1268(0,8)				δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
	1245(1,3)	1251(st)	1247(1,1)				
1186(m)	1185(1,3)						δ N-H δ ρ CH <sub>3</sub>
							∇ <sub>as</sub> NC <sub>2</sub>
							∇ N-C
1065(st)							
							∇ <sub>s</sub> NC <sub>2</sub>
909(sst)	903(0,1)	917(sst)	914(0,7)				∇ <sub>as</sub> Si-N
878(m)							} δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
840(sst)	832(15)	844(st)					
823(sch)		819(st)	820(0,5)				

Tabla II



IR

R

IR

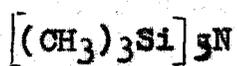
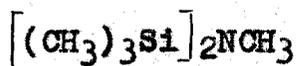
R

IR

R

		735(sch)		770(sch)	
754(m)	762(0,1)	746(m)	745(0,5)	755(m)	743(1,2)
	735(0,1)				
		678(sch)		685(sch)	
678(m)	679(1,4)	672(st)	672(2)	684(m)	683(3,5)
					667(3,5)
619(s)	598(10)	625(s)	583(10)	618(s)	
				564(s) —	564(10)
	498(0,3)				
		362(sch)	358(0,2)		
				348(m)	343
337(m)					
330(m)	330(0,2)	332(s)	328(0,3)	330(ss)	
306(sch)		308(s)		305(ss)	
293(s)	278(0,1)	297(s)			
				291(ss)	
285(sch)		286(ss)		285(ss)	
		277(ss)			
					246
	205(3)		200(3)		
	162(0,1)				174

Tabla II (continuación)



IR		R		IR		R		
754(m)	743(0,9)	763(m)	743(0,9)	}	$\rho_s$ CH <sub>3</sub>			
681(m)	678(4,2)	683(m)	673(4)			}	$\nu_{as}$ SiO <sub>3</sub>	
	653(8,4)	673(m)	655(10)					
619(s)		620(m)		}	$\nu_s$ SiO <sub>3</sub> $\nu_s$ Si-N			
504(s)	505(10)							
		436(sch)	430(5)		$\delta$ N-Si-C			
		398(m)						
361(sch)								
346(s)	339(0,1)				$\delta$ Si <sub>2</sub> N			
		329(s)			$\delta$ Si-N-C	$\delta$ $\delta_{as}$ NO <sub>2</sub>		
		325(s)						
		302(ss)			$\gamma$ Si-N-C	$\delta$ $\delta_s$ NO <sub>2</sub>		
		289(ss)						
277(s)		279(s)						
	192(4,5)				$\delta_{as}$ SiO <sub>3</sub>			
	183(4,5)				$\delta_s$ SiO <sub>3</sub>			

Tabla II (continuación)

N-Metil(trimetilsilil)amina

A esta sustancia la podemos suponer del tipo  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-X}$ . Combinaciones de este tipo, en las cuales X = halógeno, -OH, -SH, han sido ya estudiadas espectroscópicamente. Para el esqueleto  $\text{C}_3\text{Si-X}$  son de esperar los siguientes tipos de vibración: 3 vibraciones simétricas (Si-C vibración de valencia, Si-X vibración de valencia, Si-C vibración de deformación) y 3 vibraciones asimétricas (Si-C vibración de valencia, C-Si-N vibración de deformación (Si-N vibración de deformación) y una Si-C vibración de deformación). Además de las vibraciones propias del esqueleto deben aparecer también las vibraciones propias del sustituyente y las internas del grupo  $\text{CH}_3$ .

Como punto de partida para la identificación de esta sustancia hemos comparado sus espectros, con los ya conocidos de sustancias estructuralmente análogas (21). En la tabla 1 se han recopilado los espectros del trimetilsilanol, trimetilfluosilano y N-metil(trimetilsilil)amina.

Se puede reconocer rápidamente que tanto en el intervalo  $3425 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$  como en el de  $838 - 619 \text{ cm}^{-1}$  hay buena concordancia en las frecuencias, lo que nos permite una rápida asignación de las bandas en estas regiones. En el primer intervalo aparecen las frecuencias características de los grupos  $\text{CH}_3$  y NH unidos al silicio, así como las frecuencias propias del grupo metilo unido al nitrógeno; en el segundo las frecuencias correspondientes al "rocking" de los grupos metilos unidos al silicio y las correspondientes al esqueleto  $\text{SiC}_3$ .

Para asignar las vibraciones de valencia Si-N y N-C hay que

tener en cuenta los siguientes factores: 1ª) La frecuencia del enlace Si-N debe ser menor que la correspondiente al enlace Si-O, dado que el grupo  $\text{NHCH}_3$  posee una masa mayor que el grupo OH; 2ª) En el esqueleto Si-N-C la frecuencia Si-N será menor que la N-C, ya que la masa total  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  es mucho mayor que la  $\text{CH}_3$ ; 3ª) De acuerdo con los datos que suministran los trabajos de espectroscopía molecular, la vibración de valencia N-C se manifiesta por una fuerte absorción en el intervalo  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

De acuerdo con todo lo anterior hemos de buscar las frecuencias de los enlaces Si-N y N-C en un intervalo comprendido entre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$ , siendo la frecuencia N-C mayor que la Si-N. En este intervalo encontramos para nuestra sustancia solo tres frecuencias, de las cuales la primera,  $1105 \text{ cm}^{-1}$  (st), corresponde muy bien a la N-C, mientras que de las dos restantes, a  $868 \text{ cm}^{-1}$  (st) y  $838 \text{ cm}^{-1}$  (sst), es difícil discriminar cual de ellas es la representativa de la vibración Si-N. No obstante, y puesto que la  $838 \text{ cm}^{-1}$  (sst) corresponde tan bien con el  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  en las otras sustancias, parece ser lo más probable que la frecuencia a  $868 \text{ cm}^{-1}$  (st) corresponda a la vibración buscada.

Además de las frecuencias hasta ahora mencionadas se han identificado también la  $\delta$  Si-N-C,  $337 \text{ cm}^{-1}$  (m) y  $330 \text{ cm}^{-1}$  (m), y la  $\nu$  Si-N-C,  $293 \text{ cm}^{-1}$ .

### N,N-Dimetil(trimetilsilil)amina

Al introducir un nuevo grupo metilo en el nitrógeno debían aparecer tres nuevos efectos: a) Desdoblamiento de la vibración de valencia C-N en dos frecuencias, una simétrica y otra asimétrica; b) Disminución en el valor de la frecuencia  $\nu$  Si-N; c) Desaparición

de la vibración N-N.

La aparición de dos nuevas frecuencias a  $1173\text{ cm}^{-1}$  (m) y  $987\text{ cm}^{-1}$  (st) (en la N-metil(trimetilsilil)amina aparecía en este intervalo solamente una frecuencia) confirma la frecuencia asignada a la vibración  $\vee$  N-C en la sustancia anterior. De estas dos frecuencias la más alta corresponde a la vibración asimétrica, la más baja a la simétrica.

La inflexión a  $851\text{ cm}^{-1}$  en la banda de frecuencia  $835$  (sst) puede corresponder al descenso en el valor de la frecuencia de la vibración de valencia Si-N.

En el espectro de infrarrojo se observa también el desdoblamiento de algunas frecuencias internas del grupo sililo.

Hexametil y Heptametildisilazano

La entrada de un nuevo grupo sililo en la molécula de la N-Metil(trimetilsilil)amina debía originar, por una parte, un aumento del carácter del enlace Si-N, por otra, un desdoblamiento en la vibración de este mismo enlace. Además, y a causa del influjo de masa del grupo metilo, el paso del hexametildisilazano al heptametildisilazano llevaría consigo una disminución en el valor de la frecuencia Si-N.

Las dos bandas identificadas por Kriegsmann, a  $929\text{ cm}^{-1}$  (sst) y  $564\text{ cm}^{-1}$  (sst) concuerdan muy bien con las vibraciones Si-N simétrica y asimétrica. Si se observan los espectros de ambas sustancias se vé rápidamente el descenso que experimentan ambas frecuencias al pasar del hexa- al heptametildisilazano, lo que está de acuerdo con el influjo de masa.

### Tris(trimetilsilil)amina.

El espectro relativamente pobre en bandas de esta sustancia habla ya a favor de una combinación altamente simétrica. Puesto que aquí el átomo de nitrógeno está unido directamente a tres átomos de silicio, no puede haber ya un acoplamiento de las vibraciones de valencia Si-N y Si-C, siendo el primero un enlace de vibración más puro que en las sustancias anteriores. Además ha de aparecer nuevamente el influjo de masa del nuevo grupo sililo, en el tránsito hexametildisilazano-tris(trimetilsilil)amina.

Según los estudios realizados hasta la fecha en sustancias de estructura análoga (12) (13) (14), eran de esperar, para una estructura planar de la amina, una vibración asimétrica Si-N alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  (en Raman prohibida, en infrarrojo intensa) y una simétrica alrededor de  $400\text{ cm}^{-1}$  (Raman intensa, infrarrojo prohibida). De hecho aparecen las frecuencias a  $917\text{ cm}^{-1}$  (sst) (tanto en el Raman como en el infrarrojo) y a  $430\text{ cm}^{-1}$  (en el infrarrojo se aprecia solamente un punto de inflexión a  $436\text{ cm}^{-1}$ ), que corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica respectivamente.

Como se vé no se cumple en esta sustancia rigurosamente el principio de "prohibido-permitido", lo que parece demostrar que la sustancia posee una cierta estructura piramidal.

### Discusión general sobre los espectros

Estudiando atentamente las frecuencias registradas para las diferentes clases de vibraciones en cada molécula (tabla II), se observa que algunas de ellas permanecen practicamente constantes,

mientras otras sufren cambios más o menos grandes. Entre las primeras se encuentran las frecuencias propias del radical sililo, dentro del cual se pueden aislar las pertenecientes al grupo metilo. Este hecho nos permite afirmar que las vibraciones internas del grupo metilo, como ya lo hizo observar Kriegsmann, no se acoplan con las restantes vibraciones del armazón molecular. Asimismo, es posible identificar el grupo sililo por una serie de frecuencias características.

En la región del espectro infrarrojo comprendida entre 2850 y 2810  $\text{cm}^{-1}$  solamente aparecen bandas de absorción en los compuestos que poseen las agrupaciones  $\text{N-CH}_3$  y  $\text{N(CH}_3)_2$ , apareciendo una sola frecuencia para el grupo  $\text{N-CH}_3$  y dos para el  $\text{N(CH}_3)_2$  lo que confirma las observaciones llevadas a cabo por Hill y Meakins (22), en las aminas de la química del carbono. Se puede ver también, que la intensidad de estas bandas de absorción disminuyen de la N-metil(trimetilsilil)amina al heptametildisilazano, hecho que parece indicar una determinada dependencia entre la intensidad de la banda y el grado de repartición del par electrónico libre.

A lo largo del estudio particular de cada una de las sustancias precedentes, se ha puesto de manifiesto el influjo de la masa de un sustituyente sobre el valor de una determinada frecuencia. Así, se ha visto como disminuía la frecuencia de vibración Si-N al pasar de la N-metil(trimetilsilil)amina a la N,N-dimetil(trimetilsilil)amina, o del hexametildisilazano al heptametildisilazano. De manera análoga, era de suponer que la entrada de un nuevo grupo sililo, en la molécula del heptametildisilazano, acarrearía un nuevo descenso de la frecuencia de vibración Si-N. Esto no se cumple, sin embargo, en el caso de la tris(trimetilsilil)amina. Como se vé en la tabla II, la frecuencia representativa de la vibración Si-N tiene un valor mayor en esta última sustancia que en la primera.

La explicación de este hecho hemos de buscarla en la mayor estabilidad del enlace parcial formado, al resonar éste entre el nitrógeno y los tres átomos de silicio, de lo que hemos de deducir una gran planaridad para la estructura  $\text{NSi}_3$ .

En el intervalo comprendido entre  $650 \text{ cm}^{-1}$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las vibraciones simétricas de valencia Si-C y la simétrica Si-N. Al pasar ordenadamente de la primera a la última sustancia se aprecia la progresiva disminución de las frecuencias, debido tanto al influjo de masa del grupo sililo como a la disminución progresiva en el grado de acoplamiento con otras frecuencias.

En la región entre  $400-100 \text{ cm}^{-1}$  se hallan las frecuencias:  $\delta \text{Si}_2\text{N}$ ,  $\delta \text{SiNC}$ ,  $\delta \text{asNC}_2$ ,  $\gamma \text{SiNC}$ ,  $\delta \text{sNC}_2$ ,  $\delta \text{asSiC}_3$  y  $\delta \text{sSiC}_3$ . En este ámbito no es posible sin embargo una identificación muy exacta.

Estructura de la tris(trimetilsilil)amina.

De acuerdo con los conocimientos actuales en los campos de la química del carbono y de la química del silicio, se presentaban dos estructuras posibles para la sustancia objeto de estudio: una piramidal y otra planar. La primera se formaría por medio de tres enlaces  $\sigma$ , la segunda por tres enlaces  $\sigma$  y un enlace  $\pi (d_{\pi} - p_{\pi})$ . Este último no estaría localizado, sino que se encontraría en estado de resonancia entre el átomo de nitrógeno y los tres átomos de silicio, con lo cual la molécula ganaría en estabilidad.

Hedberg (16) ha demostrado para la trisililamina, que un enlace  $\pi$  de este tipo lleva consigo un acortamiento la distancia Si-N y un ensanchamiento del ángulo de valencia Si-N-Si. De los espectros de la misma sustancia calculó Kriegsmann (14) un valor 4,1 mdin/Å para la fuerza de enlace Si-N, mientras que la misma constante posee un valor de 3,8 mdin/Å en el hexametildisilazano. Esta disminución en la fuerza de enlace es una prueba más de la penetración del par electrónico libre del nitrógeno en la órbita  $d$  del silicio.

En el caso de la tris(trimetilsilil)amina era igualmente de suponer una estructura planar o casi planar, a causa de la posibilidad de formación del enlace  $d_{\pi} - p_{\pi}$ . Atendiendo a la alta simetría de la molécula, debía presentarse para una estructura planar:

- a) Validez completa de la alternativa "permitida-prohibida" en el Raman e infrarrojo.
- b) Un compuesto de adición inestable con el trifluoruro de boro.

c) Un momento dipolar cero.

Espectros

La alternativa "prohibida-permitida" aparece en aquellas sustancias de simetría molecular alta, donde las vibraciones simétricas, con respecto al eje o centro de simetría, no alteran el momento dipolar total de la molécula, al variar el volumen de la misma como consecuencia de la vibración. Como la aparición de una banda en el infrarrojo es motivada por un cambio en el momento dipolar, las vibraciones simétricas que no alteren el valor del momento total de la molécula, deben estar, para una sustancia altamente simétrica, "prohibidas" en el infrarrojo y "permitidas" en el Raman, mientras que para las asimétricas valdrá lo contrario.

En el caso de la tris(trimetilsilil)amina, la vibración simétrica  $\nu$  N-Si aparece en el Raman a  $430\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 0,5, mientras en el infrarrojo solo hay un punto de inflexión muy débil a  $436\text{ cm}^{-1}$  (sch). Por el contrario, la vibración  $\nu$  N-Si asimétrica se manifiesta en el infrarrojo por una fuerte banda de absorción a  $917\text{ cm}^{-1}$  (sst), mientras en el Raman aparece una banda de intensidad 0,7 a  $914\text{ cm}^{-1}$ .

Como se vé no se cumple rigurosamente la alternativa "prohibida-permitida". Sin embargo, por las diferencias de intensidades en el Raman e infrarrojo para una misma frecuencia, y teniendo en cuenta que los nueve grupos metilos pueden alterar la simetría total de la molécula, parece lógico admitir que la sustancia posee una estructura planar o, en último caso, una estructura ligeramente piramidal.

Reacción con trifluoruro de boro

En contraposición a la trisililamina, en el caso de la sustancia objeto de estudio se ha de tener en cuenta el efecto estérico de los grupos trimetilsililos, a causa de su masa mayor. Como consecuencia, no se puede afirmar con toda seguridad si la inestabilidad del producto de adición con el trifluoruro de boro es debido a un impedimento estérico o a un efecto electrónico, puesto que ambos pueden impedir la formación de un enlace covalente coordinado Si-N. Si se considera que se pueden superponer ambos efectos, parece muy improbable que, en el caso de una estructura completamente planar se forme un compuesto de adición de cierta estabilidad, mientras que una estructura piramidal sería más favorable para formar tal enlace, ya que, por una parte, habría menos penetración electrónica y por otra, sería más fácil la aproximación de los átomos B y N de las moléculas.

Atendiendo a los resultados obtenidos experimentalmente con el trifluoruro de boro, se puede suponer para nuestra amina una estructura plana o casi plana. Esta suposición se vé corroborada por la gran diferencia en estabilidad entre los compuestos de adición del hexametildisilazano (23) y la tris(trimetilsilil)amina. Mientras que el primero forma un producto estable que destila al vacío a 300-315°C, la segunda es estable solamente entre - 50°C y - 70°C.

Momento dipolar

Los valores de 0,67 D (24) y 0,44 D (25) para el momento dipolar del hexametildisilazano y heptametildisilazano respectivamen-

te hacían suponer ya un momento dipolar bajo para nuestra amina.

Tomando como punto de partida el amoniaco, la disminucion del momento dipolar al pasar de este compuesto (1,45 D) al hexametildisilazano (0,64 D) solamente se puede aclarar, suponiendo que el momento de grupo N-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> no es demasiado pequeño. Si este momento de grupo (supuesta una polarización en el sentido (-) N-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (↓)) fuese muy pequeño, entonces el momento molecular vendría determinado, tanto en el caso de una estructura planar como en el de una piramidal, por el momento de enlace N-H<sub>3</sub> es decir el momento molecular de la sustancia sería del mismo orden que el del amoniaco.

Si, por el contrario, el momento de grupo N-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> no es excesivamente pequeño, la resultante de ambos momentos estará dirigida, particularmente en el caso de una estructura planar o casi planar, en sentido contrario al momento de enlace N-H, pudiendo compensar a este último o, en caso de ser grande, excederlo.

La determinación experimental de la polarización molecular, necesaria para alcanzar el momento dipolar, tuvo lugar según el método de Halverstadt y Kumler (27) empleando benzol pure como disolvente. La refracción molecular se calculó a partir del índice de refracción de la sustancia, medido a su vez con un refractómetro, que seleccionó la luz D de sodio. Los valores obtenidos para estas dos magnitudes fueron:

$$R_M = 80.674 \text{ cm}^3 \quad R_{MD} = 75.064 \text{ cm}^3$$

de donde se obtuvo un momento dipolar de 0,51 ± 0,2 D para la tris(trimetilsilil)amina.

Hay que hacer notar que en nuestros cálculos el valor de la

refracción molecular se ha supuesto igual a la suma de las polarizaciones atómica y electrónica:

$$R_{MD} = P_A + P_E$$

mientras que la refracción molecular medida con longitud de onda infinitamente larga, cuyo valor hay que calcularlo por extrapolación, es igual a la polarización electrónica:

$$R_M = P_E$$

En realidad, el procedimiento utilizado por nosotros para calcular el momento dipolar del compuesto es solo utilizable para sustancias cuyo momento sea igual o mayor que 1 D, ya que entonces el error cometido por imprecisión en el cálculo de la refracción molecular tiene una influencia pequeña sobre el momento total calculado. Para aquellos que son del orden de 0,5 D el error experimental posible es tan grande que solamente nos permite un cálculo aproximado. De aquí que el valor de 0,51 D para el momento dipolar de la sustancia deba ser considerado solamente como un valor límite, de forma que es mucho más correcto expresar el momento dipolar del compuesto, diciendo que está comprendido entre 0,0 D y 0,51 D, dándonos así una idea de su pequeñez.

De todo lo anterior se deduce, que la sustancia debe poseer una estructura planar o casi planar, de acuerdo con el momento dipolar calculado.

Conclusión

Los espectros Raman e infrarrojo, la reacción con trifluoruro de boro y el momento dipolar no nos permite discriminar, con un

cien por cien de seguridad, entre una estructura completamente planar o una ligeramente piramidal, ya que además del efecto electrónico (enlace parcial  $\pi$  entre el nitrógeno y el silicio) se pueden presentar efectos estéricos que produzcan análogos fenómenos que el primero. Con todo estamos en condiciones de rechazar como imposible una estructura piramidal alta, ya que ésta se hubiese manifestado por efectos muy distintos a los obtenidos experimentalmente.

Una estructura planar o casi planar estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por Hedberg para la trisililamina, y, por consiguiente, en el caso de la tris(trimetilsilil)amina hay que suponer una fuerte penetración del par electrónico libre en las órbitas  $d$  del silicio.

El comportamiento de la sustancia frente al agua y soluciones acuosas de ácidos y boros se puede explicar teniendo en cuenta que, por una parte, el átomo de nitrógeno está protegido por los grupos metilos y que, por otra, el par electrónico del nitrógeno no puede formar ningún enlace coordinado más. Esta última propiedad condiciona también la incapacidad de la molécula para asociarse con otras, ya que no es posible la formación de un enlace entre el nitrógeno y los átomos de silicio de las moléculas vecinas. La gran solubilidad de la sustancia en disolventes orgánicos es una consecuencia del gran número de grupos metilos que contiene.

CONCLUSIONES

- 1ª Se ha obtenido la tris(trimetilsilil)amina a partir del hexametildisilazano. La reacción tuvo lugar en dos etapas:
  - a) Sustitución del átomo de hidrógeno del hexametildisilazano por sodio;
  - b) Reacción del compuesto formado con trimetilclorosilano.

2ª El compuesto obtenido es una sustancia incolora, de aspecto cereo, insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Reacciona energicamente con ácidos concentrados y se hidroliza con dificultad con ácidos clorhídrico diluido. Es muy resistente a la acción de las soluciones alcalinas.

El punto de fusión es de 70-71°C y el de ebullición de 74°C, a una presión de 12 mm Hg. Posee un índice de refracción de 1,4545 y una densidad de 0,8655 gr/cm<sup>3</sup>. El momento dipolar está comprendido entre 0,0 D y 0,51 D.

3ª La amina entra en reacción con el trifluoruro de boro a -20°C, aunque solamente forma un compuesto estable alrededor de -70°C.

4ª Los espectros Raman e infrarojo arrojan las siguientes frecuencias para las vibraciones de valencia Si-N:

	Infrarojo	Raman
s Si-N	436 (sch)	430 (5)
as Si-N	917 (sst)	914 (0,7)

5ª No se cumple el principio "permitida-prohibida" en las frecuencias de la vibración de valencia Si-N.

6ª De los datos suministrados por la medida del momento dipolar, reacción con trifluoruro de boro y espectros Raman e infrarojo, se deduce que la sustancia posee una estructura planar o muy ligeramente piramidal.

- 7<sup>a</sup> La planaridad del compuesto se explica por la formación de un enlace parcial entre el par electrónico del nitrógeno y las órbitas d del silicio.
- 8<sup>a</sup> Puesto que no es posible despreciar el efecto estérico de los grupos metilos, no hay posibilidad de discriminar con absoluta certeza entre una estructura completamente planar y otra ligeramente piramidal.
- 9<sup>a</sup> La existencia del compuesto al estado monómero se debe a la estabilidad de la molécula, al resonar el enlace parcial formado, entre el nitrógeno y los tres átomos de silicio.
- 10<sup>a</sup> De los espectros obtenidos para el hexametildisilazano, heptametildisilazano y tris(trimetilsilil)amina, se deduce que las frecuencias correspondientes al enlace Si-N, en los compuestos del tipo NSi<sub>2</sub>, se presentan a 900-930 cm<sup>-1</sup> la asimétrica y entre 400-600 cm<sup>-1</sup> la simétrica.
- 11<sup>a</sup> Los grupos metilos y trimetilsililos se caracterizan por una serie dada de frecuencias.
- 12<sup>a</sup> El grupo N-CH<sub>3</sub> se puede identificar por una frecuencia alrededor de 2812 cm<sup>-1</sup>; el N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por dos frecuencias, a 2795 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup> respectivamente.
- 13<sup>a</sup> El influjo de masa del grupo sililo se pone de manifiesto por una disminución en el valor de la frecuencia Si-N.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A.STOCK y K.SOMIESKI Ber. 54,740 (1921)
- (2) A.PFLUGMACHER, H.DAHMEN y H.KNOBLAUCH  
Z.anorg.allg.Chem. 290,184 (1957)
- (3) E.A.V.EBSWORTH y H.J.EMELEUS J.chem.Soc. 2150 (1958)
- (4) C.A.KRAUS y W.K.NELSON J.Am.Chem.Soc. 56,195 (1934)
- (5) H.J.EMELEUS y N.MILLER Nature 142,996 (1938)
- (6) H.J.EMELEUS y N.MILLER J.chem.Soc. 819, (1939)
- (7) R.O.SAUER J.Am.Chem.Soc. 66, 1707 (1944)
- (8) R.O.SAUER y R.H.HASEK J.Am.Chem.Soc. 68, 241 (1946)
- (9) O.MJÖRNE Svensk.kem.tidskr 62,120 (1950)
- (10) C.C.CERATO, J.L.LAUER y  
H.C.BEACHELL J.Chem.Phys. 22,1 (1954)
- (11) H.KRIEGSMANN Z.Elektrochem. 61, 1088 (1957)
- (12) D.W.ROBINSON J.Am.Chem.Soc. 80, 5924 (1958)
- (13) E.EBSWORTH Spectrochim.Acta. 13,202 (1958)
- (14) H.KRIEGSMANN y W.FÖRSTER Z.anorg.allg.Chem. 298,212 (1959)
- (15) E.A.V.EBSWORTH, M.ONYSZCHUK y  
N.SHEPPARD J.chem.Soc. 1453, (1958)
- (16) K.HEDBERG J.Am.Chem.Soc. 77, 6491 (1955)
- (17) WANNAGAT y LIEHR Z.anorg.allg.Chem. 299,341 (1959)
- (18) K.ZIEGLER, L.JAKOB y H.WOLLTHAN Ann. 511,69 (1934)
- (19) S.SUJISHI y S.WITZ J.Am.Chem.Soc. 76, 4631 (1954)
- (20) S.SUJISHI y S.WITZ J.Am.Chem.Soc. 79, 2247 (1957)
- (21) H.KRIEGSMANN Z.anorg.allg.Chem. 294,113 (1958)
- (22) R.D.HILL y C.D.MEAKINS J.chem.Soc. 760 (1958)
- (23) INORGANIC SYNTHESSES Vol.V. S-58 Me.Graw-hill Edit.
- (24) INORGANIC SYNTHESSES Vol.V. S-58 Mc.Graw-Hill Edit.
- (25) INORGANIC SYNTHESSES Vol.V. S-59 Mc.Graw-Hill Edit.
- (26) M.PESTEMER Angew.Chem. 63, 118 (1951)
- (27) J.F.HALVERSTADT y W.D.KUMLER J.Am.Chem.Soc. 64, 2988 (1942)

## NOMENCLATURA Y FORMULAS

Clorosilano	$H_3SiCl$
Trimetilclorosilano	$(CH_3)_3SiCl$
N-metil(trimetilsilil)amina	$(CH_3)_3Si-NHCH_3$
N,N-dimetil(trimetilsilil)amina	$(CH_3)_3Si-N(CH_3)_2$
Hexametildisilazano	$[(CH_3)_3Si]_2NH$
Heptametildisilazano	$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$
Trisililamina	$(H_3Si)_3N$
Tris(triclorosilil)amina	$(Cl_3Si)_3N$
Tri(metilsilil)amina	$(CH_3SiH_2)_3N$
Tris(trimetilsilil)amina	$[(CH_3)_3Si]_3N$

## SIMBOLOS MAS EMPLEADOS EN EL PRESENTE TRABAJO

$\epsilon$	constante dieléctrica
$Y$	fracción molar
$v$	volumen específico
$P_M$	polarización molecular
$\infty R_M$	refracción molecular medida con longitud de onda infinita
$R_{M,D}$	refracción molecular medida con luz D de sodio
$P_O$	polarización de orientación
$P_E$	polarización electrónica
$P_A$	polarización atómica
$n_{r,D}$	índice de refracción medido con luz D de sodio
$\mu$	momento dipolar

Gutachten über die Doktor-Arbeit von Herrn José Jiménez Barberá

Herr José Jiménez Barberá aus Sevilla (geb. am 16.IX.1931) arbeitete am Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart vom Januar 1957 bis Juli 1959, zuerst als Stipendiat des Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, später als Humboldt-Stipendiat. In dieser Zeit gelang ihm die erste Darstellung des Tris(trimethylsilyl)amins aus Bis-Trimethylsilylamin. Diese Umsetzung war durch den sehr schwach basischen Charakter der Ausgangssubstanz erschwert. Von der neu dargestellten Verbindung wurde neben den üblichen Daten das Dipolmoment, das Infrarot- und Raman-Spektrum vermessen, um möglichst sichere Aussagen über die Struktur dieser Verbindung zu erhalten. Dies ist vom theoretischen Standpunkt aus sehr interessant, da durch Doppelbindungsanteile der Si-N-Bindung Planarität zu erwarten ist. Zur möglichst sicheren Ausdeutung der Schwingungsspektren wurden zahlreiche Schwingungsspektren von ähnlichen Verbindungen aufgenommen, um durch spektroskopische Überlegungen eine sichere Ausdeutung der Spektren zu erreichen.

Herr Jiménez hat sich auf Grund seiner guten Vorbildung in das neue Arbeitsgebiet rasch eingearbeitet, sodass der eindeutige Erfolg seiner Arbeit vor allem auf seine experimentelle Geschicklichkeit, auf seine guten theoretischen Kenntnisse, sowie auf sein grosses Interesse an der Arbeit zurückzuführen ist. Er hat die Aufgabe vollständig gelöst, soweit es mit Hilfe der vorgeschlagenen Methoden möglich war. Das Molekül erwies sich als nicht vollständig planar gebaut; es besitzt ein endliches, wennauch kleines Dipolmoment, das Alternativverbot gilt nicht vollständig. Andererseits sprechen dieselbe Tatsachen gegen eine reine Tetraederstruktur mit dem freien Elektronenpaar als viertem Liganden. Die Beanspruchung dieses freien Elektronenpaares für die Si-N-Bindung konnte auch noch aus den schwach basischen Eigenschaften gegenüber Bertrifluorid abgeleitet werden.

Herr Jiménez hat sich dieser Aufgabe mit sehr grossem Fleiss gewidmet, sodass nun eine Arbeit vorliegt, die ich jederzeit der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften an der Technischen Hochschule Stuttgart zur Annahme als Dissertation zum Dr.rer.nat. empfehlen würde, wobei ich als Benotung "sehr gut" vorschlagen würde.

Firmado

Geubeau

Es Copia del Original



Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes,  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
Don Francisco Barberá titulada Obtención e investigación  
espectroscópica de la trietilmetilsilil Anilina  
acordó aprobarla y otorgarle la  
calificación de Sobresaliente cum Laude

Sevilla, a 27 de febrero de 1960

El Vocal, Miguel Ángel López El Vocal, [Signature] El Vocal, [Signature]

El Vocal Presidente, Juan Martínez El Vocal Secretario, [Signature]

El Doctorando,  
Francisco Barberá