

## Charakteristische mittlere Schwingungsamplituden für Gallium—Wasserstoff-Bindungen

Von

**Enrique J. Baran**

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 15. Dezember 1975)

### *Characteristic Mean Amplitudes of Vibration for Gallium—Hydrogen Bonds*

Using known spectroscopic data, the characteristic ranges for the mean amplitudes of vibration of Ga—H bonds have been determined. The results are compared with those of related species.

Vor kurzem haben wir mittlere Schwingungsamplituden für einige Hydride der dritten Hauptgruppe des Periodensystems berechnet<sup>1, 2</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir jetzt entsprechende Berechnungen für einige Verbindungen mit Gallium—Wasserstoff-Bindungen durchgeführt. Über mittlere Schwingungsamplituden von solchen Systemen ist praktisch noch nichts bekannt (vgl. z. B. <sup>3</sup>), und da in diesem Falle, durch die Anwesenheit des leichten H-Atoms, recht charakteristische Amplitudenwerte zu erwarten sind, erschien es besonders interessant, diesen charakteristischen Bereich abzugrenzen.

Als erstes, und an Hand der für  $(\text{CH}_3)_3\text{N—GaH}_3$  bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{N—GaD}_3$  bekannten spektroskopischen Daten<sup>4, 5</sup>, wurden die mittleren Schwingungsamplituden der  $\text{GaH}_3$ - bzw.  $\text{GaD}_3$ -Gruppierung berechnet. Dazu haben wir die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“<sup>6–8</sup>, zusammen mit den auf Tab. 1 angegebenen Schwingungsfrequenzen benutzt. Die Ergebnisse (Temperaturbereich zwischen 0 und 700 K) sind Tab. 2 zu entnehmen. Die erhaltenen Werte liegen, erwartungsgemäß, etwas höher als diejenigen, die man z. B. für  $X\text{GeH}_3$ -Verbindungen erhält. Bei 298 K und mit  $X = \text{F, Cl, Br, J}$  liegt der sehr charakteristische Ge—H-Amplitudenwert stets bei etwa 0,089 Å (vgl. z. B. <sup>7</sup>).

Weiterhin haben wir mit der gleichen Rechenmethode auch für das tetraedrische  $\text{GaH}_4^-$ -Anion eine entsprechende Berechnung unternommen (vgl. hierzu auch <sup>9</sup>), wozu folgende Grundschwingungen (in

Tabelle 1. *Benutzte Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) zur Berechnung der  $\text{GaH}_3$ - bzw.  $\text{GaD}_3$ -Gruppen (vgl. <sup>4, 5</sup>)*

Schwingung	$(\text{CH}_3)_3\text{NGaH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{NGaD}_3$
$\nu_1(\text{A}) \nu_s(\text{GaH})$	1852	1325
$\nu_2(\text{A}) \delta_s(\text{GaH}_3)$	715	510
$\nu_4(\text{E}) \nu_{as}(\text{GaH})$	1832	1356
$\nu_5(\text{E}) \delta_{as}(\text{GaH}_3)$	758	542

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in  $\text{Å}$ ) für die  $\text{GaH}_3$ - bzw.  $\text{GaD}_3$ -Gruppierung*

Temperatur, K	$\text{GaH}_3$		$\text{GaD}_3$	
	$u_{\text{Ga-H}}$	$u_{\text{H...H}}$	$u_{\text{Ga-D}}$	$u_{\text{D...D}}$
0	0,0960	0,165	0,0801	0,138
100	0,0960	0,165	0,0801	0,138
200	0,0960	0,165	0,0802	0,140
298,16	0,0960	0,167	0,0803	0,145
300	0,0960	0,167	0,0803	0,145
400	0,0961	0,172	0,0808	0,152
500	0,0964	0,177	0,0819	0,160
600	0,0971	0,183	0,0834	0,168
700	0,0982	0,190	0,0854	0,177

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden (in  $\text{Å}$ ) für  $\text{GaH}_4^-$* 

Temperatur, K	$u_{\text{Ga-H}}$	$u_{\text{H...H}}$
0	0,0982	0,164
100	0,0982	0,164
200	0,0982	0,164
298,16	0,0982	0,166
300	0,0982	0,166
400	0,0984	0,170
500	0,0988	0,175
600	0,0997	0,181
700	0,1010	0,187

$\text{cm}^{-1}$ ) angenommen wurden:  $\nu_1(\text{A}_1) = 1799$ ,  $\nu_2(\text{E}) = 830$ ,  $\nu_3(\text{F}_2) = 1720$  und  $\nu_4(\text{F}_2) = 740$  (vgl. <sup>10</sup>). Die Ergebnisse, bei verschiedenen Temperaturen, sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Werte liegen, wie erwartet <sup>7, 11</sup>, etwas höher als beim isoelektronischen  $\text{GeH}_4$  (0,0895  $\text{Å}$  bei 298 K) <sup>7</sup>.

Schließlich haben wir auch noch für einige Verbindungen komplizierterer Natur eine Abschätzung der mittleren Ga—H-Schwingungsamplituden durchgeführt. Das wahrscheinlich polymere GaH<sub>3</sub>, welches durch Reaktion zwischen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NGaH<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub> entsteht, zeigt eine Ga—H-Schwingung bei ca. 1980 cm<sup>-1</sup> (vgl. <sup>12</sup>). In dem von *Schmidbauer* et al.<sup>13</sup> dargestellten (GaHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, dessen Dimerisierung sicherlich über Cl-Brücken erfolgt, zeigen die endständigen Ga—H-Bindungen eine Schwingungsfrequenz von 2018 cm<sup>-1</sup>. An Hand dieser einzelnen Fre-

Tabelle 4. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) der endständigen Ga—H-Bindungen zwei polymerer Galliumverbindungen*

Temperatur, K	(GaHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(GaH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
0	0,092	0,092
100	0,092	0,092
200	0,092	0,092
298,16	0,092	0,092
300	0,092	0,092
400	0,092	0,093
500	0,092	0,093
600	0,092	0,093
700	0,093	0,094
800	0,094	0,095
900	0,095	0,096
1000	0,097	0,098

quenzwerte haben wir für beide Substanzen mittlere Schwingungsamplituden nach der Methode von *Kimura* und *Kimura*<sup>14, 15</sup> abgeschätzt. Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tab. 4 zu entnehmen.

Alle diese Berechnungen zeigen also, daß die mittleren Schwingungsamplituden für Gallium—Wasserstoff-Bindungen sehr charakteristisch sind und dementsprechend auch nur eine ganz geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Für einfache Verbindungen sollte man die Ga—H-Amplitudenwerte stets im Bereich zwischen 0,095 und 0,099 Å erwarten (entsprechende Ga—D-Werte bei ca. 0,080 Å). Bei Verbindungen polymerer Natur verschiebt sich der charakteristische Bereich nach niedrigeren Werten und liegt bei etwa 0,090—0,093 Å. Im Vergleich zu entsprechenden Ge—H-Verbindungen liegen die Amplitudenwerte der Galliumverbindungen etwas höher. Auch die bei unseren Berechnungen gefundenen Werte für die nicht gebundenen H...H-Paare sind wahrscheinlich als ziemlich charakteristisch zu betrachten.

Ein Vergleich der Amplitudenwerte vom  $\text{GaH}_4^-$  mit den Zahlen, die wir früher für die entsprechenden Bor- und Aluminium-Anionen berechnet haben<sup>1, 2</sup>, zeigt deutlich, daß sich auch bei den Amplituden der ungewöhnliche beobachtete Gang der Bindungsstärken (vgl. <sup>10</sup>) widerspiegelt, indem diese Werte in der Reihe  $\text{BH}_4^- < \text{GaH}_4^- < \text{AlH}_4^-$  zunehmen.

Alle Berechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **106**, 1091 (1975).
- <sup>2</sup> E. J. Baran, *Z. physik. Chem.* [Leipzig], im Druck.
- <sup>3</sup> S. J. Cyvin (Hrsg.), *Molecular Structures and Vibrations*. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>4</sup> D. F. Shriver, R. L. Amster und R. C. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1321 (1961).
- <sup>5</sup> N. N. Greenwood, A. Storr und M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **2**, 1036 (1963).
- <sup>6</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>7</sup> A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations* (S. J. Cyvin, Hrsg.). Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>8</sup> E. J. Baran, *An. asoc. quim. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>9</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **106**, 121 (1975).
- <sup>10</sup> A. F. Shirk und D. F. Shriver, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 5904 (1973).
- <sup>11</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 1148 (1974).
- <sup>12</sup> N. N. Greenwood und M. G. H. Wallbridge, *J. chem. Soc.* **1963**, 3912.
- <sup>13</sup> H. Schmidbaur, W. Findeiss und E. Gast, *Angew. Chem.* **77**, 170 (1965).
- <sup>14</sup> K. Kimura und M. Kimura, *J. chem. Physics* **25**, 362 (1956).
- <sup>15</sup> E. J. Baran, *Z. physik. Chem.* [Leipzig], **255**, 1022 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran  
Facultad de Ciencias Exactas  
Calle 47 esq. 115  
ARG-1900 La Plata  
Argentinien