

# Lumineszenzphänomene und Festkörperstrukturen von Trimethyl- und Triethylgallium\*\*

Norbert W. Mitzel,\* Christian Lustig,  
Raphael J. F. Berger und Nino Runeberg

Professor Rainer Mattes zum 65. Geburtstag gewidmet

Trialkylgallium-Verbindungen werden häufig in CVD-Prozessen zur Erzeugung dünner Schichten von Gallium-Halbleitern wie GaAs und GaN eingesetzt.<sup>[1]</sup> Obwohl Triethylgallium ( $\text{GaEt}_3$ ) schon 1932 erstmals hergestellt wurde,<sup>[2]</sup> fanden sich bisher keine Berichte über das bemerkenswerte Lumineszenzverhalten und die Zersetzung dieser Verbindung, die beim Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu beobachten sind. Wir berichten hier über diese Phänomene und stellen sie in Zusammenhang mit den Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse.

Wir beobachteten die beeindruckenden Lumineszenzphänomene und die Zersetzung von  $\text{GaEt}_3$ , als wir eine 100-mL-Probe (electronic grade purity) entgasen wollten, um einen kleinen Teil davon im Vakuum für ein Kristallzuchtexperiment zu transferieren. Während des Abkühlens in flüssigem Stickstoff waren zahlreiche kleine Blitze zu sehen, aber nach dem Entfernen des Kühlmittels traten noch viel intensivere Leuchterscheinungen auf (Abbildung 1 b). Die Lichtemission beginnt ca. 1 min, nachdem die Probe aus der Kühlung herausgenommen ist, also in einem Temperaturbereich zwischen  $-180$  und  $-150^\circ\text{C}$ , und sie erlischt bei einer Proben-temperatur von ca.  $-100^\circ\text{C}$ . Neben der Lichtemission nimmt man ein Geräusch wahr, das an das Brechen von Eis erinnert und den physikalischen Hintergrund des Leuchtens andeutet: Tribolumineszenz,<sup>[3]</sup> erzeugt durch das Brechen von  $\text{GaEt}_3$ -Kristallen.

Tribolumineszenz entsteht in bestimmten Kristallen, wenn das Einwirken mechanischer Kräfte zu deren Brechen führt (in unserem Fall hervorgerufen durch die thermische Kontraktion und Expansion der polykristallinen Probe). Es wird berichtet, dass die Lichtemission durch eine Ladungstrennung zwischen den neu gebildeten Bruchflächen und die anschlie-

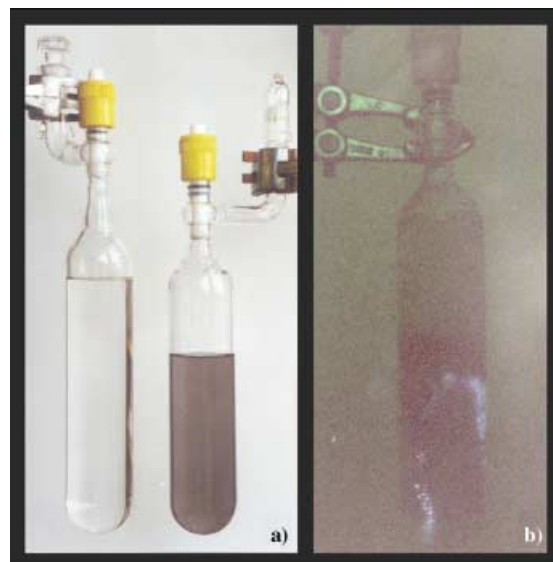


Abbildung 1. a) Zwei Proben von  $\text{GaEt}_3$ : Links eine reine, rechts eine nach 15 Gefrier/Tau-Zyklen unter Argon. b) Tribolumineszenz-Blitze, wie sie beim Erwärmen einer  $\text{GaEt}_3$ -Probe auftreten, die zuvor in flüssigem Stickstoff eingefroren worden war.

ßende Entladung der angesammelten Ladungen hervorgerufen wird, wobei zwischen den Bruchflächen befindliches Gas angeregt wird.<sup>[3]</sup> Zur Überprüfung haben wir  $\text{GaEt}_3$ -Proben unter verschiedenen Inertgasen (He, Ne, Ar, Xe) untersucht und dabei Linien der Emissionsspektren dieser Edelgase beobachtet (Abbildung 2). Nur im Falle von Xenon

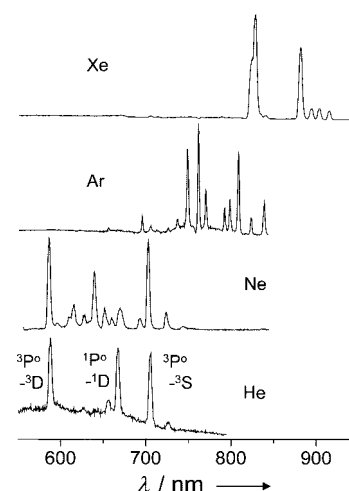


Abbildung 2. Lumineszenzspektren von  $\text{GaEt}_3$  unter verschiedenen Edelgasen, aufgenommen etwa 1 min, nachdem eine 100-mL-Probe aus der Kühlung herausgenommen wurde. Beim untersten Spektrum (He) ist eine teilweise Zuordnung der Linien angegeben.

traten andere Linien auf, für die wir noch keine Erklärung haben. Somit sind unsere Befunde konsistent mit anderen Berichten über die Abhängigkeit von Tribolumineszenz-Emissionen vom Umgebungsgas der Proben.<sup>[3]</sup>

Die mit den Leuchterscheinungen einhergehende teilweise Zersetzung ist leicht an der Dunkelfärbung der Proben zu erkennen (Abbildung 1 a), die nach jedem Abkühl-Auftau-Vorgang intensiver wird. Am stärksten ist die Zersetzung mit

[\*] Priv.-Doz. Dr. N. W. Mitzel,<sup>[+]</sup> Dipl.-Chem. C. Lustig,  
Dipl.-Chem. R. J. F. Berger  
Anorganisch-chemisches Institut  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-mail: mitzel@uni-muenster.de

Dr. N. Runeberg  
University of Helsinki  
P.O. Box 55 (A.I. Virtasen aukio 1), 00014 (Finnland)

[+] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-83-36007

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert. Professor H. Schmidbaur (Garching) danken wir für großzügige Unterstützung, Dr. D. Kovalev und seinen Mitarbeitern (Physik Department, Technische Universität München) für die Hilfe bei der Aufnahme der Lumineszenzspektren.

Neon als Inertgas. Nach ein paar Tagen ruhigen Stehens setzt sich ein feiner, schwarzer Niederschlag von elementarem Gallium am Boden der Gefäße ab. Das heißt, dass das physikalische Phänomen Lumineszenz mit einer chemischen Veränderung der Probe verknüpft ist, die wir näher untersucht haben. Nach ca. 100-maliger Wiederholung des Abkühl-Auftau-Zyklus mit einer kleinen Probe in einem NMR-Rohr konnten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch kleine Mengen an Ethan und noch geringere an Ethen detektiert werden. Diese Gase konnten auch angereichert und isoliert werden, indem eine größere Probe (100 mL) 30 Mal eingefroren und aufgetaut wurde und die flüchtigen Komponenten durch ein Kühlfallensystem gepumpt wurden, wobei kleine Mengen an Ethan und Ethen eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Falle passierten und mittels Gasphasen-IR- und -NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Daneben waren außer dem Ga-Niederschlag keine weiteren Produkte nachweisbar, insbesondere kein Wasserstoff und kein Butan (als Kupplungsprodukt zweier Ethylsubstituenten von  $\text{GaEt}_3$ ). Man kennt das Entstehen von Ethan und elementarem Aluminium von der photochemischen Zersetzung des homologen  $\text{AlEt}_3$ ,<sup>[4]</sup> weshalb man für  $\text{GaEt}_3$  ähnliche Prozesse erwarten durfte. Ebenso kann eine Parallele zu von Tribolumineszenzeffekten photochemisch ausgelösten chemischen Reaktionen wie Detonationen gefunden werden, über die schon früher berichtet wurde.<sup>[5]</sup>

Wir haben diese Hypothese untermauern können, indem wir  $\text{GaEt}_3$  in einem Glasrohr direkt einer Neon-Entladung ausgesetzt haben, um den Einfluss von Entladung und Lichtemission zu simulieren. Dazu wurde eine Probe von flüssigem  $\text{GaEt}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  oder von festem  $\text{GaEt}_3$  bei  $-110^\circ\text{C}$  in eine Neonatmosphäre (ca. 5 mbar) gebracht, die etwa 5 cm oberhalb der Probe mit einem schwachen Hochfrequenzfeld angeregt wurde, sodass das typische rote Neonlicht zu sehen war. Nach einigen Stunden unter diesen Bedingungen hatten sich nachweisbare Mengen an Ethan und Spuren von Ethen sowie ein schwarzer Niederschlag gebildet.

Die übrigen von uns untersuchten Alkylgallium-Verbindungen (Tri-*n*-butylgallium, Tri-*tert*-butylgallium und Trimethylgallium) sind nicht tribolumineszent. Der Grund für das abweichende Verhalten von  $\text{GaEt}_3$  liegt darin, dass es die einzige dieser Verbindungen ist, die in einer azentrischen, polaren Raumgruppe kristallisiert, was oft als Voraussetzung für das Auftreten von Tribolumineszenz beschrieben wurde.<sup>[6]</sup> Die Kristalle der meisten tribolumineszenten Verbindungen gehören zu azentrischen Raumgruppen, obwohl Ausnahmen bekannt sind (deren korrekte Zuordnung aber bezweifelt wird).<sup>[3]</sup> Im Gegensatz zu  $\text{GaEt}_3$  kristallisiert  $\text{GaMe}_3$  zentrosymmetrisch, und die beiden Butylgallium-Verbindungen erstarren glasartig.

Die Energiequelle für die beobachtete Tribolumineszenz ist mechanische Energie, jedoch ohne dass diese von außen zugeführt würde. Für ein besseres Verständnis des Aufbaus der mechanischen Spannungen haben wir die thermische Kontraktion beim Abkühlen der Verbindung  $\text{GaEt}_3$  näher untersucht.  $\text{GaEt}_3$  und  $\text{GaMe}_3$  werden beim Abkühlen und beim

Phasenübergang flüssig-fest enorm kontrahiert. Unseren kristallographischen Untersuchungen zufolge (siehe unten) ist die Dichte der Feststoffe bei  $-130^\circ\text{C}$  24.5 bzw. 26.2 % größer als die der flüssigen Phase ( $\text{GaEt}_3$ :  $\rho(30^\circ\text{C}) = 1.058\text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{GaMe}_3$ :  $\rho(25^\circ\text{C}) = 1.151\text{ g cm}^{-3}$ ).<sup>[7]</sup> Für  $\text{GaEt}_3$  haben wir während des Abkühlens von  $+30$  auf  $-82^\circ\text{C}$  einen Dichtezuwachs von 12 %, eine plötzliche Dichtezunahme um 10 % bei der Kristallisation (Phasenübergang) und nur eine verhältnismäßig kleine Dichtezunahme von 2 % bei weiterer Abkühlung auf  $-145^\circ\text{C}$  gemessen. Die Festkörperdichten wurden kristallographisch durch Bestimmung des Zellvolumens bei fünf Temperaturen zwischen  $-85^\circ\text{C}$  (d.h. nahe dem Schmelzpunkt von  $-82^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1.307\text{ g cm}^{-3}$ ) und  $-145^\circ\text{C}$  ( $\rho = 1.331\text{ g cm}^{-3}$ ) ermittelt. Es ist also wahrscheinlich das starke Schrumpfen während der Kristallisation, das die mechanischen Spannungen aufbaut, die später zum Brechen der Kristalle und damit zur Tribolumineszenz führen. Der Grund für die hohe Dichte der Feststoffe  $\text{GaEt}_3$  and  $\text{GaMe}_3$  ist in ihren Kristallstrukturen zu suchen, die wir im Folgenden beschreiben.

Die Kristallstruktur von  $\text{GaEt}_3$  (Abbildung 3) ist relativ komplex,<sup>[8]</sup> weil sie aus Schichten von wellenförmigen Netzen besteht, die aus vier kristallographisch unabhängigen  $\text{GaEt}_3$ -Molekülen aufgebaut sind. Die Ga-Atome sind von den H-Atomen benachbarter Moleküle 2.50–3.16 Å entfernt. Die entsprechenden  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Abstände, welche die relevanten intermolekularen Kontakte beschreiben, liegen zwischen 3.087 und 3.593 Å. Jedes Ga-Atom außer Ga1 (nur ein zusätzlicher Kontakt) verfügt über zwei solche schwachen intermolekularen  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Kontakte. Man beachte, dass beide Möglichkeiten von Kontakten, zu C-Atomen von Methyl- wie von Methylengruppen, vorkommen. Alle  $\text{GaEt}_3$ -Moleküle liegen in planaren Konformationen vor, d.h., bei den  $\text{CCGaC}$ -Einheiten treten keine *gauche*-Konformationen auf. Drei der vier unabhängigen Moleküle haben propellerartige Konformationen, während das  $\text{GaEt}_3$ -Molekül um Ga3 von der annähernden  $\text{C}_3$ -Symmetrie abweicht und zwei aufeinan-

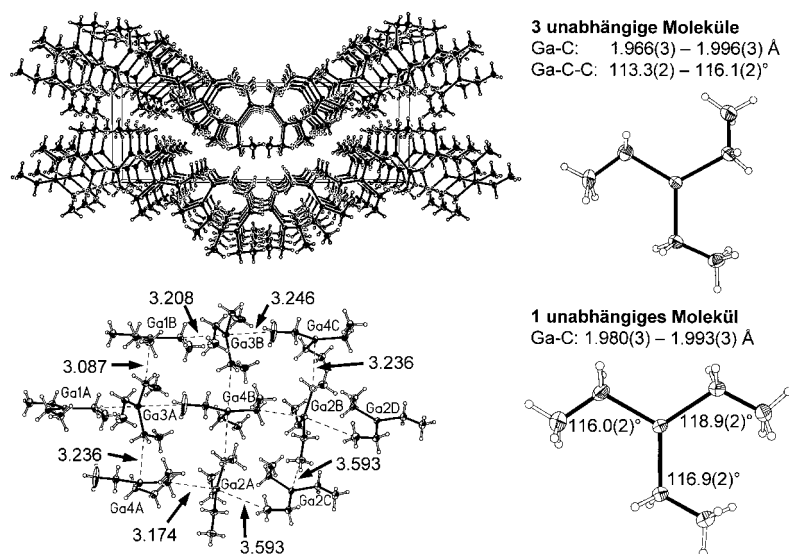


Abbildung 3. Kristallstruktur von  $\text{GaEt}_3$ . Links oben: Schichten von  $\text{GaEt}_3$  in wellenförmigen Netzen; links unten: Ausschnitt aus diesen Netzen, der die Konnektivität aufzeigt; rechts: die vier unabhängigen Moleküle und ihre Strukturen.

der zuweisende Ethylgruppen besitzt. Die großen Ga-C-C-Winkel [zwischen  $113.3(2)$  und  $118.9(2)^\circ$ ] erinnern an die B-C-C-Winkel in kristallinem  $\text{BEt}_3$  ( $118.7\text{--}119.3^\circ$ ), die mit der Hyperkonjugation der Bor-p-Orbitale in C-H-Orbitale erklärt wurden.<sup>[9]</sup>

Mit der Bestimmung der  $\text{GaMe}_3$ -Struktur und Ab-initio-Rechnungen an dimerem  $\text{GaMe}_3$  verfolgten wir anschließend das Ziel, ein vertieftes Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alkylgallium-Molekülen zu erlangen, und somit letztlich der Kräfte, die verantwortlich für die thermische Kontraktion und damit die Tribolumineszenzeffekte in  $\text{GaEt}_3$  sind. Die Kristallstruktur von  $\text{GaMe}_3$  war ebenso wie die von  $\text{BMe}_3$  bisher nicht bestimmt worden, doch die Strukturen der anderen Trimethylverbindungen der Elemente der Gruppe 13 sind bekannt. Zufällig wurde die Bestimmung der  $\text{GaMe}_3$ -Struktur auch gleichzeitig und unabhängig von zwei anderen Gruppen durchgeführt, wobei interessanterweise zwei verschiedene Strukturen ermittelt wurden: eine monokline ( $\rho(-143^\circ\text{C}) = 1.444\text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $C2/c$ , mit zwei unabhängigen Molekülen) von Boese und Parsons und deren Mitarbeitern<sup>[10]</sup> und eine tetragonale in unseren Experimenten ( $\rho(-140^\circ\text{C}) = 1.453\text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P4_2/n$ , Abbildung 4).<sup>[8]</sup> Boese und Mitarbeiter bestimmten außerdem die Struktur von  $\text{BMe}_3$ .<sup>[10]</sup> Aus diesen neuen Daten folgt nun, dass sich die Trimethylverbindungen der Elemente der Gruppe 13 stark unterscheiden:  $\text{BMe}_3$  ist monomer,<sup>[10]</sup>  $\text{AlMe}_3$  kristallisiert als Dimer mit zwei verbrückenden Methylgruppen, kurzen Al-C-Abständen und vierfach koordinierten Al-Atomen,<sup>[11, 12]</sup> während  $\text{InMe}_3$ <sup>[13]</sup> und  $\text{TlMe}_3$ <sup>[14]</sup> über relativ lange M-C-Abstände Tetramere bilden, wobei die erste Koordinationsumgebung der Metallatome trigonal-planar ist und senkrecht dazu die intermolekularen Kontakte aufgebaut werden.

Die von uns ermittelte tetragonale  $\text{GaMe}_3$ -Struktur ist den Strukturen von  $\text{InMe}_3$  und  $\text{TlMe}_3$  (ebenfalls tetragonal und tetramer) eng verwandt. Die Ga-Atome in  $\text{GaMe}_3$  sind planar umgeben (Winkelsumme an Ga  $359.9^\circ$ ) und schwach an die Methylgruppe eines Nachbarmoleküls koordiniert, wobei die  $\text{Ga}\cdots\text{H}$ -Abstände zwischen  $2.95$  und  $2.96\text{ \AA}$  liegen und der  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Kontakt bei  $3.134\text{ \AA}$ . Dies ist überraschenderweise ein größerer Abstand als in  $\text{InMe}_3$  ( $\text{In}\cdots\text{C } 3.083(12)\text{ \AA}$ <sup>[13]</sup>), aber ein kleinerer als in  $\text{TlMe}_3$  ( $\text{Tl}\cdots\text{C } 3.16\text{ \AA}$ <sup>[14]</sup>). Die Abstände zu den Methylgruppen anderer Tetramere sind erheblich größer als die innerhalb der Tetramere [ $\text{In}\cdots\text{C}$

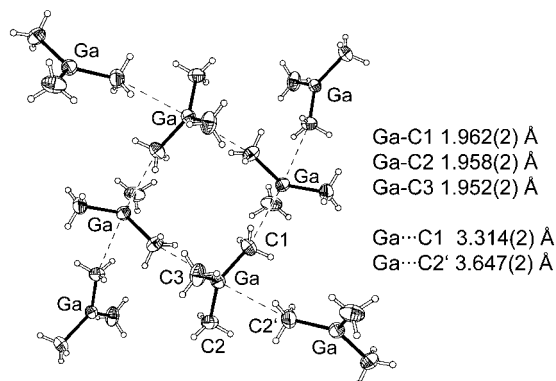


Abbildung 4. Ein Tetramer von  $\text{GaMe}_3$  und seine Konnektivität in den Schichten seines tetragonalen Kristalls.

$3.558(15)$  und  $\text{Tl}\cdots\text{C } 3.31\text{ \AA}$ ] und am größten in  $\text{GaMe}_3$  [ $3.647(3)\text{ \AA}$ ]. Diese schwächeren Kontakte bewirken die Aggregation der Tetramere zu unendlichen, zweidimensionalen Netzen.

Obwohl sie weniger symmetrisch ist, kann die monokline Struktur von  $\text{GaMe}_3$ <sup>[10]</sup> ebenso als aus Tetrameren aufgebaut ( $\text{Ga}\cdots\text{C } 3.069$  und  $3.210\text{ \AA}$ ) beschrieben werden. Diese sind wiederum Teil eines ausgedehnten zweidimensionalen Netzwerks, das durch schwächere  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Kontakte zustande kommt ( $3.234$  und  $3.523\text{ \AA}$ ). Diese jedoch sehr ähnlichen Abstände machen eine klare Unterscheidung zwischen kürzeren und längeren  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Abständen unmöglich. In der tetragonalen  $\text{GaMe}_3$ -Struktur dagegen ist die Abfolge der Ga-C-Bindungslängen konsistent mit der Länge der Sekundärbindungen zu den benachbarten Methylgruppen. Diese sind: Ga-C3  $1.952(3)$  (kein  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Kontakt), Ga-C2  $1.958(2)$  [schwacher  $\text{Ga}\cdots\text{C2'}$ -Kontakt mit  $3.647(2)\text{ \AA}$ ] und Ga-C1  $1.962(2)\text{ \AA}$  [enger  $\text{Ga}\cdots\text{C1'}$ -Kontakt mit  $3.314(2)\text{ \AA}$ ]. Diese Bindungslängen sind nur wenig kürzer als die in gasförmigem  $\text{GaMe}_3$  [ $1.967(2)\text{ \AA}$ ],<sup>[12]</sup> was zeigt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen auf die Monomere nicht stark verformend wirken.

Da es bisher keine detaillierten Untersuchungen über die Ursache dieser schwachen Wechselwirkungen gab, haben wir quantenchemische Rechnungen vorgenommen, wobei wir die Wechselwirkungen im  $\text{GaMe}_3$ -Tetramer aus Gründen des Rechenaufwandes mit nur einer Wechselwirkung in einem  $\text{GaMe}_3$ -Dimer modellierten, also mit der Wechselwirkung zwischen einem Ga-Zentrum und der Methylgruppe eines zweiten  $\text{GaMe}_3$ -Moleküls. Die Struktur des  $\text{GaMe}_3$ -Dimers haben wir auf dem lokalen MP2/TZVP-Niveau optimiert und die Energiebeiträge zu dieser Wechselwirkung analysiert.<sup>[15]</sup> Die optimierte Struktur ist in Abbildung 5 gezeigt und weicht

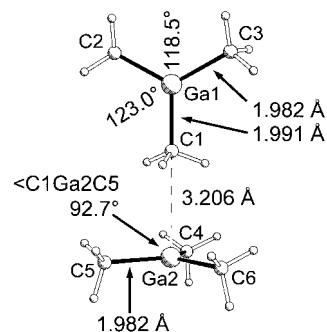


Abbildung 5. Berechnete Struktur eines  $\text{GaMe}_3$ -Dimers (LMP2/TZVP).

abgesehen von einer geringen Verdrehung nur wenig von der Teilstruktur des  $\text{GaMe}_3$ -Tetramers im Kristall ab. Der berechnete  $\text{Ga}\cdots\text{C}$ -Abstand beträgt  $3.206\text{ \AA}$ ; der experimentelle Wert für das Tetramer ist  $3.314(1)\text{ \AA}$ . Die Berechnungen reproduzieren auch die leichte Verlängerung der Ga-C-Bindung zu derjenigen Methylgruppe, die an der Dimer/Tetramer-Bildung beteiligt ist. Außerdem geben sie die gestaffelte Anordnung der H-Atome dieser Methylgruppe relativ zum  $\text{GaC}_3$ -Gerüst des benachbarten  $\text{GaMe}_3$ -Moleküls wieder. Der berechnete Energiegewinn aus dieser Wechselwirkung beträgt  $11.4\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Diese auf dem LMP2-Level erhaltene Wechselwirkungsenergie kann in folgende Beiträge zerlegt werden: den SCF-Beitrag, der den Großteil der kovalenten, ionischen oder allgemein elektrostatischen Wechselwirkung enthält (berechnet  $3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), und den Korrelationsbeitrag, der nach Lit. [15a] wiederum in mehrere Klassen zerfällt: in attraktive Beiträge zur Dispersion ( $7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ionische Anregungen ( $4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und Austausch-Dispersion ( $0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Zusätzlich wird eine repulsive Wechselwirkung von  $-3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ausgemacht, die einer verminderten Intramonomer-Korrelation bei einer Annäherung der Monomere entspricht. Da der SCF-Beitrag mit einem Modell reproduziert werden kann, das ausschließlich klassische elektrostatische Wechselwirkungen zwischen  $\text{GaMe}_3$ -Monomeren berücksichtigt und induktive wie dispersive Effekte vernachlässigt,<sup>[16]</sup> lässt sich schließen, dass die Wechselwirkung keinen kovalenten Charakter hat, sondern sich aus Dispersion, ionischer Korrelation und klassischer Elektrostatik zusammensetzt.

Die Topologie der Elektronendichte im Bereich dieser  $\text{Ga} \cdots \text{C}$ -Wechselwirkung zeigt einen bindungskritischen Punkt auf der Verbindungslinie zwischen dem Ga-Atom und dem C-Atom der benachbarten Methylgruppe. Das bedeutet, dass keine agostische Wechselwirkung vorliegt, weil dann bindungskritische Punkte zwischen Ga- und H-Atomen zu finden sein sollten.<sup>[17]</sup> Außerdem sind die Ga-C-H-Winkel der wechselwirkenden Methylgruppe nur unwesentlich gegenüber den anderen Ga-C-H-Winkeln im Dimer aufgeweitet.

Wir konnten eine Beziehung zwischen schwachen intermolekularen Kräften mit der daraus resultierenden großen thermischen Dichteabhängigkeit und dem mechanischen Verhalten identifizieren, die letztlich zur Tribolumineszenz von  $\text{GaEt}_3$  führt, weil dieses in einer polaren, azentrischen Raumgruppe kristallisiert und sich somit trotz der ähnlichen Kristallstruktur und mechanischen Eigenschaften vom nichttribolumineszenten  $\text{GaMe}_3$  unterscheidet. Viele Einzelheiten bleiben jedoch noch zu klären, unter anderem Details der chemischen Zersetzung von  $\text{GaEt}_3$  und die Wechselwirkung von  $\text{GaEt}_3$  mit Xenon.

Eingegangen am 23. Juli 2001,  
ergänzte Fassung am 22. April 2002 [Z17564]

- [1] a) R. Dötzer, G. Raab, E. Todt, G. Urban, *Chem. Ing. Tech.* **1964**, *36*, 616–637; b) R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2809–2814; c) K. M. Coward, A. C. Jones, A. Steiner, J. F. Bickley, M. E. Pemble, N. M. Boag, S. A. Rushworth, L. M. Smith, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1875–1880.
- [2] L. M. Dennis, W. Patnode, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 182–189.
- [3] L. M. Sweeting, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 854–870.
- [4] W. H. Glaze, T. L. Brewer, A. C. Ranade, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C6–C8.
- [5] J. E. Field, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 489–496.
- [6] F. A. Cotton, L. M. Daniels, P. Huang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3576–3578.
- [7] „Organogallium Compounds“: *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1995**.
- [8] Kristallstrukturdaten für  $\text{GaMe}_3$  und  $\text{GaEt}_3$ : Zylindrische Einkristalle von  $\text{GaMe}_3$  und  $\text{GaEt}_3$  mit 0.3 mm Durchmesser wurden im Kühlstrom eines Nonius-DIP-2020-Diffraktometers durch langsames Ab-

kühlen der Schmelze in einer dünnwandigen Glaskapillare erzeugt, nachdem ein Fest-flüssig-Gleichgewicht eingestellt und alles bis auf einen sehr kleinen Kristallkeim geschmolzen war, der mit einem Mikroskop ausgesucht wurde. Intensitätskorrekturen wurden mit dem Programm SCALEPACK<sup>[18]</sup> vorgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert.<sup>[19]</sup> C- und Ga-Atome wurden mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert, H-Atome isotrop (für alle  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\text{GaMe}_3$  wurde lokale  $C_3$ -Symmetrie vorgegeben, in  $\text{GaEt}_3$  musste nur eine  $\text{CCH}_3$ -Gruppe mit tetraedrischen Winkeln fixiert werden).  $\text{GaMe}_3$ : tetragonal,  $P4_2/n$ ,  $a = 12.9532(3)$ ,  $c = 6.2588(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.8522(5)^\circ$ ,  $V = 1050.13(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.453 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 63^\circ$ ,  $T = 133(2) \text{ K}$ ,  $\mu = 5.059 \text{ mm}^{-1}$ , 28820 gemessene und 1684 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.041$ ).  $F(000) = 464$ , 110 Parameter,  $R_1 = 0.0336$  für 1526 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $wR_2 = 0.0882$  für alle 1684 Daten. Max./min. Restelektronendichte  $-0.62/0.70 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $\text{GaEt}_3$ : monoklin,  $Pc$ ,  $a = 8.4514(1)$ ,  $b = 25.1534(3)$ ,  $c = 7.4473(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1582.98(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.317 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $T = 133(2) \text{ K}$ ,  $\mu = 3.375 \text{ mm}^{-1}$ , 62175 gemessene und 6946 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0218$ ).  $F(000) = 656$ , 485 Parameter,  $R_1 = 0.0249$  für 6806 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $wR_2 = 0.0602$  für alle 6946 Daten. Max./min. Restelektronendichte  $-0.36/0.28 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Struktur von  $\text{GaEt}_3$  wurde unter der Annahme eines racemischen Zwillings mit einem Beitrag der vorherrschenden Komponente von 53.3(10)% verfeinert. CCDC-163477 ( $\text{GaMe}_3$ ) und CCDC-163478 ( $\text{GaEt}_3$ ) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

- [9] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.
- [10] R. Boese, D. Bläser, M. Prager, S. Parsons, C. M. Morrison, persönliche Mitteilungen, **2001**.
- [11] a) E. L. Amma, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4141–4145; b) A. J. Blake, S. Cradock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2393–2396.
- [12] G. S. McGrady, J. F. C. Turner, R. M. Ibberson, M. Prager, *Organometallics* **2000**, *19*, 4398–4401.
- [13] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 28–30.
- [14] B. Beagley, D. G. Schmidling, I. A. Steer, *J. Mol. Struct.* **1974**, *21*, 437–444.
- [15] a) MOLPRO ist ein Programmpaket, das von H.-J. Werner und P. J. Knowles geschrieben wurde. Weitere Beiträge stammen von R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone und T. Thorsteinsson; b) N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7210–7215.
- [16] a) ORIENT Version 3.2 von A. J. Stone mit Beiträgen von A. Dullweber, M. P. Hodges, P. L. A. Popelier, D. J. Wales; b) A. J. Stone, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 233–239.
- [17] P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101–111.
- [18] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- [19] SHELXTL 5.01, Siemens Analytical X-Ray Instrumentation Inc. Madison, WI, **1995**.