

## NOTIZEN

### Synthese und Kristallstruktur des Diethylaminogallan-Dimers, $[\text{H}_2\text{GaN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$

Synthesis and Crystal Structure of the Diethylaminogallane Dimer,  $[\text{H}_2\text{GaN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$

Jörg Lorberth\*, Reiner Dorn, Werner Massa und Sigrid Wocadlo

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-W-3550 Marburg/Lahn

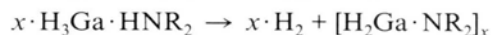
Herrn Prof. Dr. G. Aurich, Marburg, zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 224–226 (1993); eingegangen am 5. Oktober 1992

Diethylamine-gallane, Diethylamido-gallane, Synthesis, Crystal Structure

The title compound was prepared by reacting gallane etherate  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{OEt}_2$  at  $-40^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  with diethylamine upon warming to room temperature for several hours. It forms white crystals from ether solution which were identified by X-ray structure determination. Space group  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ; 930 observed unique reflections,  $R/wR = 0.0482/0.0450$ . Lattice dimensions at 193 K:  $a = 1292.9(3)$ ,  $b = 721.1(2)$ ,  $c = 1443.1(2)$  pm;  $\beta = 92.81(2)^\circ$ . The structure reveals a centrosymmetric dimeric molecule with a planar square ( $\text{GaN}$ )<sub>2</sub> fourmembered ring; average distance Ga–N = 201.7 pm, Ga···Ga 284.5(2) pm.

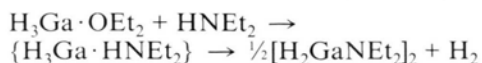
Gallan-Amin-Addukte der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  wurden von uns kürzlich als alternative Galliumquellen für den Einsatz in der MOCVD zur Abscheidung von GaAs- und (AlGa)As-Schichten beschrieben [1, 2]; mit sekundären Aminen, z. B.  $\text{HNMe}_2$  und  $\text{HNet}_2$ , erhält man thermolabile Addukte, die bei Raumtemperatur Wasserstoff abspalten und in die entsprechenden Aminogallane  $[\text{H}_2\text{Ga}\cdot\text{NR}_2]_x$  übergehen:



Über die Gasphasenstruktur des einfachsten Derivats Dimethylaminogallan, bestimmt mittels Elektronenbeugung und Schwingungsspektroskopie, wurde berichtet [3]; im Gegensatz zu früheren

Schlußfolgerungen [4] liegt die Verbindung bei Raumtemperatur sowohl in benzolischer Lösung als auch in der Gasphase hauptsächlich als dimeres Molekül  $[\text{H}_2\text{Ga}\cdot\text{NMe}_2]_2$  vor; schwingungsspektroskopische Untersuchungen legen ein zentrosymmetrisches Dimer im kristallinen Zustand nahe [3].

Wir berichten im folgenden über die Kristallstruktur des aus Gallan-Etherat und Diethylamin bei Raumtemperatur durch mehrstündige Reaktionszeit erhaltenen Produkts Diethylamidogallan:



Erste Hinweise auf das Vorliegen dimerer Einheiten erhielten wir aus einem 70 eV EI-Massenspektrum: das Auftreten eines Molekülpeaks für  $[\text{H}_2\text{GaNet}_2]_2$  sowie die logische Abfolge der Fragmentierungsprodukte legten eine dimere Struktur nahe.

### Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{GaNet}_2]_2$

Ein farbloser Kristall mit den ungefähren Dimensionen  $0,3 \times 0,2 \times 0,1$  mm wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  auf einem Vierkreisdiffraktometer röntgenographisch untersucht\*.

In Tab. I sind die kristallographischen Daten, die Meßparameter sowie Angaben zur Lösung der Struktur enthalten; die Raumgruppe wurde zu  $C2/c$  bestimmt, mit vier Dimeren in der Elementarzelle; die Atomkoordinaten sind in Tab. II, Bindungsabstände und -winkel in Tab. III aufgeführt.

Für alle Atome außer Wasserstoff konnten anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert werden; die Gallium-H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert, die der Ethylgruppen wurden jedoch auf idealisierten Lagen ( $\text{C}-\text{H} = 96$  pm) miteinberechnet. Die an das Galliumatom gebundenen H-Atome wurden auf den aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommenen Lagen belassen, jedoch wurden individuelle isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Der gewichtete  $R$ -Wert sank durch die Hinzunahme dieser H-Atome von 0,0513 auf 0,0450 ab.

Die Struktur (Abb. 1) zeigt zentrosymmetrische dimere Moleküle mit einem nahezu quadratischen

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56872, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Lorberth.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen  
0932–0776/93/0200–0224/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Kristallformat [mm]	$ca. 0,3 \times 0,2 \times 0,1$
Absorption $\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	39,7, nicht korrigiert
Raumgruppe	$C2/c, Z = 4$
$a$ [pm]	1292,9(3)
$b$ [pm]	721,1(2)
$c$ [pm]	1443,1(2)
$\beta$ [°]	92,81(2)
$T$ [K]	193
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1,422
Gerät	Vierkreisdiffraktometer R 3 m/V (Siemens)
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator
Scan-Breite ( $\omega$ -Modus)	0,8°, stationäre Untergrundmessung
Scan-Geschwindigkeit	variabel, 2–30°/min
Meßbereich [° $\theta$ ]	1,5–23°; $h: -14 \rightarrow 13, k: -7 \rightarrow 7, l: -15 \rightarrow 15$
Reflexzahl gesamt	1890
unabhängige/davon $>3\sigma(F_o)$	930/774
$R_{\text{int}}$	0,0852
Strukturlösung	Patterson-Methode [11]
Verfeinerung	Minimalisierung von $\sum w( F_o  -  F_c )^2$ [11]
Atomformfaktoren, $\Delta f', \Delta f''$	aus [12]
Extinktionskorrektur	$\varepsilon = 1,2(6) \cdot 10^{-7}$
in $F_c(\text{korr}) = F_o / (1 + \varepsilon F_c^2 / \sin^2 \theta)^{0,25}$	
Parameteranzahl	64
Zuverlässigkeitsfaktoren $R/wR$	0,0482/0,0450
Gewichte	$w = 1/\sigma^2(F_o)$

Tab. I. Kristalldaten, Meß- und Auswertbedingungen für  $[\text{GaH}_2(\text{NEt}_2)_2]$ .

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2$ ] für  $[\text{GaH}_2(\text{NEt}_2)_2]$  (ohne Ethyl-H-Atome).  $U_{\text{eq}} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Ga 1	0,67964(8)	0,6352(1)	0,04655(6)	0,0622(4)
H 1	0,7300	0,5310	0,1336	0,08(2)*
H 2	0,5437	0,6629	-0,0015	0,08(2)*
N 1	0,7605(4)	0,6109(7)	-0,0689(3)	0,034(2)
C 1	0,8389(6)	0,464(1)	-0,0629(5)	0,046(2)
C 2	0,9097(6)	0,465(1)	-0,1443(6)	0,068(3)
C 3	0,6917(5)	0,596(1)	-0,1529(5)	0,049(3)
C 4	0,6351(5)	0,417(1)	-0,1619(5)	0,067(3)

\* H-Atomlagen aus Differenz-Fourier-Synthese, fixiert, isotroper Temperaturfaktor verfeinert.

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in  $[\text{GaH}_2(\text{NEt}_2)_2]$ .

Ga 1–N 1	201,8(5)	Ga 1–N 1a	200,7(5)
Ga 1–H 1	158	Ga 1–H 2	187
N 1–C 1	146,5(9)	N 1–C 3	147,2(8)
C 1–C 2	152,4(10)	C 3–C 4	148,2(12)
Ga $\cdots$ Ga	284,5(2)		
N 1–Ga 1–N 1a	90,1(2)	H 1–Ga–H 2	134
Ga 1–N 1–C 1	113,5(4)	Ga 1–N 1–C 3	111,7(4)
Ga 1–N 1–Ga 1a	89,9(2)	C 1–N 1–C 3	112,5(5)
C 1–N 1–Ga 1a	112,9(4)	C 3–N 1–Ga 1a	114,4(4)
N 1–C 1–C 2	112,9(6)	N 1–C 3–C 4	114,4(6)

$[\text{Ga–N}]_2$ -Vierring. Ähnliche Geometrien wurden in verwandten  $\text{E}_2\text{N}_2$ -Vierringen mit Elementen der Gruppe 13 gefunden: für  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Ringe  $[\text{X}_2\text{BNMe}_2]_2$  für  $\text{X} = \text{F}$  [5],  $\text{Cl}$  [6], ein  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Ring in  $[\text{Me}_2\text{AlNMe}_2]_2$  [7] und ein  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Ring in  $[\text{Me}_2\text{InNMe}_2]_2$  [8]. Die Tendenz Vierringe zu bilden nimmt mit dem sterischen Anspruch der metallgebundenen Gruppen zu:  $[\text{H}_2\text{AlNMe}_2]_3$  bildet noch einen cyclohexan-analogen Sechsring [9].

Die Gallium-Stickstoffabstände liegen mit im Mittel 201,7 pm am unteren Ende der für Ga–N-Abstände bekannten Bandbreite von 197–220 pm [10] und sind vergleichbar mit Ga–N = 202,7(4) pm für  $[\text{H}_2\text{GaNMe}_2]_2$ , bestimmt in der

Gasphase [3]; beide Abstände sind deutlich geringer als der Ga–N-Abstand in  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  mit 212,4(7) pm [10] (Gasphasenstrukturbestimmung).

Der Ga  $\cdots$  Ga-Abstand liegt bei 284,5 pm, also etwas über der Summe der Atomradien ( $2 \times 139$  pm), was eine Wechselwirkung der Metallatome miteinander weitgehend ausschließt. Dies fügt sich zum bekannten Bild des dimeren  $[\text{Me}_2\text{AlNMe}_2]_2$ , in dem die Al  $\cdots$  Al-Abstände mit 280,9 pm ebenfalls länger sind als die Summe der Aluminium-Kovalenzradien mit 260 pm [7].

In der Anordnung der H-Atome (Abb. 1) an Gallium deutet sich die erwartet verzerrte tetra-

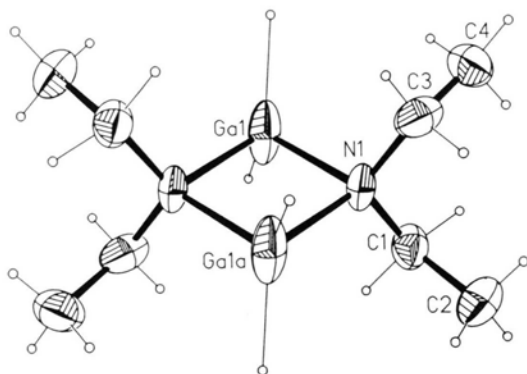


Abb. 1. XP-Zeichnung [11] eines  $[H_2GaNEt_2]_2$ -Moleküls im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

edrische Geometrie, ähnlich wie wir sie in der Struktur des Gallan-Amin-Addukts  $[H_3Ga \cdot NMe_2 - CH_2CH_2CH_2NMe_2]_x$  fanden [1, 2], an: in beiden Fällen erlaubt jedoch die hohe Ungenauigkeit der röntgenographischen Lagebestimmung für H-Atome neben schwereren Metallatomen keine weitergehende Diskussion von Bindungsverhältnissen; die gefundenen Unterschiede

in den Ga-H-Bindungslängen können ein Artefakt sein.

### Experimenteller Teil

Diethylamin-Gallan  $Et_2NH \cdot GaH_3$  wurde nach der Vorschrift von R. Dorn erhalten [1]: Gallan-Etherat (136,4 mmol) in Ether wird bei  $-50^\circ C$  unter Rühren langsam mit 15 ml (144 mmol) Diethylamin absol. versetzt. Man läßt innerhalb 1 h auf R.T. erwärmen, kondensiert den flüssigen Rückstand über eine Kurzwegdestillation im Hochvakuum. Flüssiges Diethylamin-Gallan wird über längere Zeit bei  $16-18^\circ C$  unter Argon aufbewahrt, wobei für Druckausgleich zu sorgen ist (Wasserstoffentwicklung). Die Reaktion zu Diethylamidogallan wird NMR-spektroskopisch verfolgt; nach ca. 190 h erhält man  $[H_2GaNEt_2]_2$  in 88-proz. Ausbeute (17,1 g). Die Substanz läßt sich im Vakuum ( $5 \cdot 10^{-2}$  mm) bei R.T. unter Ausbildung prächtiger Kristalle sublimieren.

$C_4H_{12}NGa$  (143,9)

Ber.	C 33,39	H 8,41	N 9,74%
Gef.	C 31,90	H 8,25	N 9,38%

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] R. Dorn, Dissertation, Marburg (1992).  
 [2] J. Lorberth, R. Dorn, S. Wocadlo, W. Massa, E. O. Göbel, T. Marschner, H. Protzmann, O. Zsebök und W. Stolz, *Adv. Mater.* **4**, 576 (1992).  
 [3] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin und H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807.  
 [4] N. N. Greenwood, E. J. F. Ross und A. Storr, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 706.  
 [5] A. C. Hazell, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1392.  
 [6] H. Hess, *Z. Kristallogr.* **118**, 361 (1963).  
 [7] H. Hess, A. Hinderer und S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **377**, 1 (1970); G. M. McLaughlin, G. A. Sim und J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2197.  
 [8] K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 99 (1977).  
 [9] K. N. Semenenko, E. B. Lokovski und A. L. Dorosinskii, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 743 (1972); K. Ouzounis, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **504**, 67 (1983).  
 [10] P. L. Baxter, A. J. Downs und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1755.  
 [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1990).  
 [12] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).