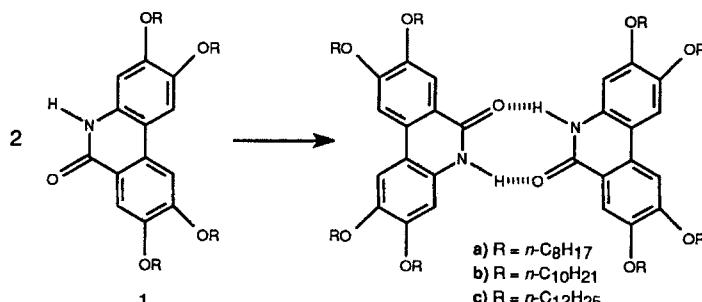


Selbstorganisierte discotische Mesogene**

Ralf Kleppinger, C. Peter Lillya* und Changqing Yang

Seit ihrer Entdeckung 1977^[11] wurden viele discotische Flüssigkristalle beschrieben^[2]. Während zahlreiche calamitische (stäbchenförmige) Mesogene bekannt sind^[3], die über Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren, gibt es kaum Beispiele für columnare Mesophasen aus supramolekularen Assoziaten mit definierter Architektur. Einige Leimseifen^[4], Diisobutylsilanol^[5], Lattermanns Monoarenencarbosäureester von *cis-cis*-1,3,5-Cyclohexantriole^[6] und Praefckes Inositderivate^[7] bilden über amphiphile Wechselwirkungen columnare Mesophasen. Beispiele für kontrolliert hergestellte Assoziate sind die von Malthête et al.^[8] (Dimerisierung von Carbonsäuren), Lehn et al.^[9] (Paarung komplementärer Basen) sowie Matsunaga et al.^[10] (Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der Stapelachse). In keinem dieser Beispiele kann die Zusammensetzung des selbstorganisierten supramolekularen Assoziates vorhergesagt werden. Außerdem weisen die Assoziate keine stabile Scheibenform auf. Malthête und Lehn's Verbindungen kommen diesen Anforderungen zwar am nächsten, doch müssen in beiden Fällen die Moleküle paarweise auftreten, um scheibenförmige Einheiten zu simulieren, ein Verhalten, das aus der Molekülstruktur nicht abgeleitet werden kann. Hier berichten wir über die erste durch gezieltes Molekül-Design entworfene selbstorganisierte scheibenförmige supramolekulare Verbindung, die eine columnare Mesophase bildet.

Wir nutzen dabei die Fähigkeit von α -Pyridonen zur Dimerisierung über Wasserstoffbrückenbindungen; diese Eigenschaft wurde auch von Wuest et al. beim Entwurf und bei der Untersuchung von Tektonen und anderen selbstorganisierenden Verbindungen genutzt^[11]. Wir erwarteten, daß geeignet substituierte 6(5H)-Phenanthridinone **1** stabile scheibenförmige Dimere bilden (Schema 1) und sich somit wie discotische Mesogene verhalten.



Schema 1. Dimerisierung von 6(5H)-Phenanthridinonen.

Um diese Hypothese zu untersuchen, haben wir die Tetraalkoxy-6(5H)-phenanthridinone **1a–c** (Tabelle 1) aus dem Tetraalkoxybiphenylcarboxylat **2** synthetisiert (Schema 2). Die Synthese von **2** wurde von Dow^[12] beschrieben.

[*] Prof. Dr. C. P. Lillya, Dr. R. Kleppinger, Dr. C. Yang
Department of Chemistry, University of Massachusetts
Amherst, MA 01003-4510 (USA)
Telefax: Int. + 413/545-4490

[**] Diese Arbeit wurde vom Material Research Laboratory der University of Massachusetts und vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt. Die Grundideen zu dieser Arbeit wurden während des Aufenthalts von C. P. L. im Arbeitskreis von Professor H. Ringsdorf am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz entwickelt. R. K. dankt der DFG für finanzielle Unterstützung (Projekt KL 954/1-1).

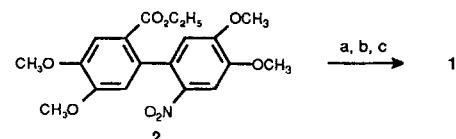
Tabelle 1. Physikalische Daten von **1a–c** [a].

1a: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br., N-H str.), 1670 cm^{-1} (C=O str.); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 10.23 (br.s, 1H; NH), 7.89 (s, 1H; H_7), 7.50 (s, 1H; H_{10}), 7.42 (s, 1H; H_1), 6.77 (s, 1H; H_4), 4.24–4.07 (m, 8H; OCH_2), 1.90 (m, 8H; OCH_2CH_2), 1.3 (m, 40H; CH_2), 0.89 (t, 3J = 6.3 Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 162.2, 153.7, 151.3, 149.0, 145.4, 130.9, 129.8, 118.3, 111.4, 109.9, 108.8, 104.3, 100.7, 71.0, 69.3, 69.2, 31.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; MS: m/z 707.5487 [M^+], 708.5549 [$M^+ + \text{H}$]

1b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br., N-H str.), 1670 cm^{-1} (C=O str.); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.53 (s, 1H; NH), 7.86 (s, 1H; H_7), 7.49 (s, 1H; H_{10}), 7.41 (s, 1H; H_1), 6.69 (s, 1H; H_4), 4.2–4.0 (m, 8H; OCH_2), 1.9 (m, 8H; OCH_2CH_2), 1.5–1.2 (m, 56H; CH_2), 0.88 (t, 3J = 6.5 Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 162.0, 153.7, 151.3, 149.1, 145.4, 130.8, 129.7, 118.4, 111.4, 110.0, 108.9, 104.3, 100.6, 71.0, 69.3, 69.2, 31.9, 29.5, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; MS: m/z 819.6741 [M^+], 820.6797 [$M^+ + \text{H}$]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{89}\text{NO}_5$: C 77.60, H 10.96, N 1.71; gef. C 77.35, H 11.27, N 2.02

1c: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br., N-H str.), 1670 cm^{-1} (C=O str.); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.89 (br.s, 1H; NH), 7.88 (s, 1H; H_7), 7.49 (s, 1H; H_{10}), 7.41 (s, 1H; H_1), 6.73 (s, 1H; H_4), 4.24–4.06 (m, 8H; OCH_2), 1.90 (m, 8H; OCH_2CH_2), 1.5–1.3 (m, 72H; CH_2), 0.88 (t, 3J = 6.3 Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 162.2, 153.7, 151.3, 149.0, 145.4, 130.8, 129.7, 118.4, 111.4, 110.0, 108.9, 104.3, 100.7, 71.0, 69.3, 69.2, 31.9, 29.72, 29.68, 29.53, 29.46, 29.39, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; MS: m/z 931.8028 [M^+], 932.8101 [$M^+ + \text{H}$]

[a] Die massenspektrometrischen Daten wurden im Midwest Center for Mass Spectrometry an der University of Nebraska, Lincoln, bestimmt.



Schema 2. Synthese der 6(5H)-Phenanthridione **1a–c**. a) 1. $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, -78°C → Raumtemperatur; 2. CH_3OH ; b) $\text{RBr}/\text{KI}/\text{K}_2\text{CO}_3/4\text{-Methyl-2-pentanon}$, Rückfluß, 3 d; c) Fe/AcOH , 100°C , 12 h; Gesamtausbeute 20–25%.

Durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde festgestellt, daß das thermische Verhalten der Phenanthridinone **1a–c** bei wiederholten Aufheiz- und Abkühlungscyclen reproduzierbar ist^[17]. Die hierbei bestimmten Phasenübergangstemperaturen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Octylderivat **1a** weist nur beim Abkühlen mehrere Phasenübergänge auf. Dagegen zeigen sowohl das Decyl- (**1b**) als auch das Dodecyl- (**1c**)

Tabelle 2. Durch DSC bestimmte Phasenübergangstemperaturen T von **1a–c** [a].

	1a		1b		1c	
	K–M	M–I	K–M	M–I	K–M	M–I
Heizen T [$^\circ\text{C}$]	114.2 [b]	–	98.8	118.4	88.3	108.0
ΔH [J g^{-1}]	68.0 [b]	–	66.7	2.8	40.5	1.8
Kühlen T [$^\circ\text{C}$]	90.4	111.2	78.8	104.7	69.3	103.1
ΔH [J g^{-1}]	66.0	2.3	69.0	2.7	57.9	2.0

[a] K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope Phase; Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit 10 K min^{-1} . [b] K → I-Übergang.

(**1c**) beim Aufheizen und beim Abkühlen jeweils zwei endotherme bzw. exotherme Phasenübergänge. Die Phasenübergänge bei der jeweils höheren Temperatur sind mit einer kleinen Umwandlungsenthalpie verbunden, was auch bei anderen flüssigkristallinen Systemen am Klärpunkt beobachtet wird^[13]. Dagegen weisen die Übergänge bei der jeweils tieferen Temperatur große Umwandlungsenthalpien sowie eine starke Unterkühlbarkeit auf, was auf eine Kristallisation hinweist^[14]. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen^[17] bestätigten, daß **1a** eine monotrope Mesophase aufweist, die nur beim Abkühlen beobachtet werden kann. **1b** und **1c** bilden dagegen enantiotrope

Mesophasen. Im Temperaturbereich der Mesophasen von **1a–c** treten dabei Spitzkegeltexturen auf. Wurden die Verbindungen aus der isotropen Phase abgekühlt, so resultierte ein dendritisches Wachstum der Mesophase, wie es bei der Bildung von columnaren Phasen häufig beobachtet wird^[14] (Abb. 1).

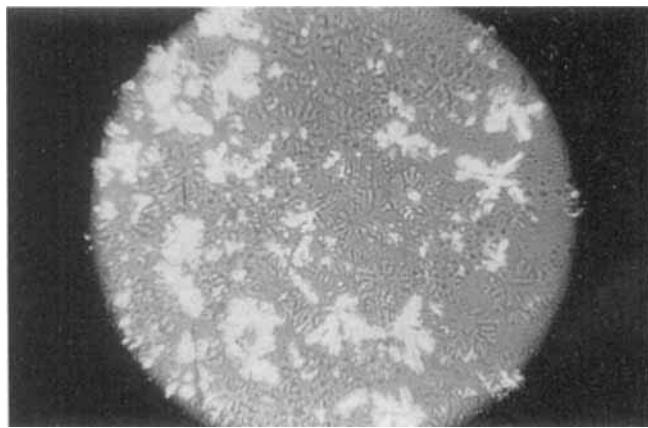


Abb. 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der dendritisch wachsenden Mesophase von **1b** bei 105 °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase.

Temperaturabhängige FT-IR-Untersuchungen^[15] mit **1c** im Bereich von 70 bis 170 °C ergaben, daß ausschließlich wasserstoffbrückengebundene Phenanthridinone vorliegen. Bei allen Meßtemperaturen trat eine breite N-H-Absorptionsbande ohne Anteile von Absorptionsbanden bei höheren Frequenzen sowie eine Carbonylabsorptionsbande bei 1670 cm⁻¹ auf.

Röntgenbeugungsdiagramme^[16] der nichtorientierten Mesophasenproben von **1b** zeigen scharfe Reflexe, die Bragg-Abstände von 26, 15 und 13 Å entsprechen. Dies ist typisch für eine hexagonale Packung von säulenförmigen Stapeln. In der Tat zeigen die Beugungsmuster von orientierten Proben, die durch Tempern der Mesophase erhalten wurden (Abb. 2), bei kleinen

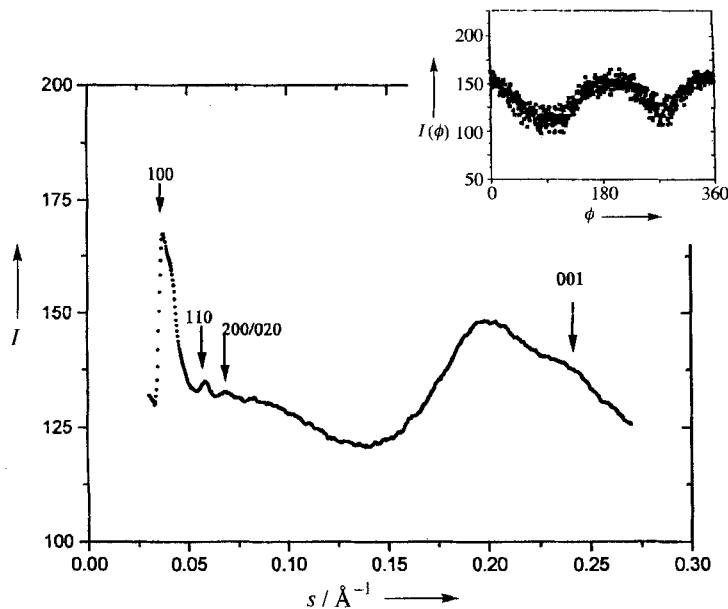


Abb. 2. Beugungsdiagramm der Mesophase von **1b**. Die radiale Intensitätsverteilung (I in willkürlichen Einheiten; $s = (2 \sin \phi)/\lambda$ [Å⁻¹]) zeigt Reflexe infolge inter-(100, 110, 200) und intracolumnarer Ordnung (001). Die kleine Abbildung zeigt die azimutale Intensitätsverteilung $I(\phi)$, $s = 0.25$ Å⁻¹, des intracolumnaren Reflexes. Die Originalaufnahme wurde von einer orientierten Mesophasenprobe bei 110 °C erhalten.

Winkeln ein Aufspalten der konzentrischen Ringe von unorientierten Proben in sechs scharfe hexagonal angeordnete Einzelreflexe. Bei größeren Winkeln wird ein Halo beobachtet (max. bei 4.5 Å), der von den flüssigkeitsähnlich angeordneten Alkylketten herrührt. Ein breiter Reflex bei 3.6 Å entspricht dem mittleren Abstand der Scheiben in einem Stapel. Diese Befunde können mit dem Auftreten einer D_h -Phase (D_h = Discotic hexagonal) erklärt werden, bei der die Säulen in einem Abstand von 31 und die Scheiben in einem Abstand von 3.6 Å angeordnet sind. Mit diesen Gitterparametern haben wir die Dichte der Mesophase zu 0.45 g cm⁻³ für eine monomere und zu 0.90 g cm⁻³ für eine dimere mesogene Einheit berechnet. Da nur der letzte Wert realistisch erscheint, folgern wir, daß die Phenanthridinone **1a–c** wie erwartet zu scheibenförmigen Dimeren aggregieren, die ihrerseits hexagonal columnare Mesophasen bilden.

Ein eingegangen am 27. Januar, ergänzte Fassung am 26. April 1995 [Z 7667]

Stichworte: Flüssigkristalle · Phenanthridinone · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

- [1] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471.
- [2] Übersichtsartikel: a) S. Chandrasekhar in *Advanced Liquid Crystals*, Vol. 5 (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, **1982**, S. 49; b) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 3; c) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, **1977**. d) A. J. Leadbetter in *Thermotropic Liquid Crystals* (Hrsg.: G. W. Gray), Wiley, New York, **1987**, S. 1; e) N. H. Tinh, H. Gasparoux, C. Destrade, *Mol. Crystal. Liq. Crystal.* **1981**, 68, 101; f) N. H. Tinh, C. Destrade, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* **1979**, 72, 251.
- [3] a) G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179; b) G. W. Gray, B. Jones, *ibid.* **1954**, 683; c) J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 110, 205; d) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8533; e) T. Kato, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1990**, 919.
- [4] P. A. Segt, A. E. Skoulios, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 892, zit. Lit.
- [5] a) *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order* (Hrsg.: W. Helfrich, G. Heppke), Springer, Berlin, **1980**; b) J. D. Bunning, J. W. Goodby, G. W. Gray, J. E. Lydon in Lit. [5a], S. 397.
- [6] a) G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1987**, 2, 723; b) G. Lattermann, G. Staufer, *ibid.* **1989**, 4, 347; c) M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Lattermann, G. Staufer, *ibid.* **1990**, 7, 553.
- [7] K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne, W. Stephan, A.-M. Levelut, E. Wachtel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 203, 149.
- [8] J. Malthéte, A. Collet, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 123. Wir danken einem Referenten, der uns hierauf aufmerksam machte und darauf hinwies, daß in diesem Fall eine Scheibe oder Säulenschicht aus zwei Carbonsäuredimeren aufgebaut ist. Dies kann aus den von Malthéte et al. angegebenen Gitterparametern abgeleitet werden.
- [9] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- [10] a) J. Kawamata, Y. Matsunaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 231, 79; b) J. Malthéte, A.-M. Levelut, L. Liébert, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36.
- [11] a) Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5787; b) M. Gallant, M. T. Phan Viet, J. D. Wuest, *ibid.* **1991**, 56, 2284; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 721; d) M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *ibid.* **1991**, 113, 4696. Wuest et al. schlugen den Begriff Tekton (griech., Erbauer) für Verbindungen vor, deren Wechselwirkungen durch assoziative Kräfte bestimmt werden, die zur Selbstorganisation unter Bildung einer dreidimensional geordneten, netzartigen Struktur mit einer spezifischen Architektur oder Funktion führen.
- [12] R. L. Dow (Pfizer Inc.), *PCT Int. Appl. WO 92 21660* (Cl. C07D221/12), **1992**; US Appl. 706 629, **1991**. Wir danken Dr. Dow für die experimentellen Details von ähnlichen Synthesen.
- [13] a) C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthéte, *J. Phys. (Paris)* **1979**, 40, C3; b) C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthéte, A.-M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 71, 111; c) S. Kumar, E. J. Wachtel, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3821. Die starke Unterkühlbarkeit des $I \rightarrow M$ -Übergangs von **1b** ist reproduzierbar.
- [14] a) J. Billard in Lit. [5a], S. 383; b) J. Billard, J. C. Dubois, N. H. Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 535.

- [15] Wir danken Professor S. L. Hsu und seinen Mitarbeitern, Amherst, für die Durchführung dieser Experimente.
- [16] Röntgenbeugungsexperimente wurden im Röntgenlabor des Department of Polymer Science and Engineering, Amherst, durchgeführt. Für die Weitwinkelbeugungsexperimente wurde ein Siemens-D-500-Goniometer im Reflexionsmodus verwendet ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Flachkammeraufnahmen von Proben, die zuvor knapp unter Klärtemperatur getempert worden waren, wurden mit einer Statton-Kamera mit einer 200mm-Lochblende erhalten. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit selbstgebauten Heizvorrichtungen durchgeführt.
- [17] Für die Möglichkeit zur Durchführung der mikroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen danken wir Professor Henning Winter, bzw. Professor Roger Porter, beide Amherst.

Bromide von Seltenerdmetallboridcarbiden – ein Baukastensystem**

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon*

Metallreiche Seltenerdmetallhalogenide MX_n mit $n \leq 2$ sind in wenigen Beispielen M_2X_3 ^[1–3] und LaI ^[4] realisiert. Zunächst als binär beschriebene, nur in geringen Ausbeuten erhaltene Verbindungen^[5] erwiesen sich später als durch interstitielle Atome „stabilisiert“. Aufgrund des elektropositiven Charakters der Seltenerdmetalle liegen die interstitiellen Atome weitgehend anionisch gebunden vor.

Die gezielte Beteiligung von H, C, N, O bei Versuchen zur Reduktion von Seltenerdmetalltrihalogeniden führte zu einer Vielzahl neuer ternärer Verbindungen, deren Aufbau sich im Sinne einer Verknüpfung charakteristischer Baugruppen systematisieren ließ^[6]. Stets wiederkehrende, kleinste Einheiten waren M_4O -Tetraeder, M_4N_2 -Tetraederdoppel, M_4H -Tetraeder und M_6H_2 -Oktaeder sowie M_6C - und M_6C_2 -Oktaeder. Diese Einheiten können miteinander kombiniert werden, wie sich in jüngster Zeit für die nebeneinander vorliegenden interstitiellen Atome C/H^[7], C/O^[8, 9] und C/N^[10, 11] zeigen ließ. Hier berichten wir über neue Phasen mit B/C, die dieses Baukastenprinzip eindrucksvoll illustrieren.

$\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ sind erste Vertreter einer erwartungsgemäß großen Substanzgruppe. Die Verbindungen können in Form schwarzer Nadeln oder Latten durch mehrtägiges Tempern stöchiometrischer Gemenge aus MBr_3 , M, C und B erhalten werden^[12].

Abbildung 1 zeigt die Baueinheiten, mit denen die Strukturen von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ gebildet werden^[13]. Es liegen diskrete C-Atome vor, die stets oktaedrisch von M-Atomen umgeben sind, sowie B-C-Einheiten mit trigonal-prismatischer Umgebung für B und tetragonal pyramidaler Umgebung für C. Die Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ enthält neben isolierten C-Atomen molekulare B-C-Einheiten mit einem Abstand $d_{\text{B-C}} = 156 \text{ pm}$ (Abb. 1a, 1b). In der Struktur von $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ liegen einzelne C-Atome neben C-B-B-C-Gruppen vor (Abb. 1a, 1c), wobei letztere durch die Kondensation von zwei der in Abbildung 1b gezeigten Baugruppen über eine gemeinsame Prismenfläche ermöglicht werden. Die Abstände in der B_2C_2 -Einheit betragen $d_{\text{C-B}} = 153 \text{ pm}$ und $d_{\text{B-B}} = 164 \text{ pm}$.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689/1642

[**] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, R. Pöttgen für die Diffraktometeruntersuchungen und N. Weishaupt für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

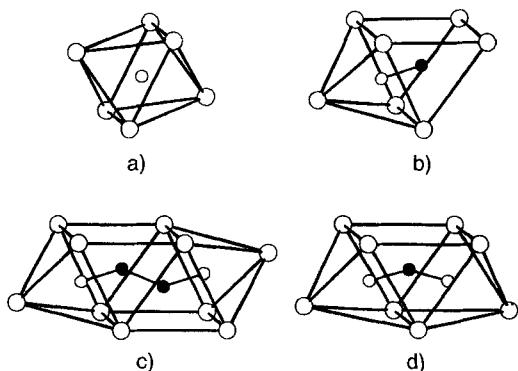


Abb. 1. Monomere Baueinheiten von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$. B: kleine, gefüllte Kreise, C: kleine, offene Kreise, M: große Kreise. a) Oktaedrische Umgebung diskreter C-Atome durch M-Atome; b) B-C-Einheit mit trigonal-prismatischer Umgebung der B- und tetragonal-pyramidaler Umgebung der C-Atome durch M-Atome; c) Kondensation zweier B-C-Einheiten (vergleiche 1b) zu einer C-B-B-C-Gruppe; d) C-B-C-Einheit mit trigonal-prismatischer Umgebung um B-Atome und beidseitig tetragonal-pyramidaler Umgebung um C-Atome durch M-Atome.

Der Winkel C-B-B ist 139° . Die Struktur von $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ enthält ausschließlich BC_2 -Gruppen, die durch einen Abstand $d_{\text{B-C}} = 149 \text{ pm}$ und einen Winkel C-B-C von 148° charakterisiert sind.

Die in Abbildung 1 zusammengefaßten Baueinheiten sind nach der in den Abbildungen 2–4^[5] dargestellten Art zu Schichten kondensiert. Zwischen den Schichten befinden sich Br-Atome, die für $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ und $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ ausschließlich, für $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ partiell verknüpfenden Charakter haben. In der Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ bestehen die Schichten in der gewählten Blickrichtung aus alternierenden Doppelsträngen der in Abbildung 1a und 1b gezeigten Baugruppen. Die Kondensation der Oktaeder erfolgt über Kanten, die der Prismen untereinander über Vierecksflächen; durch die Dehnung dieser Flächen resultieren lange Abstände $d_{\text{B-B}} = 208 \text{ pm}$ zwischen benachbarten B-C-Einheiten. Die trigonalen Prismen sind in der gewählten Blickrichtung für $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ und $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ leicht erkennbar.

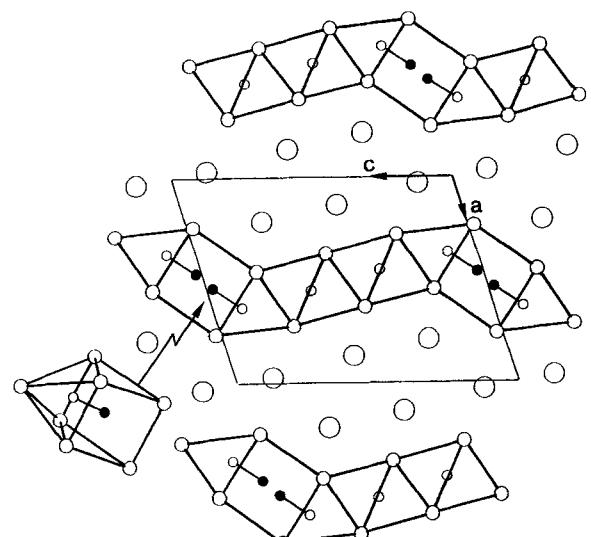


Abb. 2. Projektion der Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ längs [010]. Die in Abbildung 1a und 1b dargestellten Baugruppen sind zu Schichten kondensiert. Zwischen den Schichten befinden sich die Br-Atome (große Kreise). Zur Verdeutlichung der Umgebung der B-C-Einheit sind Prisma und tetragonale Pyramide unten links separat dargestellt. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.