

# Kristallchemische Aspekte der Gasphasensynthese ikosaedrischer Bor- und Borid-Strukturen

Von *Eberhard Amberger* [\*]

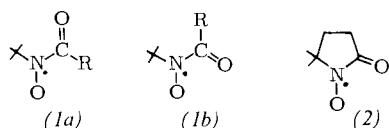
Bei der Pyrolyse von reinen Borhalogeniden und  $H_2$  in einem Temperaturbereich, in dem das Kristallwachstum von der Kinetik abhängt (900–1500°C), scheidet sich elementares Bor ab: Neben glasig-amorphem Bor bilden sich aus der langen Reihe der als „Bormodifikationen“ in der Literatur beschriebenen Gitter nur das  $\alpha$ -rhomboedrische und das II-tetragonale Gitter. Da alle Gitter des Bors und der borreichen Boride  $B_{12}$ -Ikosaeder als Bausteine enthalten, ist die Raumerfüllung gering. Bei Zusatz geringer Mengen an Fremdgasen ( $AlBr_3$ ,  $CH_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $N_2$ ,  $PBr_3$ ) zum Synthesegasen besetzen einzelne Fremdatome die Gitterlücken. Die Atome Al, C, Si, N und P induzieren, wenn in sehr geringer Menge eingebaut, das  $\beta$ -rhomboedrische Gitter. Bei stärkerem Fremdatom-Einbau bildet sich das I-tetragonale Gitter [z. B.  $(B_{12})_4B_2C$ ,  $(B_{12})_4B_2C_2$ ,  $(B_{12})_4C_3$ ,  $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ ]. Bei noch stärkerem Einbau weitet sich der Rhomboederwinkel der  $\alpha$ -rhomboedrischen Zelle zur „ $B_{13}C_2$ “-Zelle („Borcarbid-Struktur“) auf (z. B.  $B_{12}BC_3$ ,  $B_{12}B_{2.45}P_{0.55}$ ,  $B_{12}P_{1.5}$ ).

[\*] Prof. Dr. E. Amberger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

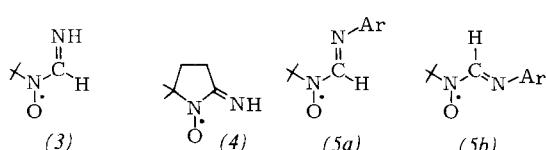
## ESR-spektroskopische Untersuchungen an Acyl- und Azomethin-nitroxiden

Von H. G. Aurich (Vortr.), J. Trösken und H. Forster<sup>(\*)</sup>

In den ESR-Spektren der Radikale (1),  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , ändern sich die Stickstoff-Kopplungskonstanten mit wachsender Größe von  $R$  praktisch nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Radikale in der E-Konformation (1a) und nicht in der Z-Konformation (1b) vorliegen.

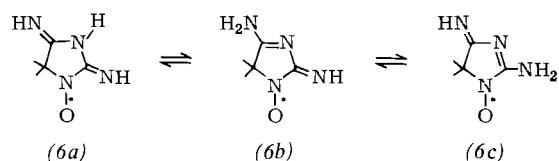


Für (1),  $R = \text{CH}_3$ , und die Nitroxide (2)–(4) findet man in aprotischen Lösungsmitteln ein Ansteigen der Stickstoff-Kopplungskonstanten mit wachsender Polarität des Lösungsmittels (Korrelation mit  $E_T$ -Werten). In protonischen Lösungsmitteln tritt dagegen der erwartete Anstieg der Kopplungskonstanten nicht ein; das wird auf eine bevorzugte Bildung von Wasserstoffbrücken mit der Carboxyl- bzw. Iminogruppe zurückgeführt.



[\*] Prof. Dr. H. G. Aurich, Dipl.-Chem. J. Trösken  
 und Dipl.-Chem. H. Forster  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 355 Marburg, Lahnberge

Die ESR-Spektren von (5) lassen dagegen in stärker polaren Lösungsmitteln eine zweite Radikal-Spezies erkennen, woraus auf das Vorliegen der beiden Konformeren (5a) und (5b) geschlossen werden kann.



Für das Porphyrexid (6), das als (6a)–(6c) vorliegen kann, wurde durch Deuterierung und  $^{15}\text{N}$ -Markierung des Stickstoffs in 2-Stellung nachgewiesen, daß in einer Reihe von aprotischen Lösungsmitteln die Formen (6a) und/oder (6b) mit der exocyclischen 2-Iminogruppe überwiegen.

## Konformationsanalysen an metallorganischen Lanthanoid- und Actinoidkomplexen mit Hilfe ihrer „paramagnetisch aufgespalteten“ $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Von *Reinhard von Ammon* (Vortr.), *R. D. Fischer* und  
*Basil Kanellakopulos*<sup>[\*]</sup>

Die Organometall-Komplexe  $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}$  (1),  $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$  (2) und  $(C_5H_5)_3UO$ -Cholesteryl (3) zeigen stark auseinandergezogene  $^1H$ -NMR-Spektren. Die positiven und negativen paramagnetischen Verschiebungen werden vom Zentralmetall verursacht, das infolge der  $f^2$ -Konfiguration ( $Pr^{3+}$ : 4f<sup>2</sup>,  $U^{4+}$ : 5f<sup>2</sup>) eine für NMR-Untersuchungen besonders günstige Elektronenrelaxation besitzt.

In den Spektren von (1), (2) und (3) lassen sich sämtliche Cyclohexyl-Protonen sichtbar machen und durch Korrelation mit ihren Geometriefaktoren zuordnen, da die paramagnetische Verschiebung ausschließlich auf die Pseudokontakte-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die einzige Ausnahme stellt das  $\alpha$ -Proton von (2) und (3) dar, dessen Verschiebung auch einen erheblichen Fermi-Kontakt-Anteil enthält. Bei (1) ist der  $\Delta G$ -Wert für die Ringinversion direkt aus Intensitätsmessungen bei tiefen Temperaturen erhältlich. Außerdem ergeben sich strukturelle Informationen.

[\*] Dr. R. v. Ammon und Dr. B. Kanellakopulos  
Kernforschungszentrum, Institut für Heiße Chemie  
75 Karlsruhe, Postfach 947  
Priv.-Doz. Dr. R. D. Fischer  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der  
Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

# Die Bestimmung der relativen Elektronendichte am Be-Kern in verschiedenen chemischen Verbindungen, gemessen als Änderung der EC-Halbwertszeit des $^{7}\text{Be}$

Von *D. C. Aumann* (Vortr.), *H. W. Johlige* und *H.-J. Born*<sup>[\*]</sup>

[\*] Dr. D. C. Aumann, Dr. H. W. Johlige und Prof. Dr. H.-J. Born  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München  
8046 Garching