

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer reduzierter Halogenide des Dysprosiums und Holmiums. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden an einigen Verbindungen magnetische Messungen durchgeführt. Clusterkomplexe der Seltenerdelemente R werden fast immer durch ein endohedrales Atom Z stabilisiert. Sie können durch die Formel $\{Z_aR_b\}X_c$ beschrieben werden, wobei X das jeweilige Halogenatom der Ligandenhülle repräsentiert. Das endohedrale Atom kann ein Nichtmetallatom ($Z = E$) oder ein Übergangsmetallatom ($Z = T$) sein. Zur Darstellung der Clusterkomplexe wurde die metallothermische Reaktion mit der Methode der Komproportionierungsreaktion kombiniert. Zur Charakterisierung dienten Röntgenstrukturanalysen. Im Fokus standen vor allem die Systeme T/Dy/X und Z/Ho/Br, da von ihnen noch keine Clusterkomplexe bekannt waren.

Isolierte Clusterkomplexe des $\{TR_6\}X_{12}R$ -Typs konnten um die Verbindungen $\{THo_6\}Br_{12}Ho$ ($T = Co, Ni$), $\{THo_6\}I_{12}Ho$ ($T = Co, Os$) und $\{TDy_6\}I_{12}Dy$ ($T = Co, Ru, Os$ und Ir) erweitert werden. Je nach Valenzelektronenzahl des Übergangsmetalls stehen mehr oder weniger Elektronen für (*anti*-)bindende Wechselwirkungen zur Verfügung, was sich in den Abständen zwischen den Metallatomen der isotypen Verbindungen äußert.

In $\{(C_2)_2Ho_{10}\}Br_{10}$, $\{(C_2)_2O_2Ho_{14}\}I_{24}$, $\{Ru_4Ho_{16}\}Br_{20}$, $\{Ir_4Ho_{16}\}Br_{24}(HoBr_3)_4$ und $\{Ru_4Dy_{16}\}I_{20}\{\square Dy_4\}I_8$ bilden oligomere Clusterkomplexe die Grundbausteine. Zusätzliche $[HoBr_{6/2}]$ -Oktaederketten bzw. $\{\square Dy_4\}I_8$ -Clusterkomplexe komplettieren die Strukturen der beiden letztgenannten Verbindungen. Alle drei Clusterkomplexe in $\{Ru_4Ho_{16}\}Br_{20}$, $\{Ir_4Ho_{16}\}Br_{24}(HoBr_3)_4$ und $\{Ru_4Dy_{16}\}I_{20}\{\square Dy_4\}I_8$ werden durch Übergangsmetall-interkalierte Tetramere aufgebaut. Die Abstände des Metallgerüsts variieren je nach endohedralem Atom, Seltenerdelement und Kristallsystem.

Kettenstrukturen liegen in $\{(C_2)Ho_4\}I_6$, $\{RuHo_3\}I_3$, $\{OsHo_4\}X_4$ ($X = Cl, Br$ und I), $\{IrR_4\}Br_4$ ($R = Dy$ und Ho) und $\{ReHo_4\}Cl_4$ vor. Mit C_2 -Hanteln interkalierte (verzerrte) Oktaeder bilden *trans*-kantenkondensierte Ketten in $\{(C_2)Ho_4\}I_6$. Die Ketten in $\{RuHo_3\}I_3$ werden durch flächenkondensierte, einfach überkappte trigonale Prismen der Holmiumatome gebildet, welche durch Rutheniumatome stabilisiert werden. Eine Erhöhung der Koordinationszahl der endohedralen Atome findet in Verbindungen der Zusammensetzung

$\{\text{TR}_4\}\text{X}_4$ statt. Die endohedralen Übergangsmetallatome werden achtfach durch die Seltenerdelemente koordiniert. Diese bilden quadratische Antiprismen aus, welche über die quadratischen Flächen zu Ketten kondensiert sind. In der monoklinen Struktur $\{\text{ZR}_4\}\text{X}_4$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ und Br werden die Ketten stärker über die Liganden miteinander verknüpft und ordnen sich in Form einer tetragonalen Stabpackung an. Die durch Iod koordinierten Ketten in $\{\text{TR}_4\}\text{I}_4$ kristallisieren orthorhombisch, in Form einer hexagonalen Stabpackung.