

Kurzzusammenfassung

Die strukturelle Vielfalt von Clusterkomplexen der Seltenerdmetalle ist nahezu überwältigend. Von besonderem Interesse sind dabei jene Verbindungen, die durch interstitielle Übergangsmetallatome stabilisiert werden. Während eine Vielzahl solcher Clusterkomplexverbindungen bspw. von Scandium, Yttrium, Lanthan, Praseodym oder Gadolinium bekannt sind, waren dementsprechende Verbindungen von Terbium und Erbium weitgehend unbekannt. Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es daher, Clusterkomplexe der Seltenerdmetalle Terbium und Erbium mit endohedralen Übergangsmetallatomen zu synthetisieren, strukturell zu charakterisieren und wenn möglich auf ihr magnetisches Verhalten hin zu untersuchen.

Dabei konnten insgesamt 45 Verbindungen charakterisiert werden. Die Verbindungen der Strukturtypen $\{ZM_6\}X_{12}M$ und $\{ZM_6\}X_{10}$ (bspw. $\{IrEr_6\}I_{12}Er$ und $\{IrEr_6\}I_{10}$) weisen als strukturbildendes Merkmal isolierte Clusterkomplexe auf. Die enge strukturelle Verwandtschaft konnte durch eine Art Scherprozess belegt werden. In Abhängigkeit von der elektronischen Situation der Clusterkomplexe bzw. des Strukturtyps wurden Variationen der Z-M-Bindungslängen beobachtet, die mit einfachen MO-schematischen Beschreibungen zu korrelieren scheinen. Clusterkomplexe, die aus kondensierten Agglomeraten bestehen, wurden in den Verbindungen $\{Z_4Tb_{16}\}Br_{24}\cdot 4TbBr_3$ ($Z = Rh, Ir$) vorgefunden. Die Z-Z-Abstände geben zumindest in der Iridiumverbindung Hinweise auf mögliche bindende Wechselwirkungen zwischen den endohedralen Atomen. Mit $\{MnTb_4\}I_6$ konnte eine Verbindung erhalten werden, deren weiter kondensierte Kettenstruktur bislang nur für Clusterkomplexe mit interstitiellen Nichtmetallatomen bekannt war. Höhere Koordinationszahlen endohedraler Übergangsmetallatome konnten in Verbindungen des Typs $\{ZM_3\}X_3$ (CN 6+1) und $\{ZM_4\}X_4$ (CN 8) beobachtet werden. Der Aufbau der Clusterkomplexe in $\{RuTb_3\}Br_3$ und $\{ZEr_3\}I_3$ ($Z = Ru, Ir$) wird durch einfach überkappte trigonale Prismen beschrieben, die sich über gemeinsame, annähernd quadratische Flächen zu einer Kettenstruktur zusammenfügen. Hierdurch wird für die inkorporierten endohedralen Atome eine „Zick-Zack“-kettenförmige Unterstruktur aufgefunden. Die Z-Z-Abstände geben Anlass, von bindenden Wechselwirkungen auszugehen. Dass darüber hinaus vermutlich keine magnetischen Wechselwirkungen unter Beteiligung der endohedralen Atome auftreten, zeigen die magnetischen Untersuchungen an $\{RuTb_3\}Br_3$ und $\{RuM_3\}I_3$ ($M = Y, Er$). Die Verbindungen $\{OsEr_4\}Cl_4$ und $\{OsM_4\}Br_4$ ($M = Tb, Er$) weisen ebenfalls eine „Zick-Zack“-kettenförmige Unterstruktur der endohedralen Atome auf, die hier jedoch in verzerrten Ketten aus flächenkondensierten quadratischen Antiprismen residieren. Mit den Verbindungen $\{OsTb_4\}I_4$ und $\{ZEr_4\}I_4$ ($Z = Re, Os$) konnte ein neuer Vertreter der $\{ZM_4\}X_4$ -Familie aufgeklärt werden. Hierbei tritt eine sinuswellenartige Modulation der Ketten und damit auch der endohedralen Atome in Erscheinung, die erst nach neun Kettengliedern wieder zur Identität führt.