

Inhalt

In der vielfältigen Chemie der metallreichen Seltenerdmetall-Halogenide MX_{3-y} sind Cluster-Komplexe $\{\text{Z}_a\text{M}_b\}\text{X}_c$ mit endohedralen Übergangsmetall-Atomen (Z) hinsichtlich unterschiedlicher Verbindungs-Typen mit isolierten und kondensierten Metallpolyedern sowie allgemeiner Zusammenhänge von strukturellen und physikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Im Fokus der vorliegenden Arbeit, deren Hauptgegenstand die Festkörperchemie darstellt, steht die Synthese und Charakterisierung neuer Cluster-Komplex-Halogenide der Seltenerdmetalle Gadolinium und Lutetium.

Die Struktur-Familien $\{\text{ZM}_6\}\text{X}_{10}$ und $\{\text{ZM}_6\}\text{X}_{12}\text{M}$, deren kristallchemischer Aufbau durch das Auftreten isolierter oktaedrischer Cluster gekennzeichnet ist, konnten um die Verbindungen $\{\text{ZGd}_6\}\text{Br}_{10}$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$) sowie $\{\text{ZGd}_6\}\text{Br}_{12}\text{M}$ ($\text{Z} = \text{Mn}, \text{Fe}$) und $\{\text{ZGd}_6\}\text{I}_{12}\text{M}$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Ir}$) erweitert werden. Bei diesen können in Abhängigkeit des endohedralen Übergangsmetalls unterschiedlich stark ausgeprägte Verzerrungen der Metallcluster-Gerüste beobachtet werden, die in Zusammenhang mit elektronischen Gründen und Packungseffekten gebracht werden können.

Als Vertreter der oligomeren Cluster-Komplexe wurden die Verbindungen $\{\text{Ir}_3\text{Gd}_{11}\}\text{Cl}_{15}$ und $\{\text{Ru}_4\text{Gd}_{16}\}\text{Br}_{23}$ erhalten. $\{\text{Ir}_3\text{Gd}_{11}\}\text{Cl}_{15}$ enthält Cluster-Komplexe aus drei flächenkondensierten $\{\text{ZM}_6\}\text{X}_{12}$ -Bausteinen und ist topologisch mit den Metallclustern im Cäsium-Suboxid $\{\text{O}_3\text{Cs}_{11}\}$ verwandt. Mit der monoklinen Verbindung $\{\text{Ru}_4\text{Gd}_{16}\}\text{Br}_{23}$ wurde erstmals ein Analogon mit endohedralem Übergangsmetall zur Verbindung $\{\text{B}_4\text{Tb}_{16}\}\text{Br}_{23}$ gefunden. Anhand unterschiedlicher Verzerrungen der Metallpolyeder kann eine verschiedene Charakteristik der Z-Z-Wechselwirkungen bei beiden Verbindungen festgestellt werden.

Als hochkondensierter Cluster-Komplex in Form unendlicher Doppel-Ketten aus flächenkondensierten, einfach-überkappten trigonalen Prismen konnte die orthorhombische Verbindung $\{\text{Ir}_2\text{Gd}_5\}\text{Br}_5$ als neuartiger Struktur-Typ dargestellt werden. Die kürzesten Abstände zwischen den siebenfach koordinierten Iridium-Atomen innerhalb der Ketten betragen $d(\text{Ir}-\text{Ir}) = 301,7(5)$ pm und lassen durch den Vergleich mit topologisch verwandten Verbindungs-Typen auf verstärkte Z-Z-Wechselwirkungen in den Clustergerüsten schließen.

Die $\{\text{ZM}_4\}\text{X}_4$ -Familie mit achtfach-koordinierten endohedralen Atomen in Cluster-Ketten aus kondensierten quadratischen Antiprismen wurde durch die Verbindungen $\{\text{ReGd}_4\}\text{Br}_4$, $\{\text{OsM}_4\}\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Lu}$) und $\{\text{OsGd}_4\}\text{I}_4$ erweitert. $\{\text{ReGd}_4\}\text{Br}_4$ ist eine neue, höhersymmetrische tetragonale Variante zum literaturbekannten monoklinen Struktur-Typ. Die orthorhombische Verbindung $\{\text{OsGd}_4\}\text{I}_4$ besitzt eine geringfügigere

inter-Cluster-Verbrückung als die verwandten Verbindungen mit X = Cl, Br und kann strukturell als Übergang zur Verbindung $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$ verstanden werden.

Das neuartige Struktur-Motiv der triklinen Verbindung $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$ enthält isolierte, eindimensionale Cluster-Ketten mit alternierenden Z-Z-Abständen von d (Os-Os) = 299, 303 und 325 pm aus kondensierten quadratischen Antiprismen und Würfeln im Verhältnis 4:1. Suszeptibilitäts-Messungen zeigen ein komplexes magnetisches Verhalten mit ferromagnetischen Spin-Kopplungen innerhalb und antiparallelen Spin-Ausrichtungen zwischen den $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ -Ketten. In Folge einer aus der trigonalen Anordnung der Cluster-Ketten resultierenden geometrischen Frustration enthält der entartete Spin-Grundzustand des Systems ein ungeordnetes magnetisches Cluster-Glas.

Extended-Hückel-Rechnungen zur elektronischen Struktur weisen neben starken Os-Lu- und Lu-I-Bindungen auf beachtliche attraktive Lu-Lu- d -Wechselwirkungen innerhalb der Cluster-Gerüste hin, die in dieser Weise bei Seltenerdmetall-Clustern noch nicht beobachtet werden konnten.

Abstract

Endohedrally stabilized cluster-complex halides $\{Z_aM_b\}X_c$ of the rare-earth elements exhibit a diverse chemistry in terms of interesting structural and physical properties. The incorporation of late transition metal atoms (Z) within rare-earth (M) clusters leads to a plethora of various polar intermetallic compounds which are interbridged or isolated by halide atoms (X). According to solid state chemistry as major subject, this work focuses on the synthesis and characterization of new gadolinium and lutetium cluster-complex halides.

Compounds of the prolific $\{ZM_6\}X_{10}$ - and $\{ZM_6\}X_{12}M$ -types which are structurally built by isolated octahedral polyhedra could be augmented by the synthesis of $\{ZGd_6\}Br_{10}$ (Z = Ru, Rh, Os, Ir) together with $\{ZGd_6\}Br_{12}M$ (Z = Mn, Fe) and $\{ZGd_6\}I_{12}M$. Depending on the endohedral atom, varying cluster distortions can be observed within these compounds which reasonably derive from electronic as well as intrinsic structural effects.

As representatives of oligomeric cluster phases $\{Ir_3Gd_{11}\}Cl_{15}$ and $\{Ru_4Gd_{16}\}Br_{23}$ could be obtained. The crystal structure of $\{Ir_3Gd_{11}\}Cl_{15}$ exhibits condensed cluster complexes which are topologically built by three face-sharing bricks of $\{ZM_6\}X_{12}$ -type clusters. Regarding the metal framework, $\{Ir_3Gd_{11}\}$ polyhedra are strongly related to the comparable clusters in the cesium suboxide $\{O_3Cs_{11}\}$.

The monoclinic compound $\{Ru_4Gd_{16}\}Br_{23}$ represents the first analogue to $\{B_4Tb_{16}\}Br_{23}$ containing an endohedral transition metal. Based on decisive structural distortions, a marked difference in the characteristic of Z-Z interactions in both compounds are observed.

Aiming at new types of structure the highly condensed cluster compound $\{Ir_2Gd_5\}Br_5$ was established by means of single crystal X-ray diffraction. Its structure features double chains of face-sharing monocapped trigonal prisms incorporating seven-coordinate endohedral iridium atoms with shortest internuclear distances of $d(Ir-Ir) = 301,7(5)$ pm. By comparison to topologically related compounds enhanced homoatomic Ir-Ir interactions may be assumed in $\{Ir_2Gd_5\}Br_5$.

Cluster complexes of the $\{ZM_4\}X_4$ type are built by infinite chains of face sharing square antiprismatic clusters centered by endohedral atoms. Within this work, $\{ReGd_4\}Br_4$, $\{OsM_4\}Br_4$ (M = Gd, Lu) and $\{OsGd_4\}I_4$ are presented. $\{ReGd_4\}Br_4$ depicts a new modification of the monoclinic structure type noted in the literature in a higher tetragonal symmetry. The orthorhombic compound $\{OsGd_4\}I_4$ displays less *inter*-cluster bridging than its relatives with X = Cl, Br and may be portrayed as a structural intermediate in respect to $\{Os_5Lu_{20}\}I_{24}$.

The yet unacquainted structural motif of the triclinic compound $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}_{\text{I}_{24}}$ comprises one-dimensional cluster chains with alternating Z-Z-distances of $d(\text{Os-Os}) = 299, 303$ and 325 pm along the chains. The repeating unit is built by square antiprisms and cubes of lutetium atoms in a ratio of 4:1.

Suceptibility measurements show a complex magnetical behavior with ferromagnetic spin coupling within and antiparallel alignments between the $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ columns. As a consequence of the trigonal arrangement of the cluster chains, a geometric frustration can be observed. The degenerated spin ground state may be described in the sense of a disordered magnetic cluster glass.

Extended-Hückel calculations regarding the electronic structure of $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}_{\text{I}_{24}}$ reveal strong Os-Lu- and Lu-I bonding alongside intensified homoatomic Lu-Lu- d interactions in the metal framework. The latter have not been observed previously in rare-earth metal cluster complexes.