

## Kurzzusammenfassung

Im Fokus der vorliegenden Dissertation lag die Aufklärung einer sich andeutenden Verwandtschaft zwischen Seltenerd-Clusterkomplexen mit endohedralen Übergangsmetallatomen und entsprechenden intermetallischen Phasen. Die Clusterkomplexe der Seltenen Erden (R) werden in nahezu allen Fällen durch interstitielle Atome stabilisiert. Sofern es sich dabei um ein Übergangsmetall (T) handelt, können die  $\{T_nR_m\}$ -Aggregate als Ausschnitte aus den Kristallstrukturen binärer, intermetallischer Verbindungen betrachtet werden, die durch umgebende Halogenidliganden (X) voneinander separiert werden. Diese Sichtweise wurde durch vergleichende Untersuchungen zur Kristallstruktur, der elektronischen Struktur und physikalischen Eigenschaften belegt. Zur entsprechenden Charakterisierung dienten Daten aus Einkristallstrukturanalysen, theoretischen Berechnungen mittels DFT-basierter oder *ab-initio*-Methoden bzw. magnetische Messungen an geeigneten Proben. Derart gelang der Nachweis eines Trends der strukturellen und elektronischen Annäherung der interstitiell stabilisierten Clusterkomplexe an intermetallische Phasen im Zuge einer fortschreitenden Clusterkondensation. Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse beider Verbindungsklassen im Sinne polarer intermetallischer Phasen konnte mittels Bandstrukturrechnungen bestätigt werden.

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten gelang es zudem, die strukturelle Vielfalt der Clusterkomplexe in den Systemen Pr/T/X (X = Cl, Br, I; T = Fe, Co, Ir, Os, Pt, Rh, Ru) und Tb/Ir/Cl mit Hilfe der Synproportionierungsrouten zu erweitern.

Derart konnten drei Strukturtypen erhalten werden, die isolierte, oktaedrische  $\{TR_6\}$ -Clustereinheiten aufweisen. Für die dargestellten Verbindungen  $\{TPr_6\}Br_{10}$  (T = Fe, Os) des  $\{TR_6\}X_{10}$ -Typs wurde der Zusammenhang zwischen einer auftretenden strukturellen Verzerrung und der elektronischen Struktur näher ergründet. Mit den Verbindungen  $\{TPr_6\}I_{12}Pr$  (T = Ru, Pt) konnten zwei weitere Beispiele des  $\{TR_6\}X_{12}R$ -Typs anhand von Einkristallen röntgenographisch charakterisiert und auch hier ein Zusammenhang zwischen bestimmten, interatomaren Abständen und den elektronischen Verhältnissen mittels Bandstrukturrechnungen dargelegt werden. Die beiden erhaltenen Beispiele  $\{TPr_6\}_4Cl_{41}$  (T = Co, Ir) weisen den  $\{TR_6\}_4X_{41}$ -Typ als dritten, gehäuft auftretenden Strukturtyp der isolierten Clusterkomplexe aus.

Die oligomeren Clusterkomplexe der Seltenerdelemente konnten mit  $\{Os_3Pr_{11}\}Cl_{16}Pr$  um einen neuen Strukturtyp erweitert werden. Dieser weist trimere  $\{Os_3Pr_{11}\}$ -Clustereinheiten auf, wie sie bislang nur für Verbindungen des Gadoliniums beobachtet werden konnten und verfügt zusätzlich über diskrete Pr-Atome, die den entsprechenden bekannten Clustertrimeren fehlen. Die Verbindung  $\{Ir_4Tb_{16}\}Cl_{24}(TbCl_3)_4$  stellt ein weiteres Beispiel tetramerer Clusterkomplexe dar und weist Clustereinheiten in Form überkappter *Friauf*-Polyeder und zusätzliche diskrete Tb-Atome auf. Für beide Verbindungen konnte ein Zusammenhang zwischen auftretenden, konzertierten Verzerrungen und ihrer elektronischen Struktur mittels Bandstrukturrechnungen nachgewiesen werden.

Die Clusterverbindungen des kubischen  $\{TR_3\}X_3$ -Typs bilden dreidimensionale Netzwerke von helikalen, einander durchdringenden Clusterketten. Mit den Verbindungen  $\{TPr_3\}Br_3$  ( $T = Os, Rh, Pt$ ) konnten drei weitere Beispiele mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Insbesondere zum Vergleich mit entsprechenden intermetallischen Verbindungen wurden zudem Bandstrukturrechnungen zu diesen und kettenförmigen Clusterkomplexen mit achtfach koordinierten, interstitiellen Atomen durchgeführt.

Intermetallische Verbindungen wurden im Sinne einer *flux-growth*-Synthese in den Systemen T/Pr ( $T = Co, Ni, Pt$ ), T/Tb ( $T = Au, Pd, Rh, Ru$ ) und T/Er ( $T = Rh, Pd$ ) erhalten. Aufgrund des Verhältnisses von  $R/T \geq 1$  ist dabei eine Strukturbeschreibung mittels R-Koordinationspolyedern um ein zentrales Übergangsmetallatom sinnvoll. Derart konnte mit  $Pt_3Pr_4$  ein neuer Strukturtyp gefunden werden, der als Schichtstruktur von  $\{PtPr_n\}$ -Polyedern beschrieben werden kann. Ähnliche Schichtstapelungen in unterschiedlicher Ausführung konnten auch für die Verbindungen  $AuTb_2$ ,  $Ni_3Pr_7$ ,  $T_3Tb_7$  ( $T = Rh, Pd$ ) und  $Ru_2Tb_5$  beobachtet werden. Die Verbindungen  $Co_7Pr_{17}$  und  $Pd_7Er_{17}$  weisen hingegen eine komplexe Struktur aus unterschiedlich ausgerichteten Polyederclustern auf. Mit  $Rh_2Er_3$  gelang zudem die Darstellung einer Verbindung mit Ketten flächenkondensierter  $\{RhEr_8\}$ -Würfel und quadratischer Antiprismen. Diese ist für einen Vergleich mit Clusterkomplexen der Seltenen Erden besonders dienlich, da ähnliche Kettenstrukturen auch für diese Verbindungsklasse bekannt sind; und so konnten entsprechende Gemeinsamkeiten anhand dieser Verbindung besonders verdeutlicht werden.

Zudem wurden vier Clusterkomplexe mit endohedralen Nichtmetallatomen (E) erhalten, die mit  $\{N_4Pr_9\}Br_{16}$  und  $\{NTb_2\}Cl_3$  neue Beispiele bereits bekannter bzw. mit  $\{N_4Pr_{10}\}Cl_{20}Pr$  und  $\{O_4Tb_8\}Cl_{15}$  zwei bislang unbekannte Strukturtypen repräsentieren.