

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten dreizehn neue Seltenerdmetallverbindungen synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Hierbei ist mit Ausnahme von Schichtstrukturen jede Kondensationsklasse der Seltenerdmetall-Clusterkomplexverbindungen vertreten.

In der Klasse der monomeren Cluster konnten neue Vertreter des  $\{ZM_6\}X_{10}$ - sowie des  $\{ZM_6\}X_{12}M$ -Typs charakterisiert werden. Die Cluster liegen in beiden Strukturen auf unterschiedliche Weise über die Ligandenmatrix verknüpft vor. Im  $\{ZM_6\}X_{12}M$ -Strukturtyp existiert zusätzlich das Strukturmotiv diskreter Seltenerdmetalllagen. In dieser Kondensationsklasse wurde darüber hinaus  $Cs_2Lu[\{CLu_6\}Cl_{18}]$  untersucht. Es die einzige bekannte Verbindung mit gänzlich unverknüpften Clustereinheiten ist. Da nicht interkalierte Clustermonomere der Seltenerdelemente unbekannt sind, findet ein Vergleich mit der verwandten Verbindung  $K_4[\{Ta_6\}Cl_{18}]$  statt.

In der Kondensationsklasse der oligomeren Cluster konnte mit  $\{Ru_3Gd_{11}\}Cl_{15}$  die dritte Verbindung mit zu Trimeren flächenkondensierter Oktaeder beschrieben werden. Mit der Darstellung von  $\{Ru_4Gd_{16}\}Br_{24}(GdBr_3)_4$  wurde darüber hinaus ein weiterer Vertreter mit tetrameren Clustern charakterisiert. Letzterer wurde topologisch wie elektronisch mit  $\{Ru_4Gd_{16}\}Br_{23}$  sowie mit den isotypen Verbindungen  $\{Os_4Sc_{16}\}Cl_{24}(ScCl_3)_4$  und  $\{Ru_4Sc_{16}\}Cl_{24}(ScCl_3)_4$  verglichen. Durch Substitution des endohedralen Atoms konnte in beiden Oligomerentypen ein elektronisch bedingter Verzerrungsprozess beobachtet werden.

Die synthetisierten Verbindungen  $\{RhY_3\}I_3$ ,  $\{CoGd_3\}I_3$ ,  $\{RuGd_3\}Br_3$  und  $\{OsGd_4\}Cl_4$  zeigen das Strukturmotiv zu Ketten kondensierter Cluster. Auffällig ist die Erhöhung der Koordinationszahl auf (6+1) (in  $\{ZM_3\}X_3$ ) bis 8 (in  $\{ZM_4\}X_4$ ). Ketten kantenkondensierter Tetraeder wurden durch die Interkalierung der Nichtmetall-elemente Sauerstoff und Stickstoff realisiert ( $\beta$ - $\{NGd_2\}Cl_3$  und  $\{O_4Gd_3\}Cl_{15}$ ).

Der formal höchste Kondensationsgrad wurde in den intermetallischen Phasen  $\{Ru_2Lu_3\}$  und  $\{Rh_4Gd_5\}$  realisiert.

Mittels LMTO-Berechnungen wurde die Bindungssituation von insgesamt 27 Verbindungen untersucht, sodass ein näherer Einblick in die elektronische Situation dieser Verbindungsklasse gewonnen werden konnte.

In Abhängigkeit vom Kondensationsgrad konnte der Anstieg metallischer Wechselwirkungen und eine weitgehende Abnahme der „magischen“ clusterbasierenden Elektronenanzahl festgestellt werden. Homoatomare Wechselwirkungen nehmen ebenfalls mit steigender Kondensation zu, spielen aber auch in hochkondensierten Phasen nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund einer fehlenden quantitativen Erfassung des Kondensationsgrades ist es schwierig, Aussagen zur Korrelation dieser mit der Bindungssituation zu treffen. Dennoch scheint die Kondensation die Funktion einer Optimierung des Elektronenhaushaltes innezuhaben.

In einigen Strukturen konnte eine geringe Korrelation zwischen räumlicher Nähe und bindendem Charakter festgestellt werden. Die räumliche Nähe dieser sekundären Wechselwirkungen scheint eine Konsequenz primärer Bindungen zu sein (z. B in  $\alpha$ - $\{NGd_2\}Cl_3$ ).

Die Untersuchung verschiedener Verbindungen eines Systems Z/M/X zeigte zwar verschiedenartige Bindungsverhältnisse, eine elektronische Präferenz für einen Strukturtypen ließ sich aber nicht feststellen (z. B. zwischen  $\{\text{OsGd}_6\}_{12}\text{Gd}$  und  $\{\text{OsGd}_6\}_{10}$ ).