

## Abstract

One prolific class of the reduced rare earth metal (R) halides (X) is the broad family of the R cluster compounds. Typically, these rare earth metal atom clusters encapsulate an endohedral atom Z, which is a main group (E) or a transition metal (Tn) atom. In particular, a sharp distinction between these two classes of endohedral atoms arises from the different bonding features of the respective interstitials. More specifically, in the case Tn interstitials significant Tn-R bonding is at hand and, hence, the Tn centered cluster compounds should be viewed in *Werner's* sense of coordination networks. Alternatively, the R clusters encapsulating Tn atoms may be depicted as pieces of polar intermetallics that are enclosed by halide ligands. These Tn centered R clusters are of great interest because of a remarkable structural chemistry, interesting bonding features and complex physical properties.

Herein, the results of the experimental and theoretical investigations on the systems Tn-R-X (R = Y, La, Ce) will be presented. For instance, explorative synthesis in the ternary systems Tn-R-X (R = Y; X = Br, I) resulted in the formation of the compounds  $\{\text{CoY}_6\}\text{Br}_{10}$  and  $\{\text{TnY}_6\}\text{I}_{10}$  (Tn = Co, Ni), which are composed of discrete octahedral yttrium clusters. More specifically, the Tn atoms are enclosed by the yttrium atoms, while the halide ligands surround and interconnect the  $\{\text{TnR}_6\}$  clusters. Notably, these R clusters may condense through common edges and faces resulting in the formation of R superclusters or cluster chains. The compounds  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}\text{Cl}_{36}\text{Y}_4$  (Tn = Co, Ru, Ir),  $\{\text{Ru}_4\text{Y}_{16}\}\text{Br}_{36}\text{Y}_4$  and  $\{\text{Ru}_5\text{La}_{14}\}_2\text{Br}_{39}$  are composed of tetrameric  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}$  and pentameric  $\{\text{Ru}_5\text{La}_{14}\}$  superclusters, respectively. More specifically, the tetrameric  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}$  superclusters are significantly distorted, which tends to correlate to matrix effects as well as the electronic features of the  $\{\text{Tn}_4\text{R}_{16}\}\text{X}_{36}\text{R}_4$  family. Another prolific type of anti-*Werner* complex is the class of compounds with the general stoichiometry  $\{\text{TnR}_3\}\text{X}_3$ , which are composed of Tn centered R cluster chains. DFT-based research on the new compounds  $\{\text{TnLa}_3\}\text{Br}_3$  (Tn = Ru, Rh, Ir),  $\{\text{IrCe}_3\}\text{I}_3$  and  $\{\text{RuCe}_3\}\text{I}_3$  unfolded the subtleness of the structure type determining aspects in that system. Notably, to reveal the structural preferences in that system, a hypothetical compound “ $\{\text{RuLa}_3\}\text{Br}_3$ ” was simulated utilizing *ab-initio* methods. In summary, theoretical considerations on all classes of R cluster compounds presented in this work indicate that the Tn centered R cluster complexes should be depicted in the anti-*Werner* sense of coordination networks.

## Kurzzusammenfassung

Eine große Gruppe der reduzierten Seltenerdmetallhalogenide stellen die Seltenerdmetall (R)-Clusterkomplexe dar. Die Zentren dieser R-Cluster werden in den meisten Fällen durch ein endohedrales Atom Z belegt, welches ein Hauptgruppen- (E) oder Übergangsmetallatom (Tn) sein kann. Ein wichtiger Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen resultiert aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Orbitale des jeweiligen endohedralen Atoms mit den Orbitalen der Clusteratome. Im Falle der Übergangsmetallatom-Interstitials dominieren die Interstitial-Seltenerdmetall-Wechselwirkungen gegenüber den Seltenerdmetall-Seltenerdmetall-Wechselwirkungen, sodass die Tn-zentrierten Clusterkomplexe als Komplexe im Sinne *Werners* angesehen werden sollten. Diese Verbindungen sind von großem Interesse aufgrund einer vielfältigen Strukturchemie, interessanter Bindungssituationen und komplexer magnetischer Eigenschaften. Der Fokus der vorliegenden Arbeit richtet sich dabei v.a. auf die ternären Systeme Tn-R-X (R = Y, La, Ce), wobei die Bindungssituationen der neuen Verbindungen anhand theoretischer Untersuchungen analysiert werden.

Die Strukturen der Verbindungen  $\{\text{NiY}_6\}\text{Br}_{10}$  und  $\{\text{TnY}_6\}\text{I}_{10}$  (Tn = Co, Ni) konnten durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Einkristallen charakterisiert werden und bestehen aus oktaedrischen Yttrium-Clusterkomplexen, die durch endohedrale Ni- bzw. Co-Atome zentriert werden. Auf Extended Hückel- bzw. Dichtefunktionaltheorie basierende Rechnungen an diesen Verbindungen zeigen, dass die Cluster als Komplexe im Sinne *Werners* betrachtet werden können. Die Verbindungen  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}\text{Cl}_{36}\text{Y}_4$  (Tn = Co, Ru, Ir),  $\{\text{Ru}_4\text{Y}_{16}\}\text{Br}_{36}\text{Y}_4$  und  $\{\text{Ru}_5\text{La}_{14}\}_2\text{Br}_{39}$  bestehen hingegen aus  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}$ - bzw.  $\{\text{Ru}_5\text{La}_{14}\}$ -Superclustern. Die  $\{\text{Tn}_4\text{Y}_{16}\}$ -Cluster können dabei als *Friauf*-Polyeder aufgefasst werden, während die  $\{\text{Ru}_5\text{La}_{14}\}$ -Supercluster aus gestauchten, zweifach überkappten hexagonalen Lanthan-Antiprismen bestehen, in die Ru-Fünfringe eingelagert sind. Die Verbindungen  $\{\text{TnLa}_3\}\text{Br}_3$  (Tn = Ru, Rh, Ir),  $\{\text{IrCe}_3\}\text{I}_3$  und  $\{\text{RuCe}_3\}\text{I}_3$  sind aus Clusterketten aufgebaut. Dabei tritt für Vertreter dieser Seltenerdmetallclusterfamilie, die durch ein endohedrales Atom der achten Gruppe zentriert werden, eine Konkurrenzsituation zwischen zwei unterschiedlichen Strukturtypen auf. DFT-basierte Rechnungen an diversen Vertretern dieser Strukturtypen sowie an einer (*ab-initio*) simulierten hypothetischen Verbindung, „ $\{\text{RuLa}_3\}\text{Br}_3$ “, gewähren einen Einblick in die subtilen Mechanismen, die zur Ausbildung eines Strukturtyps führen können.