

IV ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden erstmals die isovalenzelektronischen Verbindungen ReO_3F , TcO_3F und ReO_3Cl in Substanz dargestellt und strukturell charakterisiert. Der Grundgedanke bei der Synthese der Verbindungen war die Kationen ReO_3^+ und TcO_3^+ durch Halogenidabstraktion zu erschaffen. Die vorausgesagte trigonal-pyramidale Struktur und die hohe Elektronenaffinität dieser Kationen sind im Zusammenhang mit den Edelgaskomplexen von großem Interesse.

Alle Verbindungen sind im gasförmigen Zustand C_{3v} -symmetrisch und besitzen deformierte tetraedrische Koordinationsgeometrien. Kristallstrukturuntersuchungen zufolge bildet ReO_3F durch Fluor- und Sauerstoffatome überbrückte, spiralförmige Ketten mit sechsfach koordinierten Rheniumatomen. Das Auftreten von Sauerstoff- und Fluorüberbrückung nebeneinander stellt die Einzigartigkeit der Struktur dar. Die Aufklärung der Struktur von TcO_3F vervollständigt die Systematik sowohl in der Reihe der Fluoroxotechnetium(VII)-Komplexe, wie auch in der Reihe der MO_3F -Verbindungen der siebten Triade des PSE. Der Kristallstrukturanalyse zufolge ist TcO_3F ein fluorverbrücktes, zyklisches Dimer und stellt somit ein Bindeglied zwischen polymeren ReO_3F und monomolekularen MnO_3F dar. Die verzerrte oktaedrische Umgebung der Technetiumatome wird durch intermolekulare Wechselwirkungen der Sauerstoffatome vervollständigt. Die dritte Verbindung, ReO_3Cl , ist hingegen in allen Aggregatzuständen monomolekular mit *pseudo*-tetraedrischer Koordinationsgeometrie.

Leider gelang es bisher nicht diese sehr reaktiven Verbindungen in schwach koordinierte MO_3^+ -Salze zu überführen. Die Versuche der Halogenidsubstitution führten teilweise zu unerwarteten Ergebnissen. So wurde infolge einer Reaktion von ReO_3Cl mit Lewis-Säuren die erste Trichlordioxoverbindung erhalten. Laut der röntgenkristallographischen Untersuchung ist ReO_2Cl_3 ein zyklisches Dimer mit zwei symmetrischen Chlorüberbrückungen. Auf die monomere, C_{2v} -symmetrische Form der Verbindung in Lösung weisen die Raman-spektroskopischen Untersuchungen und Dichtefunktionalrechnungen hin. Die ersten Reaktionen von ReO_2Cl_3 zeigten, dass die Verbindung sowohl als Chloriddonor, wie auch als Chloridakzeptor fungieren kann. Die zu ReO_2Cl_3 analoge Fluorverbindung, ReO_2F_3 , kristallisiert in vier unterschiedlichen strukturellen Modifikationen als zyklisches Trimer, zyklisches Tetramer und zwei offenkettige Polymere. In allen Formen der Verbindung werden durch Fluor-

verbrückungen deformierte *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrien ausgebildet, mit zwei doppeltgebundenen Sauerstoffatomen in *cis*-Position.

Die Lücke in der strukturellen Charakteristik der Fluoroxorhenium(VII)-Verbindungen wurde durch die Kristallstrukturanalyse von ReOF_5 geschlossen. Die Verbindung liegt in allen Aggregatzuständen monomolekular, mit verzerrt *pseudo*-oktaedrischer Koordination vor. Die Synthese von ReOCl_5 ist bisher nicht gelungen. Die Darstellung und strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung stellt eine anspruchsvolle Herausforderung für die weitere Erforschung der hochwertigen Übergangsmetallhalogenkomplexe dar.

Bis auf das ReO_3Cl befolgen die hier präsentierten Verbindungen die Postulate der VSEPR-Theorie, indem sie eine eindeutige Präferenz der *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie zeigen, die von Komplexen mit stark elektronegativen π -Donorliganden erwartet wird. Dabei kommt es teilweise zum Entstehen von ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen.