

### I. Einleitung

Die Chemie der Übergangsmetalloxidhalogenide beruht in der Regel auf der Bildung von Metallkationen, die mit Nichtmetallanionen über kovalente Bindung interagieren. Dabei werden hauptsächlich Fluor und Sauerstoff, seltener Chlor oder Brom als sehr reaktive Spezies mit großer Elektronegativität gern als Anion verwendet. Mit den oben genannten Anionen sind die Übergangsmetalle Osmium und Ruthenium in der Lage hohe Oxidationsstufen VI, VII und VIII zu erreichen. Durch die verschiedenen Oxidationsstufen der beiden Übergangsmetalle und den leichten Wechsel zwischen diesen Stufen sind sie zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen fähig. Dies macht die beiden Elemente zu interessanten Untersuchungsobjekten.

Die Oxidationszahl VIII ist die höchste Oxidationsstufe, die ein Element erreichen kann. Dies ist auf drei Elemente des Periodensystems, Osmium, Ruthenium und Xenon, beschränkt. Die hohen Oxidationszustände kommen normalerweise durch starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Metallen und Liganden zustande. Im Allgemeinen nimmt bei den kleinen Ionen wie  $F^-$  und  $O^{2-}$  die elektrostatische Wechselwirkung mit zunehmender Ladung des Metalls zu. Andererseits bilden die dichten Valenzorbitale der Sauerstoff- und Fluorliganden, die sterisch nur wenig anspruchsvoll sind, mit den Metallorbitalen durch die gute Überlappung starke kovalente Bindungen, so dass diese Metalle in solchen hohen Oxidationsstufen existieren können.

Während Sauerstoff als Ligand die Fähigkeit hat, die Oxidationsstufe VIII des Osmiums in  $OsO_4$  zu stabilisieren, führt Fluor trotz seiner höheren Elektronegativität zur Destabilisierung dieser Oxidationsstufen. Zum Beispiel existiert  $OsF_8$  nicht und die Existenz von  $OsF_7$  ist äußerst fragwürdig. Im Allgemeinen führt der Austausch von Sauerstoff gegen Fluor zur Destabilisierung dieser Oxidationsstufen. Bei diesem Austausch erhöht sich das Oxidationsvermögen des Osmiums, infolgedessen nimmt die Stabilität der Verbindungen ab. Die Zunahme der Oxidationsstärke bzw. Destabilisierung der Oxidationsstufen nimmt in der Reihe  $OsO_4 < OsO_3F_2 < cis-OsO_2F_4$  zu<sup>[1]</sup>. Die drei genannten Osmium(VIII)-Verbindungen mit den Koordinationszahlen IV und VI sind bekannt und vollständig charakterisiert. Wenig ist bekannt über Osmium(VII)-Verbindungen. Dies liegt vorwiegend an ihrer geringen Stabilität und den Schwierigkeiten bei der Synthese.

$\text{OsOF}_5$ <sup>[2,3,4,5,7]</sup> und  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ <sup>[2,6]</sup> sowie  $\text{OsF}_7$ <sup>[8]</sup> und  $\text{OsO}_4$ <sup>[-9,10]</sup> sind in der Literatur beschrieben. Die Existenz der letzten drei Verbindungen in Substanz ist äußerst fragwürdig, da bis heute keine zweifelsfreien Nachweise dafür geliefert worden sind. Die zwei Osmium(VI)-oxidhalogenide  $\text{OsOF}_4$ <sup>[11]</sup> und  $\text{OsOCl}_4$ <sup>[12]</sup> sind in der Literatur durchaus bekannt. Die physikalischen Eigenschaften von  $\text{OsOF}_4$  sind in die Literatur nicht einheitlich beschrieben, außerdem sind die Strukturinformationen, wie die Anordnung der Atome im Festkörper und die Symmetrie der Moleküle, mangelhaft oder nicht existent.

Ruthenium ist neben Osmium das einzige in der Oxidationsstufe VIII auftretende Metall in  $\text{RuO}_4$ . Als Fluorid und Oxidfluorid erreicht es maximal die Oxidationsstufe VI im  $\text{RuF}_6$  und im  $\text{RuOF}_4$ <sup>[13]</sup> sowie die Oxidationsstufe V in  $\text{RuF}_5$  und  $\text{RuOF}_3$ <sup>[14]</sup>. Von großem Interesse sind die Strukturparameter der beiden Verbindungen  $\text{RuOF}_4$  und  $\text{RuOF}_3$ . Durch das Fehlen der Strukturparameter bleiben die direkten Vergleiche verwehrt, vor allem die Vergleiche zu den anderen  $\text{MOF}_4$ -Verbindungen wie  $\text{ReOF}_4$  und  $\text{TcOF}_4$ . Es musste bisher mit Analogieschlüssen gearbeitet werden.

In dieser Arbeit sollte versucht werden, die Osmiumoxidhalogenide  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{OsOF}_5$ <sup>[2,3,4,5,7]</sup>,  $\text{OsF}_7$ <sup>[14]</sup>,  $\text{OsOF}_4$ <sup>[16]</sup>,  $\text{OsOCl}_4$ <sup>[17]</sup> und den Oxoosmatkomplex  $\text{OsO}_4^-$  sowie die zwei Rutheniumoxidfluoride  $\text{RuOF}_4$ <sup>[11]</sup> und  $\text{RuOF}_3$ <sup>[12]</sup> zu reproduzieren und mittels der Strukturanalyse vollständig zu charakterisieren. Des Weiteren sollte versucht werden, neue Verbindungen aus dieser Gruppe zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  und  $\text{WO}_2\text{F}_2$ . Dabei wird das Ziel verfolgt, diese mit der kürzlich in unserer Arbeitsgruppe hergestellten Verbindung  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften zu vergleichen<sup>[62]</sup>.

Obwohl  $\text{CrF}_5$  bereits seit 1941 bekannt ist, sind unsere allgemeinen Kenntnisse über diese Verbindung nicht sehr groß. Beispielsweise steht eine exakte Strukturbeschreibung anhand von Einkristallen noch aus. Die Gründe hierfür sind im Wesentlichen die starke Oxidationskraft der Verbindung und die leicht thermische Abspaltung von  $\text{F}_2$  in Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Dabei geht  $\text{CrF}_5$  sehr schnell in die stabile niedervalente Verbindung  $\text{CrF}_3$  über. Dies wird bestätigt durch die leichte Oxidation von Xe zu  $\text{XeF}_2$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^+$  vom  $\text{CrF}_5$ . Literaturangaben zufolge, ist  $\text{CrF}_5$  in seiner Oxidationsstärke mit dem starken

Oxidationsmitteln  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{RuF}_6$  und  $\text{RhF}_6$ <sup>[102]</sup> zu vergleichen.

Ergänzend zu den von *Falconer et al.* 1979 veröffentlichten Ergebnissen bezüglich der Gasphasenstrukturuntersuchung, in der  $\text{CrF}_5$  monomolekular ist und abweichend von der idealen  $D_{3h}$  eine  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweist, sollte an Einkristallen die Kristallstruktur aufgeklärt werden.

Durch Zugabe der starken Lewis Säuren  $\text{SbF}_5$  bzw.  $\text{AsF}_5$ <sup>[84 85]</sup> nimmt die Oxidationsstärke von  $\text{CrF}_5$  gravierend zu. Diese Mischung wurde in die Literatur spektroskopisch als  $\text{CrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  identifiziert<sup>[85]</sup>. Die Angaben über die Anordnung der Atome im Festkörper sind bisher unbefriedigend. Mit dieser Mischung sollte versucht werden, das Hexafluorobenzol  $\text{C}_6\text{F}_6$  wie in der Literatur angegeben zu oxidieren, um den Einfluss des *Jahn-Teller-Effektes* auf den Ring untersuchen zu können<sup>[85]</sup>.