

I EINLEITUNG

Die Elemente der siebten Triade des PSE können die maximale Oxidationsstufe der Gruppe annehmen, die durch die Anzahl der Elektronen in der äußersten Schale gegeben ist (d^0s^0 -Konfiguration). Im Allgemeinen werden die höchsten Oxidationszustände nur in Verbindung mit stark elektronegativen Liganden, wie Sauerstoff oder Fluor, seltener mit Chlor, erreicht. Eine Tatsache, die hohe Oxidationszustände erstrebenswert macht, ist die stärkere Metall – Ligand -Wechselwirkung. Die elektrostatische Wechselwirkung nimmt bei den kleinen Ionen O^{2-} und F^- mit zunehmender Ladung des Metalls zu. Die Ionen sind gleichzeitig ausreichend stabil, sodass sie zusammen mit Metallen in hohen Oxidationsstufen koexistieren können, ohne einer Oxidation zu unterliegen. Andererseits führt die gute Überlappung der dichten Valenzorbitale der Sauerstoff- und Fluorliganden mit den Metallorbitalen zur Ausbildung von starken kovalenten Bindungen. Von diesen werden immer so viele wie möglich ausgebildet, was durch die kleinen Radien von Sauerstoff und Fluor in dem Sinne unterstützt wird, als sie sterisch nur wenig anspruchsvoll sind.

Bei gleichartigen Liganden gehorcht die Molekülgeometrie der Hauptgruppenelemente und der Übergangsmetalle, wenn die d-Elektronen ein sphärisches Potential aufbauen, den Prinzipien der VSEPR -Theorie ^[1]. Komplexe mit einem sechsfach koordinierten Zentralatom sind oktaedrisch, im Idealfall O_h symmetrisch, wenn die Liganden starke π -Donoreigenschaften aufweisen. Dies ist der Fall bei den MF_6 -Molekülen ($M = Mo, Tc, Ru, W, Re, Os, Ir, Pt$), die durch das ausgewogene Verhältnis zwischen maximaler Anzahl starker Bindungen und nicht allzu großer Abstoßung zwischen den Liganden besonders gut für bindungstheoretische Betrachtungen geeignet sind ^[2]. Die starken π -Donoren Sauerstoff und Fluor weisen gravierende Ähnlichkeiten bezüglich der Elektronegativität und Größe auf und können aus diesem Grund annähernd als gleichartig betrachtet werden. Dies bestätigt die Ausbildung einer diskreten *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie bei $Tc^{VII}OF_5$ und $Os^{VII}OF_5$ ^[3, 4]. Eine weitere Möglichkeit einen sechszähligen Koordinationspolyeder auszubilden bietet das trigonale Prisma, diese Form wird jedoch nur bei wenigen Komplexen mit σ - Liganden vorgefunden, wie z. B. $M(CH_3)_6$ ($M = Mo, W, Re$) ^[5].

Das Interesse an der Fluoroxo-Chemie der Übergangsmetalle, insbesondere der siebten Triade, ist jedoch in den 1990er Jahren durch die Darstellung und Strukturaufklärung von TcO_2F_3 erneut erweckt worden ^[6]. Obwohl variationsreiche Präparationsverfahren der d^0 -Halogenoxide in der Literatur beschrieben sind ^[7, 8, 9], sind die Angaben zu den Strukturen der Verbindungen mangelhaft. Die trigonal-bipyramidale, C_{2v} symmetrische Struktur der MO_2F_3 -Verbindungen ($M = \text{Tc}, \text{Re}$) ^[6, 10] und die für sauerstoffreiche, ternäre Fluoride, MO_3F , *pseudo*-tetraedrische, C_{3v} symmetrische ^[11] Struktur konnten lediglich anhand der mikrowellenspektroskopischen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase bestimmt werden. Die Anordnung der Atome im Festkörper blieb bisher unaufgeklärt.

Analog zu den gasförmigen $M^{\text{VII}}\text{O}_3\text{F}$ -Verbindungen werden für die einzigen bisher bekannten ternären Chloride, $M^{\text{VII}}\text{O}_3\text{Cl}$, ungeachtet der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Tendenz zur Ausbildung von polymeren Strukturen, in allen physikalischen Zuständen *pseudo*-tetraedrische Strukturen erwartet ^[11].

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Synthese und strukturellen Charakterisierung von ternären Fluorverbindungen des Rheniums und Technetiums in ihrer höchsten Oxidationsstufe. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei

- Untersuchung der auf einer milden Fluorierung basierenden Präparationsmethoden der $\text{Re}(\text{VII})$ -Fluoroxide
- Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse der Strukturanalyse der $\text{Re}(\text{VII})$ -Fluoroxide
- Entwicklung von neuen, milden Präparationsmethoden von TcO_3F und Röntgenstrukturanalyse der Verbindung
- Untersuchung der Lewis-Säure-Eigenschaften von TcO_3F und kristallographische Charakterisierung der Derivate.

Des Weiteren werden im Rahmen dieser Arbeit die Präparationsmöglichkeiten und Ergebnisse der Strukturanalyse von neutralen d^0 Chloroxorhenium-Verbindungen vorgestellt und diskutiert. Neben dem einzigen bisher bekannten ternären Chlorid, ReO_3Cl , wird die Synthese der ersten in Substanz fassbaren Trichlordioxo-Verbindung, ReO_2Cl_3 beschrieben.