

## II THEORETISCHER TEIL

### 1 FLUOROXORHENIUM(VII) – VERBINDUNGEN

Rhenium bildet, besonders in seinem höchsten Oxidationszustand, starke Bindungen zu Sauerstoff und Fluor aus. Diese Beobachtung wird durch die Existenz von binären Verbindungen, wie  $\text{Re}_2\text{O}_7$  <sup>[12]</sup> und  $\text{ReF}_7$  <sup>[13]</sup>, aber auch von diversen Fluoroxiden <sup>[14]</sup> bestätigt. Von den ternären Verbindungen wurden zwar zahlreiche Untersuchungen in der Gasphase und in Matrix durchgeführt <sup>[10, 11, 15]</sup>, die Aufklärung der Anordnung der Atome im Festkörper blieben die Autoren jedoch schuldig. Lediglich Trifluordioxorhenium wurde einschließlich einer Einkristallstruktur -Untersuchung von  $\text{KRe}_2\text{O}_4\text{F}_7 \cdot 2 \text{ReO}_2\text{F}_3$  charakterisiert <sup>[16]</sup>. Analog zu  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  <sup>[6]</sup> liegt die Verbindung im Addukt als ein durch Fluoratome überbrücktes Polymer vor.

Für die an Fluor reichere Verbindung, das  $\text{ReOF}_5$  erwartet man im kristallinen Zustand eine ähnliche Struktur wie sie bei  $\text{TcOF}_5$ ,  $\text{OsOF}_5$  und  $\text{IOF}_5$  <sup>[4, 17, 18, 19]</sup> vorgefunden wird. Sämtliche  $\text{MOF}_5$  -Verbindungen sind in allen physikalischen Zuständen monomolekular, mit einer *pseudo*-oktaedrischen Koordination der Metallatome.

Weniger verlässlich sind die Berichte über Fluortrioxorhenium. Die Struktur von monomolekularem  $\text{ReO}_3\text{F}$  ist eindeutig *pseudo*-tetraedrisch. Dies wird durch die mikrowellenspektroskopische Untersuchungen in der Gasphase und in  $\text{N}_2$  Matrix <sup>[10, 11]</sup> belegt und von den DFT Berechnungen unterstützt <sup>[20]</sup>. Weil die Verbindung im Zusammenhang mit Edelgas-Reaktionen äußerst interessant erschien, wurde die Aufklärung der Festkörperstruktur als eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit betrachtet. Würde nämlich in der Struktur der Fluor-substituent sterisch wenig abgeschirmt vorliegen, wäre es möglich durch Fluorid-Abstraktion ein schwach koordiniertes, trigonal-pyramidales und zu einer Reaktion mit Edelgasen fähiges  $\text{ReO}_3^+$  -Kation zu erzeugen.

Bei der Lösung des Problems stellen die kürzlich entschlüsselten Strukturen der zu  $\text{ReO}_3\text{F}$  isoelektronischen Verbindungen  $\text{MnO}_3\text{F}$  und  $\text{TcO}_3\text{F}$  keine Hilfe dar. Die erstgenannte Verbindung ist in allen Aggregatzuständen monomolekular, mit einer *pseudo*-tetraedrischen Koordination des Metallatoms <sup>[21]</sup>. Die Struktur des Tc(VII)-fluoroxids wird im weiteren Teil dieser Arbeit ausführlich erklärt (Kapitel 2), an dieser Stelle kann schon verzeichnet werden, dass die Verbindung bimolekular mit einer *pseudo*-oktaedrischen Koordination der Technetiumatome vorliegt <sup>[22]</sup>. Von weiteren in Substanz dargestellten Verbindungen vom Typ  $\text{AO}_3\text{F}$ , z. B.  $\text{OsO}_3\text{F}$ ,  $\text{IO}_3\text{F}$  und  $\text{ClO}_3\text{F}$  <sup>[5, 23, 19]</sup> werden in der Literatur keine kristallographischen Angaben genannt.

Unter Berücksichtigung der bekannten physikalischen Eigenschaften von  $\text{ReO}_3\text{F}$ , d. h. des ziemlich niedrigen Dampfdrucks und der sehr beschränkten Löslichkeit, kann angenommen werden, dass die Verbindung im festen Zustand eine polymere Struktur besitzt. Einen weiteren Hinweis hierfür stellt die zunehmende Tendenz der Fluoroxide zur Polymerisierung in Richtung  $\text{Mn} \rightarrow \text{Tc}$  dar. Für die Ausbildung der bevorzugten *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie der Rheniumatome im  $\text{ReO}_3\text{F}$  gibt es zwei Alternativen:

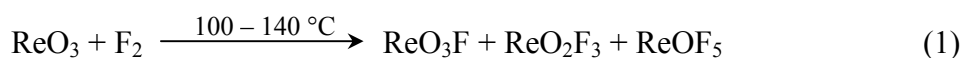
- das Überbrücken tritt durch dreifach koordinierte Fluoratome auf,
- bei zweifach koordinierten Fluoratomen muss eine Sauerstoff-Brückenbindung vorhanden sein.

## 1.1 FLUOROTRIOXORHENIUM

### 1.1.1 Synthese und Eigenschaften von Fluortrioxorhenium

In Anlehnung an die Literaturangaben wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Präparationsmethoden der Verbindung erneut untersucht. Sämtliche der bekannten Synthesemöglichkeiten von  $\text{ReO}_3\text{F}$  sind weit entfernt von Perfektion in Bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produktes. In einer Reihe von Versuchen wurden die vorgestellten Methoden optimiert, ein alternativer, effizienterer Weg konnte jedoch nicht erarbeitet werden.

I. Infolge einer Elementfluorierung von  $\text{Re(VI)}$ -oxid in einem offenen System entsteht relativ reines  $\text{ReO}_3\text{F}$ , wenn die Reaktionstemperatur unterhalb  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten wird.



Unter anderen Bedingungen werden bevorzugt die an Fluor reicheren Verbindungen,  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  und  $\text{ReOF}_5$ , gebildet. Obwohl die Beiprodukte schon bei Raumtemperatur durch eine Sublimation im Hochvakuum abgetrennt werden können, ist die erhaltene Menge von  $\text{ReO}_3\text{F}$  gering. Anzunehmen ist, dass entweder das in Spuren im Fluor vorhandene  $\text{HF}$  mit dem Quarzglas unter Wasserbildung reagiert, oder ein vollkommener Feuchtigkeitsausschluss während der Reaktion nicht gewährleistet werden kann. In beiden Fällen erfolgen eine Hydrolyse von  $\text{ReO}_3\text{F}$  zu der leicht flüchtigen Säure,  $\text{HReO}_4$ , und dadurch eine erhebliche Verringerung der Ausbeute.

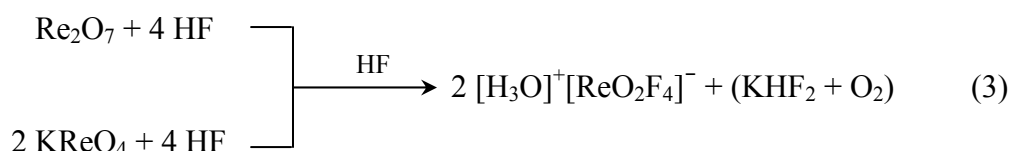
II. Die Cl – F -Substitutionsreaktion und die milde Fluorierung von Re(VII)-oxid und Re(VII)-Sauerstoffsalzen mittels wasserfreien Fluorwasserstoffs führt zu folgenden Ergebnissen:

·  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  reagiert mit HF bei Raumtemperatur unter einer intensiven Gasentwicklung zu einem zartgelb gefärbten Feststoff<sup>[24]</sup>.



Nach der Abtrennung von den leicht flüchtigen Komponenten im Hochvakuum kann eine geringe Menge des Rohprodukts durch Sublimation isoliert werden. Die grünliche Färbung der amorphen Substanz weist auf die Gegenwart von Rhenium-Verbindungen mit niedriger Wertigkeit hin. Diese Verunreinigung führt zu einer sehr schnellen Zersetzung der Substanz. Versucht man andererseits den leichtgelben Feststoff direkt in HF bei 70 °C aufzulösen, so entsteht eine klare, beinahe farblose Lösung, aus der jedoch nur eine geringe Menge von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_2\text{F}$  auskristallisiert werden kann<sup>[25]</sup>.

·  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{KReO}_4$  lösen sich beinahe vollständig in HF bei 90 °C<sup>[26]</sup>. Durch das Abkühlen der leichtgelb gefärbten Reaktionslösung auf -78 °C entstehen lediglich farblose Kristalle eines  $[\text{ReO}_2\text{F}_4]^-$  -Salzes.



III. Eine effiziente Syntheseroute von  $\text{ReO}_3\text{F}$  bietet die Kommutierung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{ReF}_7$ . In Abhängigkeit vom Stoffmengen-Verhältnis der Reaktanden dürften aus dieser Reaktion sämtliche Re(VII)-fluoroxide in einer relativ reinen Form hervorgehen.



Führt man die Reaktion unter Einhalten der in Reaktionsgleichung 4 angegebenen Stöchiometrie durch oder setzt man  $\text{Re}_2\text{O}_7$  im Überschuss ein, entsteht ein dunkelblau gefärbter Feststoff<sup>[14]</sup>. Die dunkle Färbung der Substanz wird durch Oxide und Fluoride mit höherem

Sauerstoffinhalt als erforderlich hervorgerufen, was sich auf eine Reduktion der Re(VII) - Verbindungen durch die starke Erwärmung zurückführen lässt.

Eine Reaktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit einem Überschuss  $\text{ReF}_7$  ergibt  $\text{ReO}_3\text{F}$ , das zwangsläufig im großen Maß mit  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  verunreinigt ist.

IV. Die beste Möglichkeit der Darstellung von reinen  $\text{ReO}_3\text{F}$  bietet die Umsetzung von  $\text{KReO}_4$  mit siedendem  $\text{IF}_5$  [27].



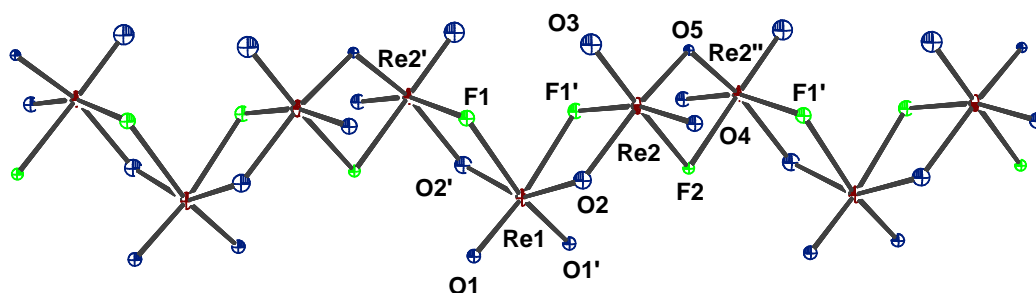
Bei 96 °C, unter Schütteln, bildet das farblose  $\text{ReO}_4^-$  -Salz mit dem im Überschuss vorliegenden  $\text{IF}_5$  eine gelbe, kolloidale Lösung. Das Fluorierungsreagens kann nach der erfolgten Reaktion zusammen mit  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  und  $\text{ReOF}_5$  im Hochvakuum abgetrennt werden. Um die Abtrennung von sämtlichen Beiprodukten zu erreichen, wird die Temperatur langsam von 25 auf 70 °C erhöht. Die Isolierung von reinen  $\text{ReO}_3\text{F}$  erfolgt anschließend durch eine Sublimation des Rückstands bei 140 °C. Die geringste Verunreinigung mit Fremdverbindungen führt zu einer unaufhaltsamen Zersetzung der Substanz. Eine sehr sorgfältige Durchführung der Reaktion liefert maximal 40 % der erwarteten Substanzmenge.

$\text{ReO}_3\text{F}$  ist ein völlig amorpher, gelber Feststoff, der beim Kontakt mit feuchter Luft unverzüglich der Hydrolyse zu  $\text{HReO}_4$  und  $\text{HF}$  unterliegt. Die Verbindung schmilzt bei 120 °C teilweise, die vollständige Schmelze wird aber nicht erreicht. Oberhalb 140 °C wird die Verbindung dunkel, was sich auf die Zersetzung zurückführen lässt. Die Löslichkeit des  $\text{ReO}_3\text{F}$  ist nur in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und THF gut, in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  sehr beschränkt worauf im Kapitel 1. 1. 4 näher eingegangen wird. Die Anwendung anderer Lösungsmittel führt zu Zersetzung der Verbindung.

Die Kristallisationsversuche von  $\text{ReO}_3\text{F}$  stellten bisher ein unüberwindliches Problem dar. Für die Einkristallstrukturuntersuchung wurde eine geringe Menge (10 – 100 mg) in einer Quarzampulle eingeschlossener, amorpher Substanz von 140 °C auf 60 °C in 1 ° - Schritten pro Minute abgekühlt. Unter diesen Bedingungen wandelt sich der größte Teil des Materials in leichtgelb gefärbte Nadeln um, die aus der restlichen braunen, glasartigen Schmelze herauswachsen.

### 1. 1. 2 Kristallstruktur von Fluortrioxorhenium

Die Struktur von  $\text{ReO}_3\text{F}$  wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei  $-100\text{ °C}$  ermittelt. Die Verbindung kristallisiert als dreifacher Zwilling in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$ . Die Elementarzelle mit dem Volumen  $204.3 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und den Gitterparametern  $a = 679.0\text{ pm}$ ,  $b = 596.6\text{ pm}$ ,  $c = 1030.6\text{ pm}$  und  $\beta = 90.057^\circ$  enthält vier Formeleinheiten.



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung eines Fragments der Struktur von  $\text{ReO}_3\text{F}$ . Die äquivalenten Atome sind mit „ ' ” gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Struktur sind die Rheniumatome über Fluor- und Sauerstoffatome zu spiralförmigen Ketten miteinander verbunden. Die Metallatome sind sehr stark deformiert *pseudo*-oktaedrisch koordiniert. Weil in beinahe allen bekannten polymeren Fluoroxiden die Verknüpfung der Moleküle über Fluoratome zustande kommt, stellt die Existenz der  $\text{Re} - \text{O} - \text{Re}$ - neben einer  $\text{Re} - \text{F} - \text{Re}$ -Überbrückung eine einzigartige Eigenschaft der  $\text{ReO}_3\text{F}$ -Struktur dar.

In der Kristallstruktur können zwei nicht äquivalente Rheniumatome, die sich nur geringfügig kristallographisch unterscheiden, identifiziert werden.

· Das Rheniumatom  $\text{Re1}$  besitzt eine perfekte lokale  $C_{2v}$  Symmetrie. Die terminalen Sauerstoffsubstituenten sind mit einem für  $\text{Re} - \text{O}$ -Doppelbindung langen Abstand von  $171.5\text{ pm}$  von dem Metallzentrum entfernt. Ähnliche  $\text{Re} - \text{O}$ -Bindungslängen werden bei  $\text{ReO}_4^-$ -Salzen ( $172\text{ pm}$ )<sup>[28]</sup>,  $\text{ReO}_3$  ( $170\text{ pm}$ )<sup>[29]</sup> und  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $169\text{ pm}$ )<sup>[30]</sup> vorgefunden. Bei den zwei überbrückenden Atomen muss es sich um ein Sauerstoff- und ein Fluoratom handeln. Die Sauerstoff-Überbrückung ist mit  $191\text{ pm}$  deutlich kürzer als die mit Fluor-Beteiligung ( $214\text{ pm}$ ). Durch den partiell heteropolaren Charakter der Fluor-Bindung lässt sich die Struktur vereinfacht als  $(-\text{OReO}_2^+)(\text{F}^-)$  beschreiben.

Aus den unterschiedlichen Bindungslängen folgen die unterschiedlichen Bindungswinkel von  $97.9^\circ$  zwischen den Atomen  $\text{Re1} - \text{F1}' - \text{Re2}$  und  $117.7^\circ$  zwischen  $\text{Re1} - \text{O2} - \text{Re2}$ . Die durch die Atome  $\text{Re2}' - \text{F1} - \text{O2}' - \text{Re1}$  und  $\text{Re1} - \text{O2} - \text{F1}' - \text{Re2}$  aufgespannten Brückenebenen sind zueinander *cis*-ständig. Im Endeffekt bilden die Rheniumatome untereinander die Bindungswinkel von  $104^\circ$  ( $\text{Re2}' - \text{Re1} - \text{Re2}$ ) bzw.  $103^\circ$  ( $\text{Re1} - \text{Re2} - \text{Re2}''$ ) aus.

· Die Koordinationssphäre des Rheniumatoms  $\text{Re2}$  ist weniger symmetrisch. Im Bezug zu  $\text{Re1}$  erfahren sowohl die terminalen, wie auch die überbrückenden Sauerstoffatome eine Verringerung des Bindungsabstands um bis zu 5 pm. Die Fluor-Brückenbindungen sind in den Koordinationssphären der beiden Rheniumatome beinahe identisch.

Die genauen Angaben zu der lokalen Umgebung der beiden unterschiedlichen Rheniumatome in der Kristallstruktur von  $\text{ReO}_3\text{F}$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

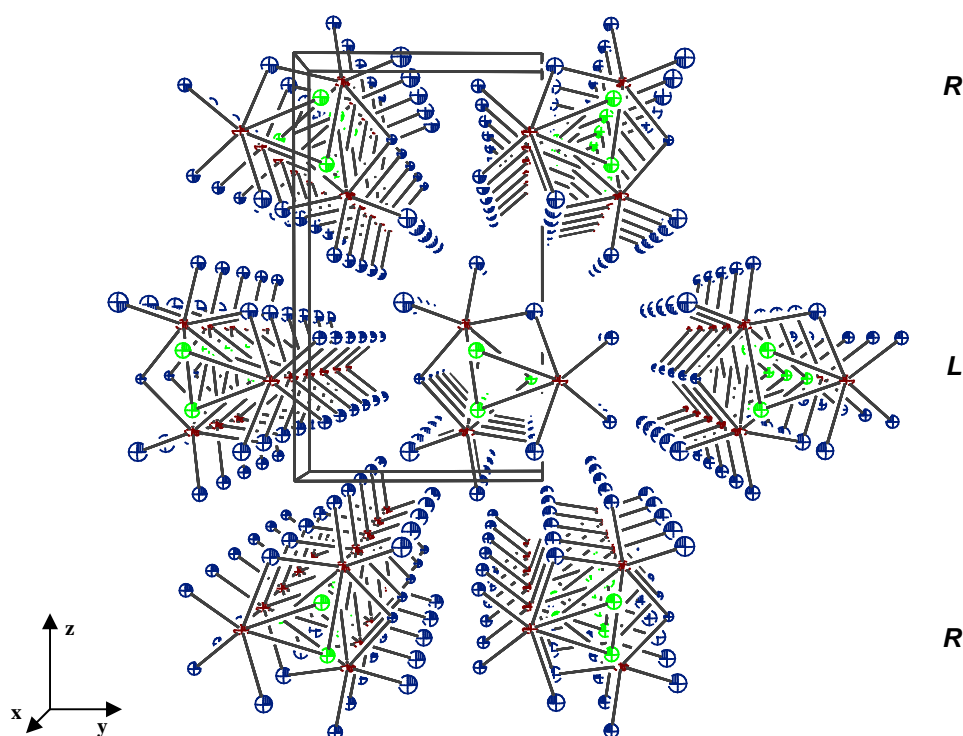
**Tabelle 1.** Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Re1}$  und  $\text{Re2}$  in der  $\text{ReO}_3\text{F}$ -Struktur.

Der Grenzwertintervall ist mit „–“ gekennzeichnet.

	$\text{Re(1)O}_3\text{F}$	$\text{Re(2)O}_3\text{F}$
$\text{Re} - \text{F}$	214.0	214.0; 214.2
$\text{Re} - \text{O}_{\text{br}}$	190.8	186.5; 190.7
$\text{Re} - \text{O}_{\text{term}}$	171.5	166.7; 168.5
$\text{F} - \text{Re} - \text{F}$	74.6	74.9
$\text{F} - \text{Re} - \text{O}_{\text{br}}$	83.1	72.6 – 83.4
$\text{F} - \text{Re} - \text{O}_{\text{term}}$	91.7; 163.4	91.0; 163.8
$\text{O}_{\text{br}} - \text{Re} - \text{O}_{\text{term}}$	101.8	96.0 – 102.1
$\text{O}_{\text{term}} - \text{Re} - \text{O}_{\text{term}}$	103.2	103.6

Innerhalb einer Kette liegen die Metallatome mit 323 pm sehr nah beieinander. Der durchschnittliche, nicht bindende  $\text{Re} \cdots \text{Re}$ -Abstand zwischen den Ketten beträgt 486 pm.

Die polymeren Ketten des  $\text{ReO}_3\text{F}$  sind in der Elementarzelle als rechts- (R) und links- (L) händige Schrauben alternierend entlang der z -Achse angeordnet.

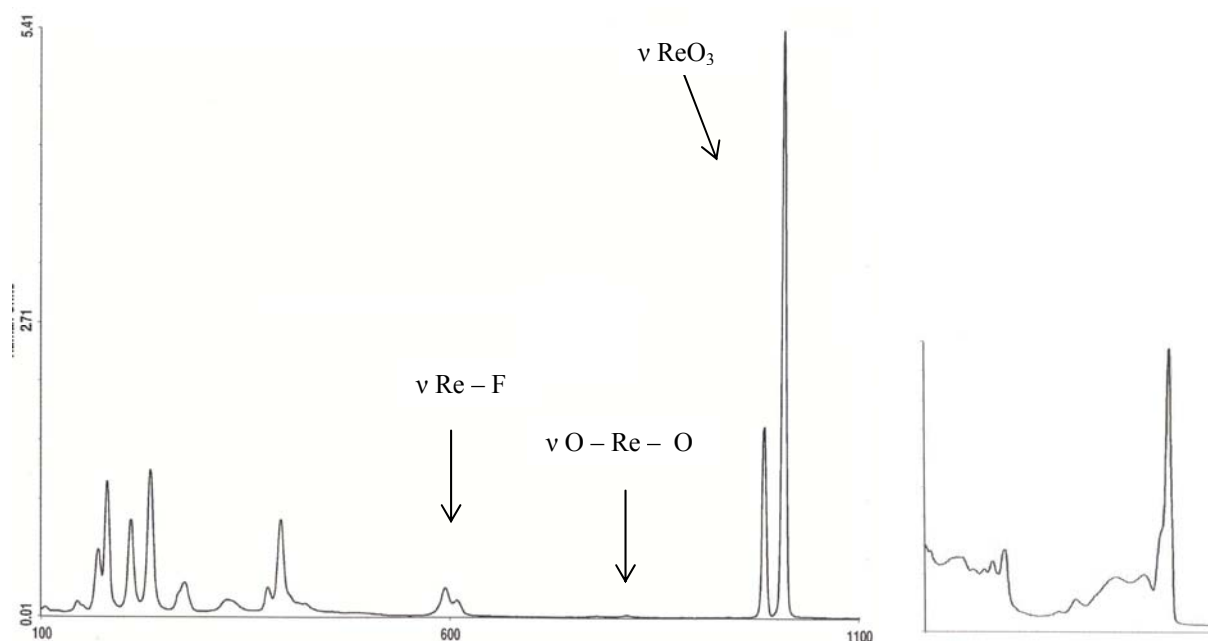


**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{ReO}_3\text{F}$  entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen kommen über die Sauerstoffatome zustande und sind sowohl bei den Kontakten  $\text{O}_{\text{term}} \cdots \text{O}_{\text{term}}$ , wie auch  $\text{O}_{\text{term}} \cdots \text{O}_{\text{br}}$  mit mindestens 289 pm länger als die Summe der van der Waals -Radien der einzelnen Atome<sup>[31]</sup>.

### 1. 1. 3 Spektroskopische Eigenschaften von Fluortrioxorhenium

Zusätzlich zu der Röntgenbeugungsuntersuchung wurde die Struktur von  $\text{ReO}_3\text{F}$  durch Raman-Spektroskopie gesichert. Das abgebildete Spektrum der kristallinen Substanz weist eine deutliche Verbesserung der Qualität im Vergleich zu der amorphen Substanz auf, wo die Lage der meisten Schwingungsbanden, insbesondere der  $\text{Re} - \text{F}$  -Schwingungen, lediglich vermutet werden konnte.



**Abbildung 1-3.** Raman-Spektren von kristallinem und amorphem (rechts)  $\text{ReO}_3\text{F}$ .

Die Schwingungsbanden der kristallinen Substanz sind im Raman-Spektrum zu höheren Frequenzen verschoben. Die intensivsten Banden bei  $1008$  und  $984\text{ cm}^{-1}$  gehören eindeutig zu den  $\text{Re}-\text{O}$ -Vibrationsschwingungen. Die Lage dieser Banden ist in nahezu allen Verbindungen, die eine  $\text{ReO}_3$ -Gruppe enthalten z. B.  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  u. a., charakteristisch. Die Valenzschwingungsbande von  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ , die bei ca.  $800-700\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre und bei  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit einer großen Intensität auftritt <sup>[32]</sup>, kann in dem Spektrum von  $\text{ReO}_3\text{F}$  lediglich vermutet werden. Deutlich kommen auch die  $\text{Re}-\text{F}$ -Schwingungen bei  $608$  und  $594\text{ cm}^{-1}$  zum Vorschein. Die geringe Intensität der Banden weist auf die hohe Polarität der Bindung hin. Bei niedrigen Frequenzen ist die Zuordnung der Banden aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Deformationsschwingungsbanden problematisch.

Die infolge der ramanspektroskopischen Untersuchung ermittelten Schwingungsfrequenzen können durch IR-Spektroskopie bestätigt werden. Neben den charakteristischen  $\text{Re}-\text{O}$  und  $\text{Re}-\text{F}$ -Schwingungen können im IR-Spektrum, im  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ -Schwingungsbereich, zwei weitere Banden bei  $807$  und  $789\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Aufgrund der sehr beschränkten Löslichkeit von  $\text{ReO}_3\text{F}$  konnte lediglich ein  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum in einer THF-Lösung aufgenommen werden, in der die Verbindung, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, monomolekular und solvenskoordiniert vorliegt. Die chemische Verschiebung liegt bei  $-100.8\text{ ppm}$ .

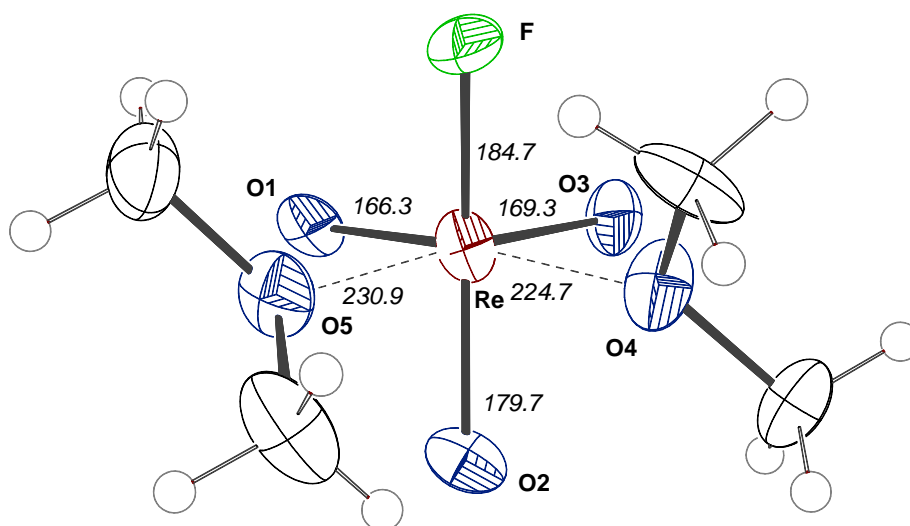


### 1. 1. 4 Eigenschaften und Kristallstrukturen von solvatisiertem $\text{ReO}_3\text{F}$

Die Anzahl der Lösungsmittel, die nicht sofort eine Zersetzung von  $\text{ReO}_3\text{F}$  herbeiführen, ist sehr beschränkt. Der im Bereich der Fluoroxo-Komplex-Chemie der Übergangsmetalle populäre Fluorwasserstoff führt im Fall von Fluortrioxorhenium zur Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ReO}_2\text{F}_4^-$ . Weitere Salze dieser Art wurden infolge der Reaktionen von der starken Lewis-Säure  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  mit Alkalimetallfluoriden und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$  synthetisiert.  $\text{Li}^+\text{ReO}_2\text{F}_4^-$  konnte auch strukturell charakterisiert werden <sup>[16]</sup>.

Lediglich aus den Donorlösungsmitteln  $\text{CH}_3\text{CN}$ , THF,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  können mit zwei Solvens-Molekülen koordinierte Strukturen erhalten werden.  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]$  wurde 1999 von Schrobilgen et. al als Ergebnis der Hydrolyse von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  präsentiert <sup>[16]</sup>. Oberhalb der Raumtemperatur, bei 60 °C, ist  $\text{ReO}_3\text{F}$  außer in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nur noch in THF löslich. Bei Verwendung von  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  als Lösungsmittel erfolgt die Zersetzung der Substanz oberhalb -10 °C, bei  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  muss die Temperatur noch niedriger gehalten werden.

Die Kristallstrukturen von  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{O}]$ ,  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$  und  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 \text{THF}]$  zeigen sehr große Ähnlichkeit mit der beschriebenen Struktur von  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]$ . Die bedeutsamen Merkmale werden am Beispiel der Struktur des erstgenannten Komplexes erläutert.



**Abbildung 4.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{O}]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Bindungsabstände sind in Pikometer angegeben.

Die Koordinationssphäre der Rheniumatome ist dank der Bindungen mit Solvens-Molekülen *pseudo*-oktaedrisch. Die untereinander *cis*-ständigen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O -Moleküle und die äquatorialen Sauerstoffatome liegen in einer Ebene. Die Koordinierung mit den Lösungsmittelmolekülen erfolgt über zwei lange Kontakte (231 pm, 225 pm) über deren Sauerstoffatome. Die äquatorialen Sauerstoffsubstituenten O1 und O3 sind unter einem Winkel von 104.5° durch Doppelbindungen der Länge 166 pm und 169 pm am Rhenium gebunden. Eine deutliche Vergrößerung des Bindungsabstands auf 180 pm erfährt das zu Fluor *trans*-ständige Sauerstoffatom. Die starke Abstoßung der freien Elektronenpaare der äquatorialen Sauerstoffatome bewirkt eine erhebliche Verkleinerung des F – Re – O2 -Bindungswinkels auf 149°.

Die relevantesten Strukturparameter der ReO<sub>3</sub>F · 2 L -Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für die Struktur [ReO<sub>3</sub>F · 2 THF] werden aufgrund der Fehlordnung die Mittelwerte angegeben.

**Tabelle 2.** Ausgewählte Strukturparameter von [ReO<sub>3</sub>F · 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O], [ReO<sub>3</sub>F · 2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O] und [ReO<sub>3</sub>F · 2 THF].

	[ReO <sub>3</sub> F · 2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O]	[ReO <sub>3</sub> F · 2 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O]	[ReO <sub>3</sub> F · 2 THF]
Re – O1	166.3	170.3	170.2
Re – O2	169.3	170.8	170.1
Re – O3	179.7	177.8	178.9
Re – F	184.7	185.8	185.3
Re ⋯ O4	224.7	229.2	223.8
Re ⋯ O5	230.9	229.2	227.1
O1 – Re – O2	104.5	104.0	103.6
O1 – Re – O3	104.5	101.0	96.3
O2 – Re – O3	100.3	101.2	99.8
O3 – Re – F	149.1	148.8	149.4
O4 ⋯ Re ⋯ O5	81.9	79.1	78.4

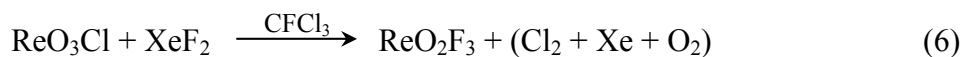
## 1.2 TRIFLUORDIOXORHENIUM

In Rahmen von Versuchen,  $\text{ReO}_3\text{F}$  durch eine Cl – F -Substitution zu erhalten, wurde eine zartgelb gefärbte und in  $\text{CFCl}_3$  bei Raumtemperatur sich nicht zersetzende Substanz erhalten, die als Trifluordioxorhenium identifiziert werden konnte.

Die Kenntnisse über Trifluordioxo-Komplexe beschränken sich auf fünf Verbindungen:  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{TcO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_3$  und  $\text{ClO}_2\text{F}_3$ . Sämtliche dieser Komplexe sind in der Gasphase monomolekular und  $C_{2v}$ -symmetrisch, was durch zahlreiche spektroskopische Untersuchungen und *ab initio*-Berechnungen belegt wird [10, 23, 33]. Die Koordinationssphäre der Zentralatome ist trigonal-bipyramidal mit, entsprechend den Postulaten der VSEPR -Theorie, zwei Sauerstoffatomen in äquatorialen Position. Im Festkörper weisen die Verbindungen eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von zyklischen, trimeren ( $\text{ReO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_3$ ) [34] und polymeren ( $\text{ReO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{TcO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ ) [16, 6, 23] Strukturen auf.

### 1.2.1 Synthese und Eigenschaften von Trifluordioxorhenium

$\text{ReO}_2\text{F}_3$  entsteht bei der Fluorierung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{XeF}_2$ .



Das vorsichtige Erwärmen der Reaktionsmischung von  $-40\text{ °C}$  auf Raumtemperatur unter einer ständigen Druck-Reduktion, bringt einen zartgelb gefärbten, mikrokristallinen Feststoff zum Vorschein. Die Substanz, die nach der Abtrennung der flüchtigen Komponenten im Hochvakuum bei  $0\text{ °C}$  erhalten wird, ist homogen und nur unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur stabil. Das beschriebene Verfahren weist eindeutige Vorzüge gegenüber dem bekanntem Syntheseweg über  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{XeF}_6$  in  $\text{HF}$  [16] auf, da die Verwendung von  $\text{XeF}_6$  vermieden wird, dessen Hydrolyseprodukt das explosive  $\text{XeO}_3$  ist. Die Präparation von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ist mit einem großen Aufwand verbunden, aber der Einsatz von leicht zu handhabbaren  $\text{XeF}_2$  als Fluorierungsmittel ist sehr vorteilhaft.

Die Verbindung ist sehr gut in  $\text{SO}_2\text{FCl}$  und in sehr geringen Maß in  $\text{HF}$  und  $\text{CFCl}_3$  löslich. In Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen können vier unterschiedliche kristallographische Modifikationen der Verbindung erhalten werden. Um einen aufschlussreichen Vergleich der Strukturparameter zu erzielen, wurden die Röntgenbeugungsuntersuchungen der Einkristalle bei gleicher Temperatur ( $-100\text{ °C}$ ) durchgeführt.

## 1. 2. 2 Polymorphismus von Trifluordioxorhenium

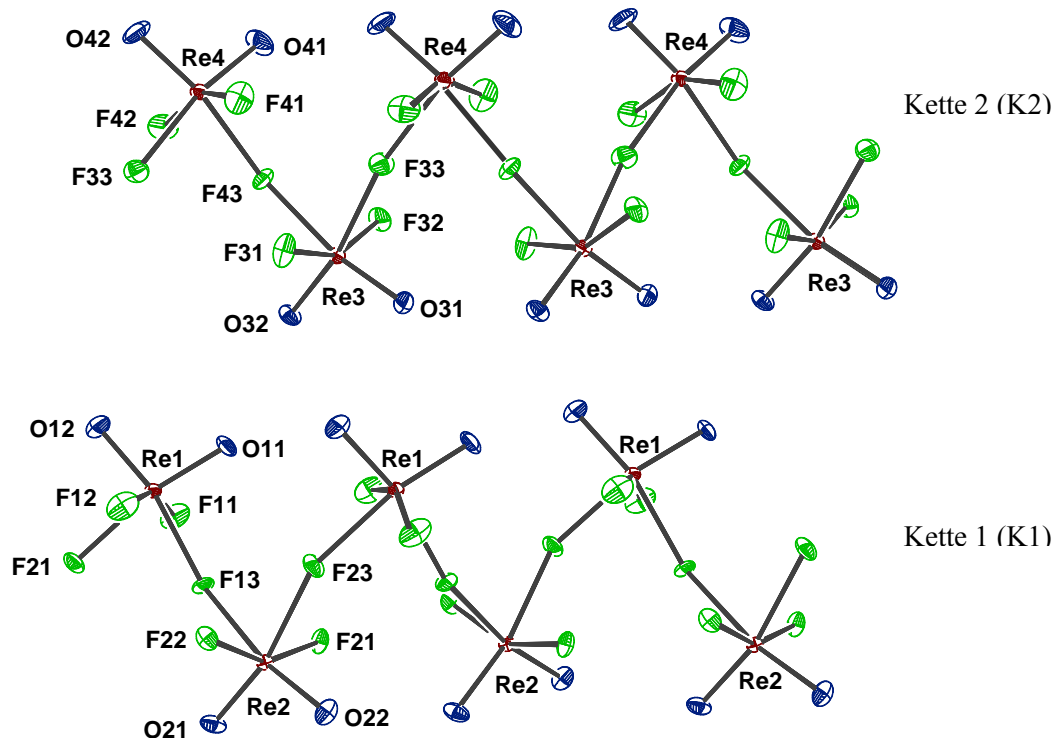
### 1. 2. 2. 1 Polymere, kettenartige Modifikationen von $\text{ReO}_2\text{F}_3$

In Fluorwasserstoff bei 70 °C ist die Löslichkeit von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  gering. Das langsame Abkühlen der abdekantierten Lösung auf 0 °C bringt farblose, nadelförmige Kristalle zum Vorschein. Durch die Röntgenbeugungsuntersuchung konnten zwei kristallographisch unterschiedliche, polymere Modifikationen der Verbindung identifiziert werden.

#### · $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$

Die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  mit einem Volumen von  $1416.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:  $a = 1539.7 \text{ pm}$ ,  $b = 999.6 \text{ pm}$ ,  $c = 924.4 \text{ pm}$  und  $\beta = 95.25^\circ$ .

Diese Struktur enthält in zwei offenen zick-zack Ketten vier kristallographisch unterschiedliche, Rheniumatome.



**Abbildung 5.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine analoge Anordnung der  $[\text{MO}_2\text{F}_4]$  -Einheiten wurde in der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  im Salz  $\text{K}[\text{Re}_3\text{O}_6\text{F}_{10} \cdot \text{ReO}_2\text{F}_3]$  <sup>[16]</sup> und auch bei  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  <sup>[6]</sup> vorgefunden.

Die zwei offenen Ketten 1 und 2 interagieren sehr schwach miteinander über die Sauerstoffatome, wobei die O··O -Kontakte mit 290 bzw. 300 pm deutlich größer als die Summe der van der Waals -Radien (284 pm) der einzelnen Atome sind. Innerhalb der Polymere sind die Rheniumatome nur 411 (K1) bzw. 415.5 pm (K2) voneinander entfernt und liegen damit deutlich näher, als für nicht direkt gebundene Atome bestimmt wurde.

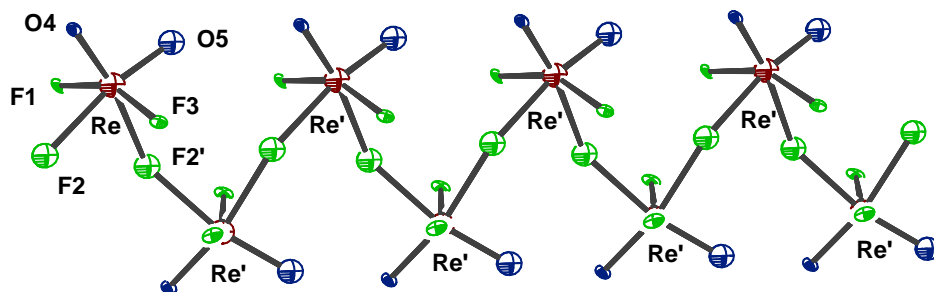
In beiden Ketten nehmen die Anordnungen der Leichtatome, die durch die Bindungswinkel  $\text{Re1} - \text{F} - \text{Re2}$  mit  $154.5$  und  $157.5^\circ$  und  $\text{Re3} - \text{F} - \text{Re4}$  mit  $154.0$  und  $169.7^\circ$  beschrieben werden, eine Mittelstellung zwischen der hexagonal dichtesten ( $130^\circ$ ) und kubischen ( $180^\circ$ ) Packung an.

Die Sauerstoffatome sind zueinander *cis*-ständig und *trans*-ständig zu den überbrückenden Fluoratomen. Derartige Anordnungen werden häufig bei den Fluoroxo-Verbindungen der Übergangsmetalle beobachtet, stehen aber im Widerspruch zu den Postulaten der VSEPR – Theorie. Laut denen sollten die doppelt gebundenen O -Atome, wegen dem größeren Raumanspruch, *trans*-ständig zueinander angeordnet sein. Die in Wirklichkeit beobachtete *cis*-Anordnung dieser Sauerstoffsubstituenten hat ihren Grund in der begünstigten Lage der bindenden p- $\pi$  Orbitale des Sauerstoffs und der d- $\pi$  Orbitale des Metalls zueinander. Der starke  $\pi$ -Donorcharakter der Sauerstoffatome gegenüber den  $t_{2g}$  Orbitalen des Metalls, der bei der *cis*-Stellung am stärksten zur Geltung kommt, führt zu einer Erhöhung des  $\pi$ -Bindungsanteils und damit zu einer Erniedrigung der Energie der bindenden Molekülorbitale und Stabilisierung des *cis*-Isomeres. Als eine weitere Folge tritt eine Verlängerung der zu Sauerstoff *trans*-liegenden Bindungen und im Fall des Trifluordioxids eine Zunahme des ionischen Charakters der M – F -Bindung auf.

#### · $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{II}$

Die zweite offenkettige, polymere Kristallmodifikation des  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  ist metastabil, wird analog zu  $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$  aus einer HF -Lösung gewonnen und kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Gruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben folgende Werte:  $a = 544.9$  pm,  $b = 494.2$  pm,  $c = 1253.7$  pm,  $\beta = 98.54^\circ$ .

In der Struktur, die große Ähnlichkeit zu  $\text{OsO}_3\text{F}_2$  aufweist <sup>[35]</sup>, sind alle Rheniumatome kristallographisch betrachtend äquivalent.



**Abbildung 6.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  – II. Die äquivalenten Fluoratome sind mit „'“ gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Innerhalb der polymeren Kette sind die Rheniumatome 406 pm voneinander entfernt und besitzen deformierte, *pseudo*-oktaedrische Koordinationssphären. Die Sauerstoffatome sind mit den für eine  $\text{Re} - \text{O}$  -Doppelbindung typischen Abstand von 168.3 pm zum Rhenium entfernt und damit um ca. 1 pm länger als in der Strukturmodifikation I vorgefunden wurde. Die Fluor-Überbrückungen sind mit 211 – 212 pm annähernd symmetrisch. In der  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  – I - Struktur werden diesbezüglich größere Differenzen beobachtet. Die Sauerstoff- und die überbrückenden Fluoratome sind zueinander *trans*-ständig angeordnet.

Die Sauerstoffatome liegen mit den Brückenatomen annähernd in einer Ebene. Die mittlere Aufweitung des  $\text{O} - \text{Re} - \text{O}$  -Bindungswinkels auf  $102^\circ$  wird durch den kleineren räumlichen Anspruch der *trans*-positionierten  $\text{Re} - \text{F}_{\text{br}}$  -Bindungen unterstützt. Die kleineren Winkel zwischen  $\text{F}_{\text{br}} - \text{Re} - \text{F}_{\text{br}}$  ( $80.4^\circ$ ) stellen eine weitere Folge dieser Bindungsverlängerung und den stärkeren Ionencharakter der Bindung dar. Die terminalen Fluoratome sind weggeneigt von den Sauerstoffdoppelbindungen und bilden in Richtung der Fluor-Überbrückungen einen mittleren  $154.3^\circ$  weiten Winkel zueinander. Die genauen Strukturparameter der offenkettigen Modifikationen des  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel (Mittelwerte) [°]  
von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ -Strukturmodifikationen I und II.

	$\text{ReO}_2\text{F}_3$ – I (Kette 1)	$\text{ReO}_2\text{F}_3$ – I (Kette 2)	$\text{ReO}_2\text{F}_3$ – II
Re – O	167.0 – 167.6	167.0 – 167.6	168.3
Re – F <sub>term</sub>	182.8 – 184.5	182.8 – 183.6	183.2; 184.6
Re – F <sub>br</sub>	208.3 – 210.7	207.7 – 210.9	211.0; 211.9
O – Re – O	101.6; 102.6	102.5; 102.2	102.3
F <sub>term</sub> – Re – F <sub>term</sub>	154.6; 153.5	154.2; 154.4	154.7
F <sub>term</sub> – Re – F <sub>br</sub>	79.1–80.9; 79.9–81.4	79.2–81.1; 79.6–80.8	80.2
F <sub>br</sub> – Re – F <sub>br</sub>	77.3; 77.2	77.8; 78.4	78.40
O – Re – F <sub>br</sub>	89.7; 92.0	89.4; 90.2	89.65
	165.3; 168.7	168.1; 167.4	167.95
Re – F <sub>br</sub> – Re	157.1; 154.5	169.7; 154.0	147.3

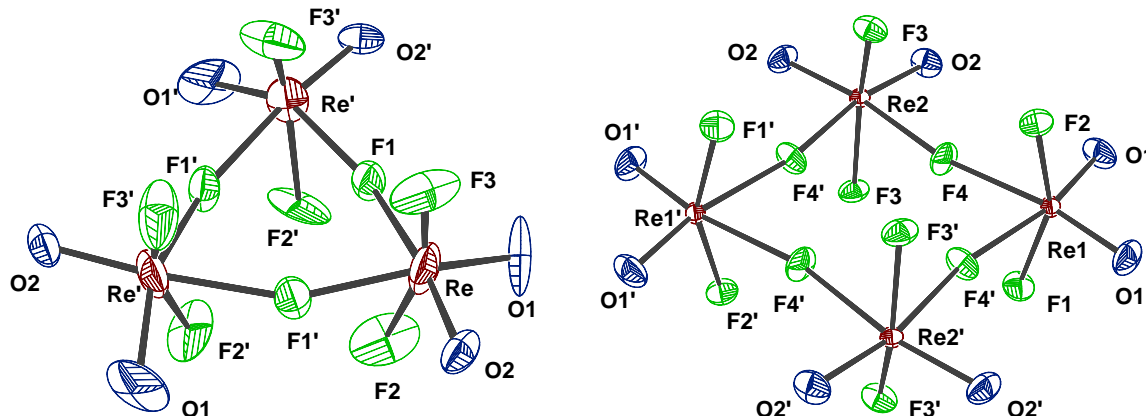
### 1. 2. 2. 2 Zyklische Modifikationen von $\text{ReO}_2\text{F}_3$

Aus  $\text{CFCl}_3$ - und  $\text{SO}_2\text{FCl}$ -Lösung kann  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  bei  $-78\text{ °C}$  in Form von sehr feinen, farblosen, nadelförmigen Kristallen erhalten werden. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten zwei zyklische Modifikationen der Verbindung identifiziert werden, eine trimere und eine tetramere. Bei den zahlreichen Reproduktionsversuchen konnte systematisch festgestellt werden, dass während die trimerere Struktur im größten Teil aus einer  $\text{CFCl}_3$ -Lösung gebildet wird, die tetramere Modifikation bevorzugt aus  $\text{SO}_2\text{FCl}$  entsteht.

$[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$  kristallisiert als Zwilling in der hexagonalen Raumgruppe  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 882.4\text{ pm}$ ,  $b = 882.4\text{ pm}$ ,  $c = 822.1\text{ pm}$  und dem Volumen  $544.3 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  enthält sechs Formeleinheiten. Die Struktur konnte aufgrund der schlechten Datensätze des Kristalls nur bis  $R1 = 0.064$  verfeinert werden.

$[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$  kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe  $\text{Cmca}$  mit diesen Gitterparametern der Elementarzelle:  $a = 1107.8\text{ pm}$ ,  $b = 999.4\text{ pm}$ ,  $c = 1347.9\text{ pm}$ .

Die *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrien erreichen die Rheniumatome in den  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ -Strukturmodifikationen III und IV durch Ausbildung von, durch Fluor überbrückten, zyklischen Formationen.



**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellung der zyklischen Strukturen von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  (Modifikationen III und IV). Die äquivalenten Atome sind mit „ ' ” gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In beiden Strukturen sind die Rhenium- und die überbrückenden Fluoratome annähernd in einer Ebene angeordnet. Während die Abweichung der Brückenatome von der  $\text{Re}_3$ -Ringebene in der  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$ -Struktur bei  $11.35^\circ$  liegt, sind es bei  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$  lediglich  $6.6^\circ$ . Die Rheniumatome befinden sich in geringen Abständen von 407 und 414 pm zueinander.

Innerhalb des sechsgliedrigen Rings sind die Fluor-Überbrückungen, ähnlich wie bei zyklischen  $[\text{TcOF}_4]_3$ <sup>[36]</sup>, sehr asymmetrisch (201.7 und 212.9 pm). Im Gegensatz dazu sind bei  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$  alle Brückenbindungen gleich (208.6 pm). Bedingt durch die Erweiterung der Ringgliedzahl von sechs auf acht findet eine Erweiterung des Bindungswinkels  $\text{Re} - \text{F} - \text{Re}$  von  $158^\circ$  auf  $167^\circ$  statt. Die terminalen Fluoratome sind in beiden Strukturen unter den Winkeln  $159^\circ$  (III) bzw.  $154^\circ$  und  $155^\circ$  (IV) ins Innere des Rings gerichtet. Die zu den Brückenbindungen *trans*-ständigen Sauerstoffsubstituenten sind bei  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$  mit ungewöhnlich langen Abständen von 172 und 174 pm von den Metallatomen entfernt. Die entsprechenden Bindungen sind bei  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$  168.8 pm lang, welches der typischen  $\text{Re} - \text{O}$ -Doppelbindungslänge entspricht.

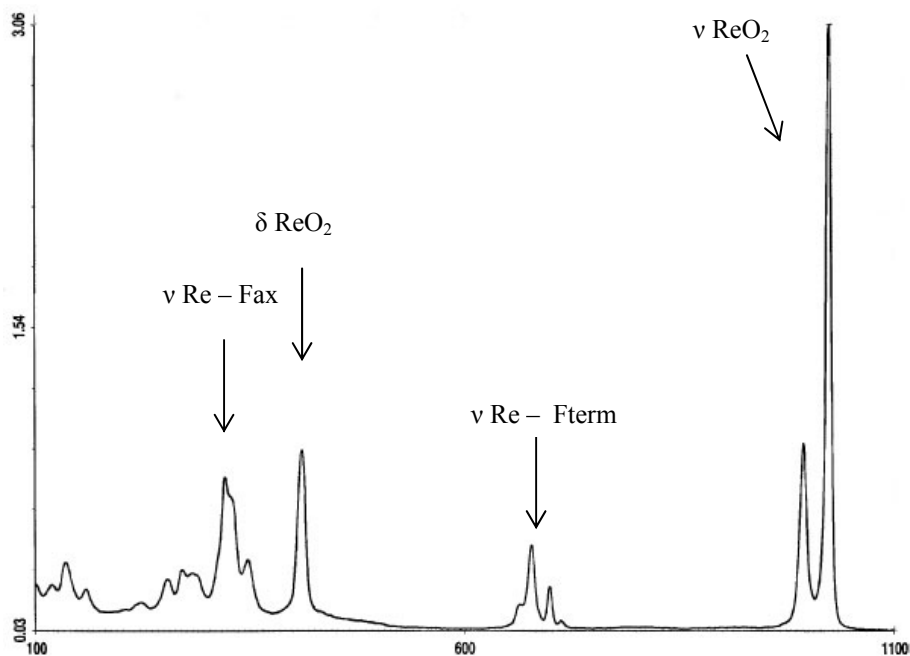
Die zyklische, trimere Modifikation von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  weist Ähnlichkeiten mit der Struktur von  $[\text{TcOF}_4]_3$ <sup>[36]</sup> auf, der sechsgliedrige Ring ist jedoch deutlich symmetrischer als es bei der Technetium-Verbindung der Fall ist.  $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$  hat einen analogen Aufbau wie  $\text{TaF}_5$  und  $\text{NbF}_5$ <sup>[37]</sup>.



### 1. 2. 3 Spektroskopische Eigenschaften von Trifluordioxorhenium

Zusätzlich zu Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde die Identität und Struktur durch Raman- und  $^{19}\text{F}$  NMR -Spektroskopie gesichert.

Betrachtet man die Struktur von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  als durch Fluor gebundene,  $C_{2v}$  symmetrische  $\text{ReO}_2\text{F}_4$  -Einheiten, dann werden 15 Raman aktive Schwingungen erwartet. Unter Berücksichtigung der Überlagerung der Schwingungsfrequenzen, insbesondere im tiefen Bereich des Spektrums, werden jedoch mehr Banden beobachtet. Dies kann einerseits auf eine niedrigere Symmetrie der Einheiten, andererseits auf die intermolekularen Wechselwirkungen hinweisen.



**Abbildung 8.** Raman-Spektrum von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  - I.

Einige der Schwingungsbanden können eindeutig zugeordnet werden. Die charakteristischen, sehr intensiven  $\text{Re} - \text{O}$  -Valenzschwingungen treten bei  $1025$  und  $995 \text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrische Valenzschwingung  $\text{Re} - \text{F}_{\text{term}}$  liegt bei  $699 \text{ cm}^{-1}$  und somit bei einer höheren Frequenz als die symmetrische Schwingung ( $678 \text{ cm}^{-1}$ ). Auch die  $\text{Re} - \text{O}$  -Deformationsschwingung bei  $411 \text{ cm}^{-1}$  kann eindeutig zugeordnet werden. Bei niedrigen Frequenzen  $488 - 119 \text{ cm}^{-1}$  liegende Banden gehören zu den  $\text{Re} - \text{F}_{\text{br}}$  -Valenz- und Deformationsschwingungen. Die Raman-Spektren von den Strukturmodifikationen II, III und IV weisen keine relevanten Unterschiede zu dem abgebildeten Spektrum auf.

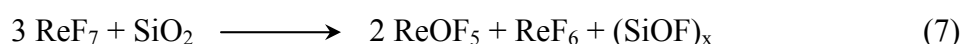
In einem bei Raumtemperatur aufgenommenen  $^{19}\text{F}$  NMR -Spektrum von  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  in einer  $\text{SO}_2\text{FCl}$  -Lösung wird ein scharfes Duplett bei -22.85 ppm und ein Triplett bei -31.6 ppm, die zueinander im Verhältnis 3:1 stehen, beobachtet. Aus dieser Verteilung der Signale kann geschlossen werden, dass die Verbindung in Lösung mono- bzw. bimolekular vorliegt.

### 1.3 PENTAFLUOROXORHENIUM

#### 1.3.1 Synthese und Eigenschaften von Pentafluoroxorhenium

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Pentafluoroxorhenium sollen die Lücke in der strukturellen Charakteristik der  $\text{Re(VII)}$  -Fluoroxokomplexe abschließen.

$\text{ReOF}_5$  wird häufig als eines der Beiprodukte bei der  $\text{ReO}_3\text{F}$  -Synthese gebildet (Reaktionsgleichungen 1 und 4). Von den drei ternären  $\text{Re(VII)}$ -fluoriden besitzt  $\text{ReOF}_5$  den niedrigsten Schmelzpunkt und lässt sich im Hochvakuum zusammen mit  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  von dem, bei Raumtemperatur nicht flüchtigen,  $\text{ReO}_3\text{F}$  abtrennen. Problematisch hingegen ist der zweite Schritt, die Trennung vom  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ . Obwohl  $\text{ReOF}_5$  den niedrigeren Dampfdruck besitzt und eine gute Löslichkeit in HF aufweist, können aus dem Gemisch nur Spuren der reinen Verbindung erhalten werden. Änderungen der stöchiometrischen Verhältnisse bei der durch die Gleichung 4 beschriebener Reaktion, zu Gunsten von  $\text{ReF}_7$ , erbringen ebenfalls nur ein Produktgemisch. Eine viel versprechende Alternative zu den genannten Reaktionen bietet die partielle Hydrolyse von  $\text{ReF}_7$  <sup>[38]</sup>.



Kondensiert man auf trockenen Quarzsand gelbes  $\text{ReF}_7$ , erhält man nach 3 Tagen Reaktionsdauer unter Schütteln eine nahezu farblose Substanz. Das Rohprodukt lässt sich im Hochvakuum abtrennen, die Kristallisation aus HF -Lösung bringt jedoch zwei unterschiedliche Kristallsorten zum Vorschein. Durch Röntgenbeugungsuntersuchung konnten feine, farblose Plättchen als  $\text{ReOF}_5$  und gelbe als  $\text{ReF}_6$  identifiziert werden. Weil beide Verbindungen leicht flüchtig und in HF sehr gut löslich sind, kann die Trennung der Verbindungen nur durch Aus-sortieren der Kristalle erfolgen. Die sehr große Hydrolyseempfindlichkeit der beiden Verbindungen macht diese Operation unmöglich.

Die erfolgreichste Möglichkeit gezielt  $\text{ReOF}_5$  darzustellen, bietet die Reaktion von  $\text{Re(VII)}$ -oxid mit dem sehr starken Fluorierungsreagens  $\text{ClF}_3$  <sup>[39]</sup>.



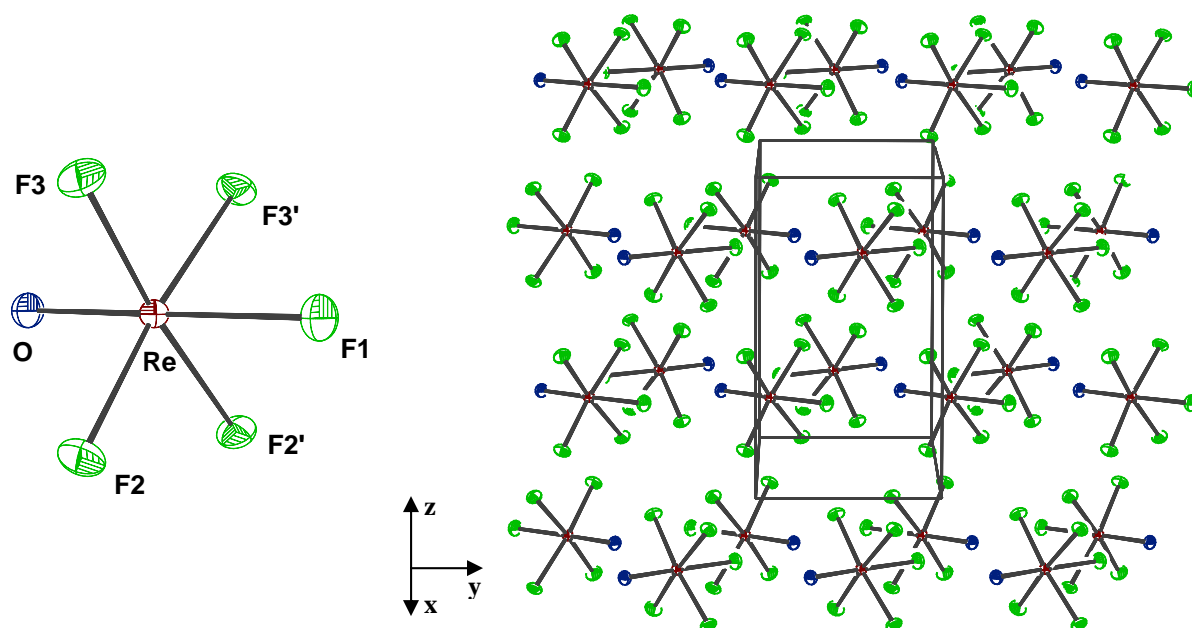
Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen wird ein zehnfacher Überschuss des Fluorierungsmittels eingesetzt. Schon beim Auftauen der Reaktionsmischung, bei Temperaturen oberhalb  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , findet eine sehr intensive Gasentwicklung statt. Eine Reduktion des Druckes ist bei dieser Reaktion nicht möglich, da  $\text{ClF}_3$  bei der Reaktion als verflüssigtes Gas vorliegt. Lässt man die Reaktionsmischung bis zum Abklingen der Gasentwicklung bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  stehen, löst sich unter Schütteln das  $\text{Re}_2\text{O}_7$  auf und es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Entfernt man nach drei Stunden Reaktionsdauer die flüchtigen Komponenten bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  im Hochvakuum, erhält man lediglich  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ .

Um die vollständige Umsetzung zu  $\text{ReOF}_5$  zu erreichen, ist eine 24 -stündige Reaktion bei Raumtemperatur nötig. Nach Entfernen der bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  flüchtigen Komponenten im Hochvakuum bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Durch Raman-spektroskopische Untersuchung konnte die Substanz als  $\text{ReOF}_5$  identifiziert werden. Die Kristallisation erfolgt durch Abkühlen einer gesättigten HF -Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei kristallisiert die Verbindung in Form von farblosen Plättchen aus.

### 1. 3. 2 Kristallstruktur von Pentafluoroxorhenium

$\text{ReOF}_5$  kristallisiert in einer orthorombischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ . In der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 928.9 \text{ pm}$ ,  $b = 493.7 \text{ pm}$ ,  $c = 856.4 \text{ pm}$  und dem Volumen  $392.80 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  sind vier Formeleinheiten enthalten.  $\text{ReOF}_5$  hat  $\text{C}_{4v}$  -Symmetrie und liegt in allen physikalischen Zuständen monomolekular vor.

Im Kristall bilden die Leichtatome eine leicht deformierte oktaedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum aus. Im Gegensatz zu der Struktur von  $\text{TcOF}_5$ , bei der ein Problem der Fehlordnung von Fluor- und Sauerstoffatomen auftritt <sup>[4]</sup>, können bei  $\text{ReOF}_5$  alle Atome eindeutig lokalisiert werden.



**Abbildung 8.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{ReOF}_5$  entlang  $[100]$ . Die äquivalenten Atome sind mit „'“ gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Sauerstoffsubstituent befindet sich mit 176 pm im geringsten Abstand zum Metallzentrum. Weil ein  $\text{Re} - \text{O}$ -Doppelbindungsabstand in der Regel bei 170 pm liegt, weist seine 3.5 %ige Verlängerung auf eine Fehlordnung in der Struktur hin. Dies wird auch von den anisotropen Verschiebungsparametern bestätigt. Die  $\text{Re} - \text{F}$ -Bindungslängen liegen oberhalb 180 pm und unterscheiden sich untereinander um bis zu 4 pm. Das *trans* zu Sauerstoff ständige Fluoratom ist übereinstimmend mit den theoretischen Berechnungen mit einem deutlich weiteren Abstand von 186 pm von Rhenium entfernt. Ähnliche Bindungsverhältnisse, d. h. eine deutliche Vergrößerung des zum Sauerstoff gegenüberliegenden  $\text{M} - \text{F}$ -Bindungsabstands im Vergleich zu den *cis*-ständigen  $\text{M} - \text{F}$ -Bindungen, werden auch in der kürzlich aufgeklärten Struktur von  $\text{OsOF}_5$  beobachtet <sup>[5]</sup>. Bei  $\text{IOF}_5$  dagegen, laut mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen und theoretischen Berechnungen, sind die entsprechenden Bindungen äquivalent <sup>[18]</sup>. Die genauen Strukturparameter von  $\text{ReOF}_5$  sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4.** Experimentell ermittelte und berechnete <sup>[4]</sup> Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von ReOF<sub>5</sub>.

	experimentell	berechnet		experimentell	berechnet
Re – O	176.2	169.8	O – Re – F1	176.9	
Re – F1	186.0	189.2	O – Re – F2	93.3	94.5
Re – F2	180.0	184.5	O – Re – F3	90.9	
Re – F3	183.8		F1 – Re – F2	88.85	85.5
			F1 – Re – F3	86.9	
			F2 – Re – F3	89.7; 175.6	89.6; 170.9

Die intermolekularen Wechselwirkungen, die zwischen den Leichtatomen F $\cdots$ F (295.8 – 304.3 pm) und O $\cdots$ F (295.6 – 304.5 pm) zustande kommen, sind sehr schwach und können bei Betrachtung der Packungseffekte vernachlässigt werden.

Der Vergleich der Strukturen von ReOF<sub>5</sub> und ReF<sub>6</sub> <sup>[2]</sup> macht die Erniedrigung der Symmetrie, die beim Einfügen eines heteroleptischen Substituenten eintritt, am deutlichsten sichtbar. Während bei Re(VI)-fluorid eine nahezu perfekte oktaedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum aufgebaut wird mit den Re – F -Bindungsabständen von  $182.4 \pm 0.76$  pm und Bindungswinkeln, die maximal um  $0.43^\circ$  von den Idealwinkeln abweichen, erfolgt bei ReOF<sub>5</sub> eine deutliche Streckung des Koordinationspolyeder entlang der vierzähligen Drehachse des Moleküls. Daraus resultiert eine maximale Abweichung der Bindungswinkel um  $4.5^\circ$ .

#### 1.4 SCHLUSSFOLGERUNG

Sämtliche Fluoroxorhenium(VII) -Komplexe konnten in reiner Form synthetisiert und kristallographisch untersucht werden. Zusätzlich zu den in der Literatur beschriebenen Präparationsmöglichkeiten wurden neue, auf dem Einsatz von milden Fluorierungsreagenzien beruhende Methoden entwickelt. Infolge der Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen wurden für ReO<sub>3</sub>F eine polymere und für ReOF<sub>5</sub> eine monomolekulare Struktur bestimmt. ReO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> bildet in Abhängigkeit von Kristallisationsbedingungen vier unterschiedliche strukturelle Modifikationen: zwei polymere, kettenartige, eine zyklische trimere und eine zyklische tetramere.

## 2 FLUOROXOTECHNETIUM(VII) – VERBINDUNGEN

### 2.1 TECHNETIUM IM ÜBERBLICK

Technetium, das leichteste, künstliche, radioaktive Element wurde 1937 von Perrier und Segré entdeckt <sup>[40]</sup>. 20 Isotope und Isomere mit Halbwertszeiten von weniger als einer Sekunde ( $0.83 \text{ s } ^{110}\text{Tc}$ ) bis über Millionen von Jahren ( $4.2 \cdot 10^6 \text{ a } ^{98}\text{Tc}$ ) sind inzwischen bekannt, alle sind radioaktiv <sup>[41]</sup>. Das mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 2.12 \cdot 10^5 \text{ a}$  langlebige Isotop Technetium-99 ist für Forschungszwecke besonders gut geeignet. Es ist ein schwacher  $\beta^-$ -Strahler ( $E_{\text{max}} = 0.29 \text{ MeV}$ ) mit einer spezifischen Aktivität von  $17 \mu\text{Ci/mg}$ . Es wird durch Neutronen-Bestrahlung von hochreinem Molybdän oder durch mit langsamen Neutronen induzierte Spaltung von  $^{235}\text{U}$  dargestellt und zerfällt zu dem stabilen Isotop  $^{99}\text{Ru}$ .

Aufgrund der Stellung des Technetiums im PSE und der durch die Lantaniden-Kontraktion bedingte Äquivalenz der Atomradien von Technetium und Rhenium werden Ähnlichkeiten im physikalischen und chemischen Verhalten der analogen Tc- und Re-Verbindungen erwartet. Die meisten hierzu präsentierten Ergebnisse stellen gravierende Diskrepanzen dieser Annahmen dar.

Die Dominanz der Oxidationsstufen +4 und +7, die aufgrund der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4d^5 5s^2$  bevorzugt sein sollte, ist in der Chemie des Technetiums weniger ausgeprägt als bei Rhenium. Verwunderlich ist, dass die höchste Oxidationsstufe nur in Verbindung mit Sauerstoff in  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  und  $\text{TcO}_4^-$ -Salzen sowie in einigen ternären Halogen-Komplexen vorzufinden ist <sup>[42]</sup>. Die Existenz von binären Tc(VII)-fluorid ist theoretischen Betrachtungen zufolge möglich <sup>[43]</sup>, bisher konnte jedoch lediglich Tc(VI)-fluorid synthetisiert und charakterisiert werden <sup>[2]</sup>.

In Bezug auf die Fluoroxo-Komplexe des Technetiums sind gegenwärtig vier Verbindungen,  $\text{TcOF}_4$ ,  $\text{TcOF}_5$ ,  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  und  $\text{TcO}_3\text{F}$ , literaturbekannt. Die drei erstgenannten konnten ausführlich charakterisiert werden.  $\text{TcOF}_4$ , das als Nebenprodukt in der Synthese von  $\text{TcF}_6$  isoliert werden konnte, liegt in einer zyklischen, trimeren Strukturform, mit einer *pseudo*-oktaedrischen Koordination der Tc-Atome vor <sup>[36]</sup>. Die zwei ternären Tc(VII)-fluoride,  $\text{TcOF}_5$  und  $\text{TcO}_2\text{F}_3$ , wurden in den 1990er Jahren von Schrobilgen et al., infolge der Umsetzung von starken Fluorierungsreagenzien ( $\text{KrF}_2$ ,  $\text{XeF}_6$ ) mit niedriger fluorierten Verbindungen erhalten.

Strukturellen Untersuchungen zufolge liegt  $\text{TcOF}_5$  in allen Aggregatzuständen monomolekular vor <sup>[4]</sup>.  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  bildet dagegen im Festkörper endlose, durch Fluor-Atome überbrückte, offene Ketten aus <sup>[6]</sup>. In beiden Verbindungen werden die Tc-Atome *pseudo*-oktaedrisch koordiniert. Das letztgenannte Fluoroxid,  $\text{TcO}_3\text{F}$ , wurde zwar schwingungsspektroskopisch und elementaranalytisch untersucht <sup>[44]</sup>, die kristallographische Charakterisierung der Verbindung blieb jedoch bisher offen. Die Aufklärung der Struktur würde die Lücke in der strukturellen Charakterisierung der in Substanz fassbaren M(VII)-fluoroxide der siebten Triade des PSE schließen.

## 2.2 SYNTHESEKONZEPTE VON FLUORTRIOXOTECHNETIUM

Der Einstieg in die Fluoroxo-Chemie des Technetiums wurde 1952 von J. R. Sites et al. durch die Darstellung und massenspektroskopische Untersuchung von  $\text{TcO}_3\text{F}$  gefunden <sup>[45]</sup>. Die Verbindung wurde erstmals als Produkt einer thermischen Umsetzung von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  mit  $\text{UF}_4$  erhalten.



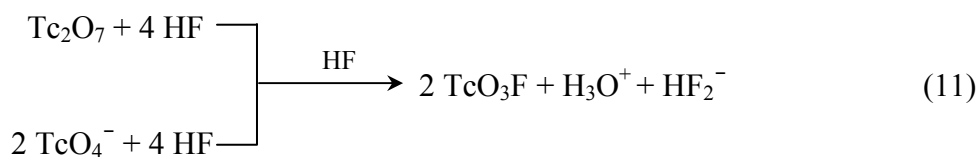
In den darauf folgenden Jahren wurden Versuche unternommen,  $\text{TcO}_3\text{F}$  durch die Elementfluorierung von Tc(IV)-oxid darzustellen. Während die auf der thermischen Umsetzung von Metalloxiden mit Fluor beruhende Präparationsmethode im Fall von Rhenium ein Gemisch von Re(VII)-fluoroxiden liefert <sup>[46]</sup>, entsteht bei Technetium, gemäß Reaktionsgleichung 10,  $\text{TcO}_3\text{F}$  als einziges Produkt <sup>[44]</sup>.



Ergänzend zu den von Selig et al. 1963 publizierten Ergebnissen bezüglich der Schwingungsspektroskopie und Elementaranalyse von  $\text{TcO}_3\text{F}$ , wurde 1991 von Gibson massenspektroskopisch das  $\text{TcO}_3\text{F}^+$ -Kation identifiziert <sup>[8]</sup>.

Obwohl der durch die Reaktionsgleichung 10 beschriebene Syntheseweg sehr effektiv ist, bringt eine Elementfluorierung von radioaktiven Stoffen in einem offenen System eine sehr große Kontaminationsgefahr mit sich. Führt man andererseits die o. g. Reaktion im geschlossenen System durch, wird hauptsächlich Tc(VI)-fluorid gebildet <sup>[44]</sup>.

Eine alternative, Erfolg versprechende Präparationsmethode von  $\text{TcO}_3\text{F}$  bietet die Umsetzung von  $\text{TcO}_4^-$ -Salzen bzw. von  $\text{Tc(VII)}$ -oxid mit Fluorwasserstoff.



Der Einsatz von wasserfreiem Fluorwasserstoff hat sich oft bewährt hinsichtlich der Synthese von Fluoriden und Fluoridoxiden der Übergangsmetalle <sup>[47]</sup>, er unterliegt jedoch einigen Einschränkungen. Weil im Verlauf der Reaktion intermediär Wasser gebildet wird, ist von dem erwarteten Produkt eine gewisse Stabilität gegenüber Hydrolyse erforderlich. Andererseits können auf diesem Weg einige hydrolyseempfindliche Verbindungen dargestellt werden, wenn sie gasförmig aus der Reaktionsmischung entweichen können, wie es z. B. bei  $\text{MnO}_3\text{F}$  und  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  der Fall ist.

Literaturangaben zufolge <sup>[6, 44]</sup> sollte die durch Reaktionsgleichung 11 beschriebene Reaktion zur Bildung von  $\text{TcO}_3\text{F}$  führen. Diese Annahme stützte sich auf die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren der  $\text{Tc}_2\text{O}_7/\text{HF}$ - und  $\text{TcO}_4^-/\text{HF}$ -Lösungen mit dem Spektrum von  $\text{TcO}_3\text{F}$ , welches durch die Elementfluorierung von  $\text{TcO}_2$  dargestellt wurde <sup>[48]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit ergriffen,  $\text{TcO}_3\text{F}$  zwecks kristallographischer Untersuchung über die HF-Route zu synthetisieren.

## 2.3 KOMPLEXE $\text{A}^+\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4^- \cdot \text{TcO}_3\text{F}$ ( $\text{A}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$ )

### 2.3.1 Synthese von $\text{A}^+\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4^- \cdot \text{TcO}_3\text{F}$ ( $\text{A}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$ )

Die Umsetzung von farblosem Ammonium-Pertechnetat mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur bringt eine klare, zartgelb gefärbte Lösung zum Vorschein <sup>[6, 48]</sup>. Im Ölpumpenvakuum lässt sich allerdings aus der Reaktionsmischung lediglich farbloses  $\text{NH}_4\text{F}$  isolieren. Die Eliminierung von flüchtigen Nebenprodukten und damit eine bessere Übersichtlichkeit der Reaktion, konnte in darauf folgenden Umsätzen durch Einsatz von  $\text{KTcO}_4$  erreicht werden. Unabhängig von der Änderung der Reaktionsbedingungen bezüglich der Reaktions-temperatur und -dauer, konnte das in der Literatur beschriebene <sup>[44]</sup> gelbe, leicht flüchtige  $\text{TcO}_3\text{F}$  nicht erhalten werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt jedoch in allen Fällen ein hellbrauner, mikrokristalliner Feststoff zurück. Infolge einer erneuten Aufnahme in

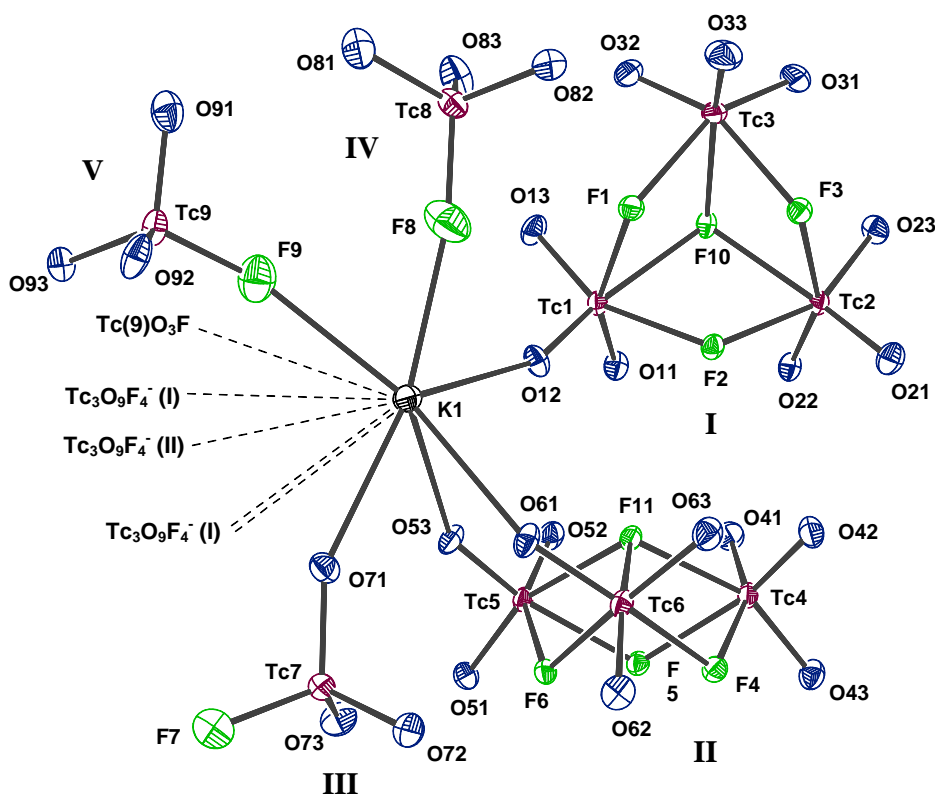


geringen Mengen von wasserfreiem HF, entsteht eine klare, intensiv gelb gefärbte Lösung. Durch ein langsames Abkühlen der Lösung auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  entstehen grobe, dunkelgelb bis braun gefärbte Kristalle. Durch die Röntgenbeugungsuntersuchung wurde für die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5\text{ TcO}_3\text{F}$  bestimmt. Aus dem Umsatz von  $\text{NH}_4^+\text{TcO}_4^-$  entsteht analog der Komplex  $\text{NH}_4^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot \text{TcO}_3\text{F}$ , die Kristalle sind jedoch von wesentlich schlechterer Qualität.

Obwohl die Verbindung das erwünschte  $\text{TcO}_3\text{F}$  beinhaltet, lässt sich dieses auch bei kurzer Erwärmung der Substanz auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht freisetzen.

### 2. 3. 2 Kristallstruktur von $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5\text{ TcO}_3\text{F}$

Der Komplex  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5\text{ TcO}_3\text{F}$  kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . In der Elementarzelle mit einem Volumen von  $2893 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und den Gitterkonstanten  $a = 827.2\text{ pm}$ ;  $b = 1414.8\text{ pm}$ ;  $c = 2474.9\text{ pm}$  und  $\beta = 92.72^{\circ}$  sind vier Formeleinheiten enthalten.



**Abbildung 9.** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5\text{ TcO}_3\text{F}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch Symmetrieoperationen erzeugte Fragmente der Struktur und die Darstellung der Koordinationsgeometrie des zweiten  $\text{K}^+$ -Kations werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Die komplexe Struktur besteht aus sieben kristallographisch unterschiedlichen Komponenten. Zwei  $K^+$ -Kationen, K1 und K2, besitzen unterschiedliche Koordinationen. Das abgebildete Kation K1 interagiert mit vier  $TcO_3F$ -Molekülen und fünf  $[Tc_3O_9F_4]^-$ -Clustern, wobei zwei dieser Cluster über zwei Sauerstoffatome am K1 koordinieren. Das zweite  $K^+$ -Kation ist zehnfach koordiniert. Es bindet drei  $TcO_3F$ -Moleküle und sechs  $[Tc_3O_9F_4]^-$ -Cluster, wobei nur eins von diesen zweifach gebunden ist. Obwohl die Lokalisierung der negativen Ladung innerhalb der trimeren Einheiten an den dreifach überbrückenden Atomen F10 und F11 zu vermuten wäre, erfolgen die Wechselwirkungen über die terminalen Sauerstoffs substituenten.

Die  $[Tc_3O_9F_4]^-$ -Fragmente der Struktur weisen untereinander nur geringfügige kristallographische Unterschiede auf. Unter einem mittleren Tc – Tc – Tc-Winkel von  $60^\circ$  und einem Abstand von 354 pm sind die Technetiumatome in einer Ebene eingeordnet. Während die dreifach überbrückenden Fluoratome um ca.  $38^\circ$  von der Tc3-Ringebene in beiden Clustern herausragen, sind es bei den zweifach überbrückenden Fluoratomen  $33^\circ$ .

Sämtliche Technetiumatome erreichen durch Bindungen zu drei Sauerstoff- und zu drei Fluoratomen stark deformierte *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrien. Die 7 bis 13 %ige Abweichungen der Bindungswinkel im Vergleich zu einem regulären Oktaeder werden überwiegend durch die dreifache Überbrückung der Fluoratome F10 und F11 verursacht. Diese sind mit langen Abständen von 222 pm – 227 pm im Cluster I bzw. 223 pm – 226 pm im Cluster II an die Technetiumatome gebunden. In dieser Größenordnung (226 pm) liegen ebenfalls die zweifachen Brückenbindungen in dem zyklischen  $[Tc^{VI}OF_4]_3$  vor<sup>[36, 50]</sup>. Die zweifach überbrückenden Fluoratome in den Cluster-Strukturen sind hingegen wesentlich näher an den Metallatomen platziert. Die Bindungen sind asymmetrisch und liegen zwischen 210 pm und 213 pm in beiden Clustern vor.

Wie bereits erwähnt wurde koordinieren die  $[Tc_3O_9F_4]^-$ -Cluster an die  $K^+$ -Kationen über Sauerstoffatome. Die Wechselwirkungen sind mit 281 – 318 pm sehr schwach und eine Verlängerung der Tc – O -Abstände (168 pm) wird nicht beobachtet.

In den  $TcO_3F$ -Molekülen sind die Metallatome *pseudo*-tetraedrisch koordiniert. Die ungewöhnlich kurzen Tc – F -Bindungsabstände (175.1 – 176.1 pm) sind auf die Fehlordnung der Struktur zurückzuführen. Bei dem einzigen monomolekularen Tc(VII) -fluoridoxid, dem  $TcOF_5$ , ist der entsprechende Abstand um 8 pm länger (im Bezug auf den Mittelwert)<sup>[4]</sup>. Eine bessere Übereinstimmung bezüglich der M – F -Bindungslänge konnte man im Vergleich zu monomeren  $ReO_3F$  erwarten. Die Ergebnisse der Gasphasenuntersuchung dieser Verbindung

weisen jedoch mit 186 pm eine noch größere Differenz auf. Die Tc – O -Bindungsabstände liegen mit ca. 169 pm in dem für Doppelbindungen typischen Bereich. Die Werte stimmen sehr gut überein mit denen bei  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  (168 pm) und  $\text{KTcO}_4$  (171 pm)<sup>[42]</sup>, sowie gasförmigen  $\text{ReO}_3\text{F}$ <sup>[15]</sup>.

Einige ausgewählte Strukturparameter der Strukturen der  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Moleküle sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

**Tabelle 5.** Bindungslängen [pm] und mittlere Werte der Bindungswinkel [°] der  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Moleküle in der Struktur von  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5 \text{TcO}_3\text{F}$ .

	Molekül III	Molekül IV	Molekül V
Tc – F	175.1	176.1	176.1
Tc = O	169.0 – 172.9	168.7 – 173.3	168.5 – 175.2
O – Tc – O	109.17	108.80	109.47
O – Tc – F	109.77	110.13	109.46
K1 – F	–	269.7	284.0
K2 – F	284.4	–	–
K1 – O	281.9	–	318.8
K2 – O	–	293.5; 286.1	–

Die Wechselwirkungen der  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Moleküle mit den Kationen erfolgen in erster Linie über die Fluoratome. Weitergehend sind bei einem Drittel der Moleküle zweifache und bei den restlichen zwei Drittel einfache Interaktionen über Sauerstoffsubstituenten verzeichnet worden. Infolgedessen weisen die betreffenden Sauerstoffatome eine bis zu 4 %ige Verlängerung des Bindungsabstands auf. Die zahlreichen, dreidimensionalen Wechselwirkungen machen das Freisetzen der  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Moleküle unmöglich und verursachen ein sehr kompliziertes Erscheinungsbild der Struktur des  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5 \text{TcO}_3\text{F}$  -Komplexes.

## 2.4 FLUORTRIOXOTECHNETIUM

### 2.4.1 Synthese von Fluortrioxotechnetium

Die Umsetzungen der  $\text{TcO}_4^-$ -Salze mit Fluorwasserstoff haben das erwünschte Ergebnis nicht erbracht, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die analoge Reaktion mit Tc(VII)-oxid erfolgreich wäre.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  bildet, unter den im vorangehenden Abschnitt 1. 1. 4 beschriebenen Bedingungen, lediglich ein  $[\text{ReO}_2\text{F}_4]^-$ -Hydronium Salz. Ein Hinweis auf eine intermediäre Bildung von  $\text{TcO}_3\text{F}$  infolge der milden Fluorierung von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  mittels Fluorwasserstoff wurde 1993 von Schrobilgen et al. erbracht. Dem Bericht zufolge konnte unter der Einwirkung von einem dreifachen Überschuss von  $\text{XeF}_6$  auf eine  $\text{Tc}_2\text{O}_7/\text{HF}$ -Suspension  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  erhalten werden<sup>[6]</sup>. Die Rolle von  $\text{XeF}_6$  bei dieser Reaktion ist nicht auf seine fluorierende Wirkung beschränkt, es dient ebenfalls als  $\text{H}_3\text{O}^+$ -bindende Komponente.

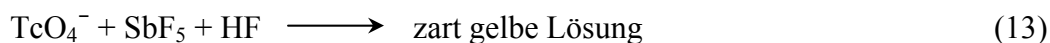
Nahe liegend erschien eine Erweiterung des Konzeptes der Hydrat- und Kationen-Komplexierung auf die Präparation von Fluortrioxotechnetium. Die dafür erforderlichen Eigenschaften weisen einige super sauren Systeme vom Typ  $\text{ZF}_5/\text{HF}$  ( $\text{Z} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) auf.

Präparativ betrachtet bereitet die Umsetzung mit  $\text{AsF}_5$  aufgrund seines hohen Dampfdrucks große Schwierigkeiten. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs und der Reaktionsprodukte ist nur in einem sehr beschränkten Maß möglich.



In einem geschlossenen System löst sich bei  $0^\circ\text{C}$  das  $\text{TcO}_4^-$ -Salz in der  $\text{AsF}_5/\text{HF}$ -Lösung nicht auf, es wandelt sich vielmehr in einen mikrokristallinen, grauen Niederschlag um. Ein kurzes Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur bringt ebenfalls keine Veränderung zum Vorschein. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in HF und der schlechten Handhabbarkeit der Probe konnte der graue Feststoff nicht näher untersucht werden. Vorausgreifend kann berichtet werden, dass infolge der Reaktion von  $\text{TcO}_3\text{F}$  mit  $\text{AsF}_5$  das Salz  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  gebildet wird, dessen Eigenschaften sich jedoch nicht mit denen von der grauen Substanz in Einklang bringen lassen. Dies lässt darauf zurückschließen, dass die Umsetzung von  $\text{TcO}_4^-$ -Salzen mit As(V)-fluorid nicht zu Bildung von  $\text{TcO}_3\text{F}$  führt.

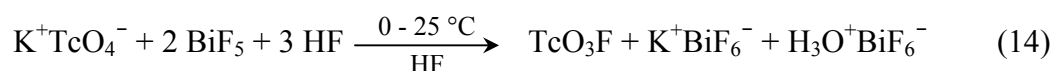
Alternativ zu  $\text{AsF}_5$  wird häufig die stärkere Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  eingesetzt. Bei Raumtemperatur löst sich das  $\text{TcO}_4^-$ -Salz in der vorgelegten  $\text{SbF}_5/\text{HF}$ -Lösung vollständig auf.



Infolge der Kristallisation konnte bei  $-78\text{ °C}$  lediglich das farblose  $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ -Salz isoliert werden. Sollten im Verlauf der Reaktion die Verbindungen  $\text{TcO}_3\text{F}$  und weitergehend  $\text{TcO}_3^+\text{SbF}_6^-$  entstehen, ist ihre Flüchtigkeit und Löslichkeit in HF so groß, dass die Isolierung äußerst problematisch wird. Die Ursache der gelben Färbung der Lösung bleibt ungeklärt.

Die Darstellung von Fluortrioxotechnetium gelingt erst durch Einsatz von  $\text{BiF}_5$ . Ein gravierender Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der großen Stabilität der im Verlauf der Reaktion gebildeten  $\text{BiF}_6^-$ -Salze. Das leicht flüchtige  $\text{TcO}_3\text{F}$  kann dadurch in einer reinen Form isoliert werden.

Fügt man nun zu einer  $\text{BiF}_5/\text{HF}$  Suspension, unter strengster Beachtung der stöchiometrischen Verhältnisse,  $\text{KTcO}_4$  hinzu (Gleichung 14), entsteht innerhalb kurzer Zeit eine trübe, leicht gelb gefärbte Lösung. Die Umsetzung verläuft unter milden Bedingungen, d. h. in der Regel schon unterhalb der Raumtemperatur.

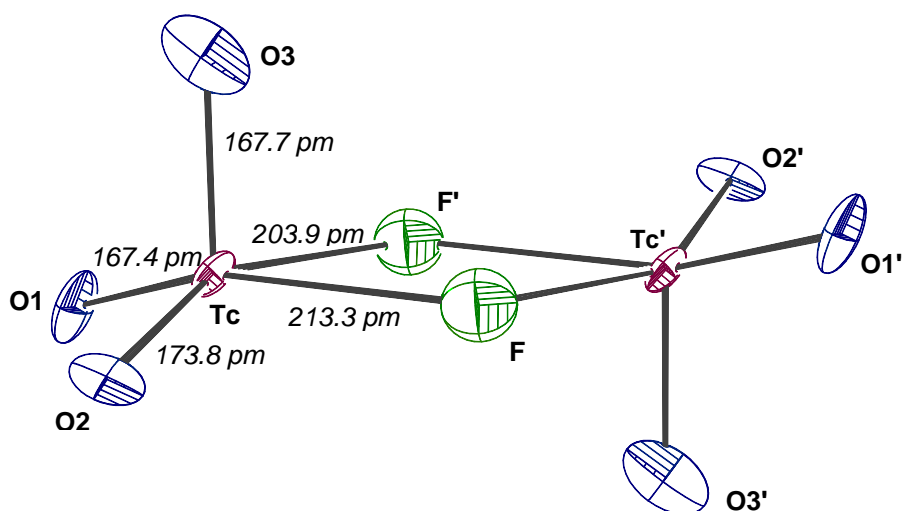


Nachdem die Reaktionsmischung 30 Minuten bei  $20\text{ °C}$  geschüttelt wird, werden die einzigen leicht flüchtigen Komponenten,  $\text{TcO}_3\text{F}$  und HF, anfangs im statischen und anschließend im dynamischen Ölpumpenvakuum abgetrennt. Dabei kondensiert das zitronengelbe Fluoroxid in eine auf  $-78\text{ °C}$  gekühlte Vorlage, während HF sich erst bei  $-196\text{ °C}$  niederschlägt. Erneut in HF aufgenommen bildet  $\text{TcO}_3\text{F}$  eine zartgelb gefärbte, klare Lösung. Die Kristallisation der Verbindung ist mit großem Aufwand verbunden. Infolge des Abkühlens der Lösung von  $0\text{ °C}$  auf  $-78\text{ °C}$  innerhalb von drei Tagen bildet sich lediglich ein hellbeige gefärbter, mikrokristalliner Niederschlag. Für die Bildung von zartgelb gefärbten, plättchenförmigen Kristallen ist eine äußerst langsame Temperatursenkung innerhalb von zehn Tagen erforderlich. Auf dem beschriebenen Weg kann  $\text{TcO}_3\text{F}$  in hoher Reinheit synthetisiert und mit guter Ausbeute gewonnen werden.

Der Schmelzpunkt von  $\text{TcO}_3\text{F}$  wurde experimentell auf  $18,3\text{ °C}$  bestimmt, der Siedepunkt auf ca.  $100\text{ °C}$  geschätzt <sup>[44]</sup>. Das Aufbewahren der Substanz ist problematisch. Sowohl in einer HF-Lösung wie auch solvensfrei zersetzt sich die Verbindung bei  $-78\text{ °C}$  langsam, unter Braunfärbung.

#### 2. 4. 2 Kristallstruktur von Fluortrioxotechnetium

In Anbetracht der Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen am Einkristall, kristallisiert Fluortrioxotechnetium in einer monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 568.9(3)\text{ pm}$ ,  $b = 506.9(3)\text{ pm}$ ,  $c = 930.5(5)\text{ pm}$  und  $\beta = 93.21(13)^\circ$  und dem Volumen  $267.9 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  sind vier Formeleinheiten enthalten.



**Abbildung 10.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{TcO}_3\text{F}$ . Äquivalente Atome sind mit „'“ gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

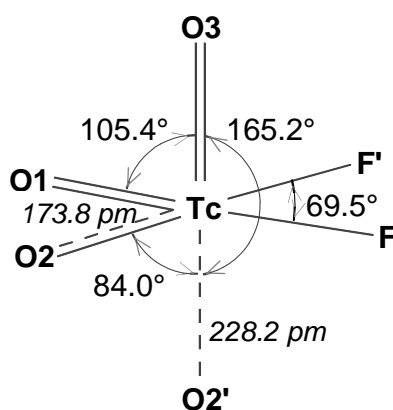
Im kristallinen Zustand liegt Fluortrioxotechnetium bimolekular vor. Die vier Zentralatome  $\text{Tc} - \text{F} - \text{Tc}' - \text{F}'$  liegen in einer Ebene, rhombisch angeordnet, mit dem kleinen Winkel zwischen den überbrückenden Fluoratomen von  $69.5^\circ$ .

Die einzelnen  $\text{TcO}_3\text{F}$  Moleküle sind über zwei asymmetrische, 204 und 213 pm lange Fluor-Überbrückungen miteinander verbunden. Diese unterschiedlich langen  $\text{Tc} - \text{F}$ -Bindungsabstände liegen im mittleren Bereich zwischen den Brückenbindungen, die in den Strukturen von polymeren  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  (206 – 210 pm) und zyklischen trimeren  $\text{TcOF}_4$  (189 - 226 pm) vorge-

funden wurden <sup>[6, 36]</sup>. Im Bezug zu der monomolekularen Struktur der Verbindung im Komplex  $K^+[Tc_3O_9F_4]^- \cdot TcO_3F$  weisen die Bindungen eine 16 bis 21 %ige Aufweitung auf.

Die Sauerstoffatome O1 und O2 weichen im Mittel um  $26^\circ$  von der rhombischen Ebene ab. Zwei der terminalen Sauerstoffsubstituenten, O1 und O3, sind mit kurzen Abständen von 167.4 und 167.7 pm am Technetium gebunden. Ähnliche Tc – O -Bindungsabstände von durchschnittlich 166 und 168 pm wurden in den Strukturen von  $Tc_2O_7$  und zyklischen  $[TcOF_4]_3$  vorgefunden <sup>[42, 36]</sup>. Im polymeren  $TcO_2F_3$  hingegen, aufgrund von dem stärker ausgeprägten *trans*-Effekt bei der kettenartigen Struktur, erfahren die Doppelbindungen eine geringfügige Verkürzung auf 162.5 – 165.7 pm <sup>[44]</sup>.

Die beinahe 4 %ige Aufweitung der Bindungslänge Tc – O2 ist auf die intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen.

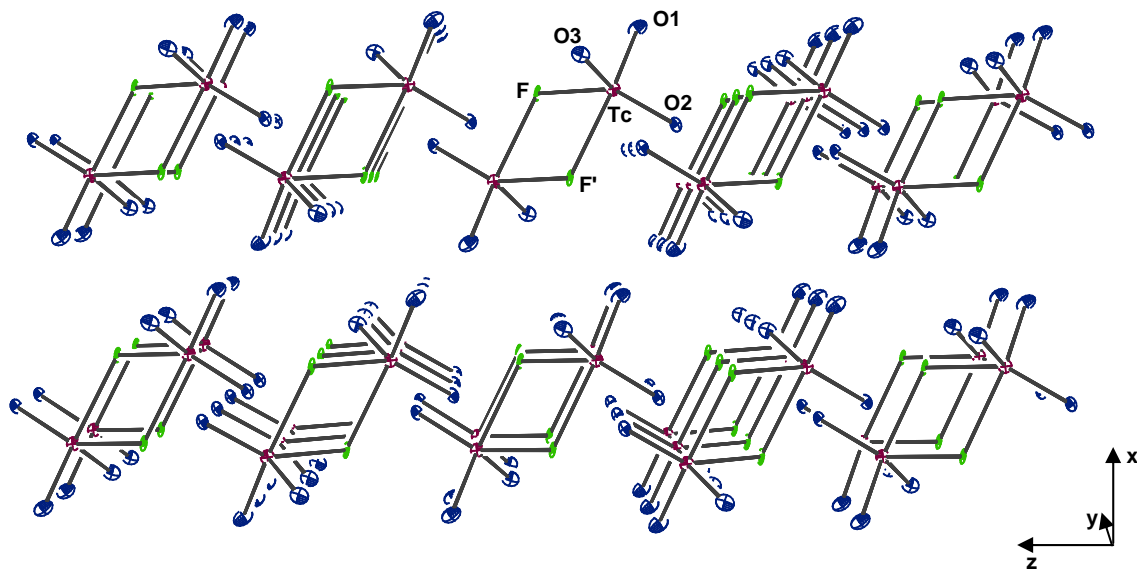


**Schema 1.** Darstellung der Koordinationsgeometrie eines Technetiumatoms im  $TcO_3F$ .

Die sehr stark ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung einer *pseudo*-oktaedrischen Koordinationskugel am Metallzentrum wird bei Fluoroxiden der Übergangsmetalle meist durch Brückenbindungen bzw. durch intermolekulare Interaktionen über die Fluoratome erreicht.  $TcO_3F$  und das im vorherigen Abschnitt beschriebene  $ReO_3F$  stellen neben  $[TeOF_4]_2$  <sup>[51]</sup> und  $[IO_2F_3]_2$  <sup>[52]</sup> die Ausnahme dar, wo eine koordinative Absättigung der Metallatome über die Sauerstoffsubstituenten erfolgt.

Die Verkleinerung des Bindungswinkels zwischen den axialen Sauerstoffatomen auf  $165^\circ$  und ihre Neigung in Richtung der Tc – F – Tc' – F' -Ebene hat ihre Ursache einerseits in der größeren räumlichen Beanspruchung der doppelt gebundenen Sauerstoffatome, andererseits in der geringeren Wechselwirkung ihrer freien Elektronenpaare mit den weit entfernten Fluorliganden.

Im Kristall sind die dimeren  $\text{TcO}_3\text{F}$ -Einheiten in parallel zu den Achsen des Koordinatensystems verlaufenden Schichten angeordnet.



**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellung der Schichtstruktur von  $\text{TcO}_3\text{F}$  entlang  $[010]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die stärksten zwischenmolekularen Interaktionen, die gleichzeitig für die Ausbildung der *pseudo*-oktaedrischen Koordinationssphäre der Technetiumatome verantwortlich sind, kommen entlang der Koordinatenachsen  $y$  und  $z$  zustande. In beide Richtungen sind die  $\text{Tc} - \text{O}2'$ -Abstände 228.2 pm lang. Die benachbarten Moleküle bilden untereinander einen  $\text{Tc} - \text{O}2(\text{O}2') - \text{Tc}$ -Bindungswinkel von  $139^\circ$ . Dieses stellt einen Hinweis auf eine annähernd hexagonal dichteste Packung ( $132^\circ$ ) der Leichtatome dar. Die schwachen Kontakte zwischen den Schichten entlang der  $x$ -Achse, die ebenfalls durch die Sauerstoffatome zustande kommen, sind mit 299 pm deutlich größer als die Summe der van der Waals -Radien der einzelnen Atome (284 pm) <sup>[31]</sup>.

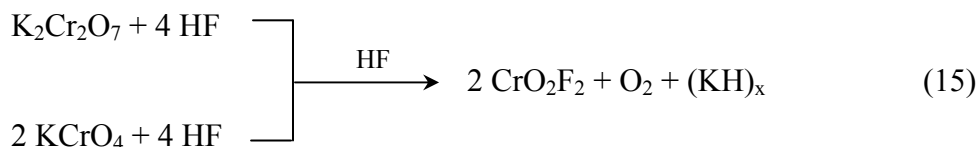
Die Technetiumatome sind innerhalb der dimeren Einheit 345 pm und zwischen den Einheiten 381 pm voneinander entfernt. Zwischen den Schichten sind die  $\text{Tc} \cdots \text{Tc}$ -Kontakte 575 pm lang.



### 2. 4. 3 Vergleichsanalyse der Strukturen von $\text{TcO}_3\text{F}$ , $\text{CrO}_2\text{F}_2$ und $\text{VOF}_3$

Nachdem im letzten Kapitel die Struktur von Fluortrioxotechnetium aufgeklärt werden konnte, schien eine genauere Erforschung von Difluordioxochrom durchaus interessant zu sein. Die Tatsache, dass Chrom aufgrund vergleichbarer Ladungsdichte in manchen Eigenschaften Technetium ähnlicher sein sollte als seine höheren Homologen Molybdän und Wolfram, ließ eine strukturelle Verwandtschaft der Fluoroxide von Cr(VI) und Tc(VII) erwarten.

Eine Möglichkeit der Darstellung von  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  bietet die Umsetzung von Cr(VI)-Salzen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff<sup>[9]</sup>.



Die Bildung von  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  erfolgt unmittelbar nach der Kondensation von wasserfreiem Fluorwasserstoff zu dem vorgelegten Cr(VI)-Salz bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , was sich an der Braunfärbung des Reaktionsgemisches erkennen lässt. Erwärmt man nun die Reaktionsmischung sehr langsam, unter ständigem Druckabbau auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , entweicht das Produkt in Form von braunen Dämpfen in den Gasraum. Im dynamischen Hochvakuum kann eine geringe Menge  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als dunkelbraune, rhombische Kristalle vom HF abgetrennt werden. Die solvensfreie Substanz ist längere Zeit unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  haltbar. Bei Spuren von Feuchtigkeit unterliegt die Verbindung einer partiellen Zersetzung, was an der Bildung von orangefarbenem Belag auf der Kristalloberfläche erkennbar ist.

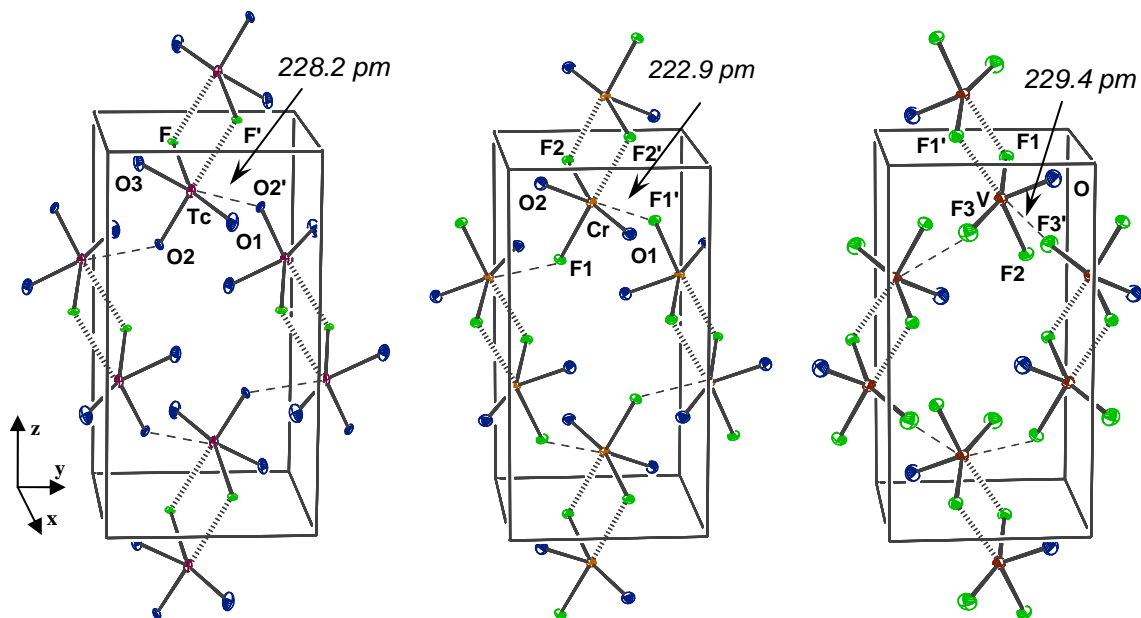
Ein Vergleich der Kristallstrukturparameter von  $d^0$  Übergangsmetallfluoroxiden zeigt, dass  $\text{TcO}_3\text{F}$  nicht nur mit  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , sondern auch mit  $\text{VOF}_3$ <sup>[53]</sup> isostrukturell ist. Alle drei Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einige ausgewählte Angaben bezüglich der Elementarzellen der Verbindungen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

**Tabelle 6.** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{TcO}_3\text{F}$ ,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  und  $\text{VOF}_3$ .

	$\text{TcO}_3\text{F}$	$\text{CrO}_2\text{F}_2$	$\text{VOF}_3$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [pm]	568.9(3)	565.5(3)	556.9(6)
b [pm]	506.9(3)	485.4(7)	500.7(4)
c [pm]	930.5(5)	911.6(3)	934.1(7)
$\beta$ [°]	93.21(13)	92.95(5)	91.32(4)
V [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	267.9(2)	249.9(7)	260.4(4)
Z	4	4	4

Während im gasförmigen Zustand die drei Fluoroxide monomolekular vorliegen,  $\text{TcO}_3\text{F}$  und  $\text{VOF}_3$  mit einer  $C_{3v}$ -,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie, werden im Kristall durch Ausbildung von asymmetrischen Brückenbindungen über Fluoratome bimolekulare Einheiten gebildet.

Die *pseudo*-oktaedrischen Koordinationssphären erreichen die Metallzentren durch schwache Interaktionen der Leichtatome der benachbarten dimeren Moleküle.

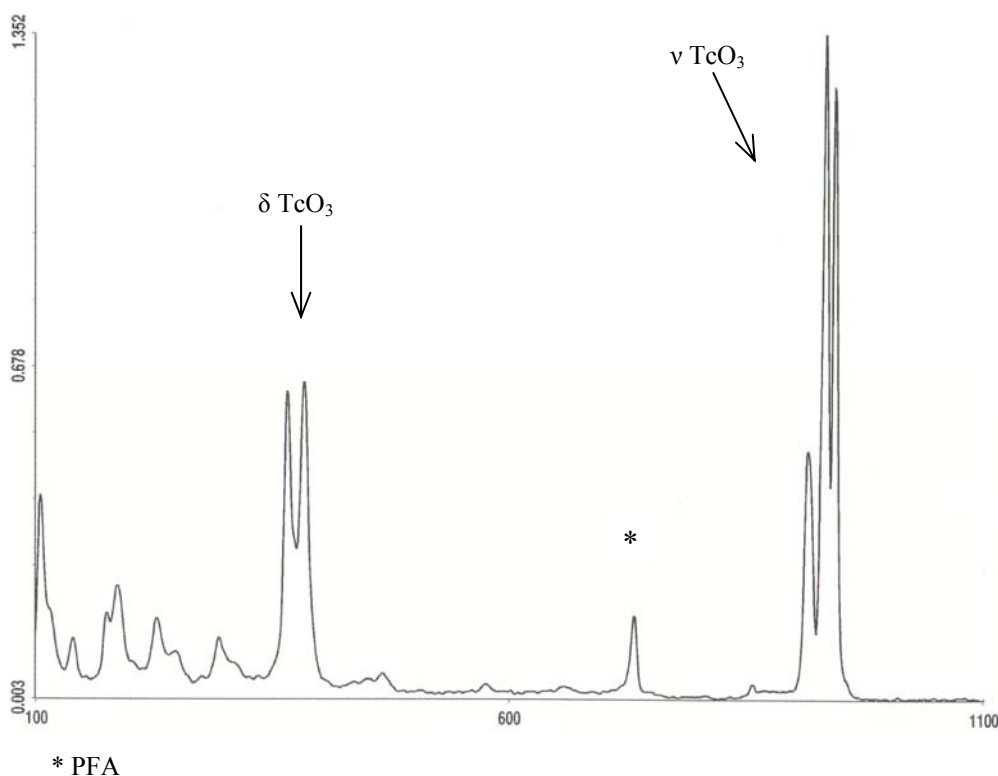


**Abbildung 12.** ORTEP-Darstellung der Elementarzellen von  $\text{TcO}_3\text{F}$ ,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  und  $\text{VOF}_3$  entlang  $[100]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beinahe gleichlangen intermolekularen Kontakte von 229.4 pm bei  $\text{VOF}_3$  und 228.2 pm bei  $\text{TcO}_3\text{F}$  im Vergleich zu 222.9 pm bei  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , werden durch die geringere Dichte der erstgenannten Verbindung verursacht. Die einzelnen Verbindungen weisen im gasförmigen und festen Aggregatzustand geringfügige Abweichungen in den Strukturparametern auf. So kommt es beim Übergang von fest zu gasförmig zur Verringerung der M – O - Doppelbindungsabstände von 175.5 auf 171.6 pm bei  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , von 155 auf 157 pm bei  $\text{VOF}_3$  und von 167.5 auf 164 pm bei  $\text{TcO}_3\text{F}$ . Bedingt durch die Ausbildung von Brückenbindungen erfahren die M – F -Bindungen eine Verlängerung von 172 auf 182 und 187 pm bei  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , von 173 auf 192 und 197 pm bei  $\text{VOF}_3$  und von 170 auf 203 und 213 pm bei  $\text{TcO}_3\text{F}$ . Ein Vergleich der Bindungswinkel ist aufgrund der Erweiterung der Koordinationszahl der Metallatome von vier auf sechs nicht möglich. Die Bindungsverhältnisse der monomolekularen Fluoroxide von Cr(VI) und V(V) wurden mittels Elektronenbeugung - Untersuchungen bestimmt, die von Tc(VII) beruhen auf theoretischen Berechnungen <sup>[54, 55, 56]</sup>.

#### 2. 4. 4 Spektroskopische Eigenschaften von Fluortrioxotechnetium

Zur Struktursicherung von  $\text{TcO}_3\text{F}$  wurden neben den Röntgenbeugung- auch Ramanspektroskopische-Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 13.** Raman-Spektrum vom kristallinen  $\text{TcO}_3\text{F}$ . Messtemperatur -100 °C.

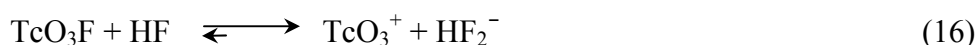
Die Lokalisierung der Tc – F -Schwingungen ist bei der kristallinen Verbindung problematisch. Aufgrund der hohen Polarität der Bindung sind Banden von einer geringeren Intensität zu erwarten. Im Raman-Spektrum von flüssigem TcO<sub>3</sub>F liegt die Tc – F -Valenzschwingung bei 685 cm<sup>-1</sup> [44]. Im Spektrum von fluorüberbrückten, kristallinen TcO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> treten im Bereich 320 – 284 cm<sup>-1</sup> drei, eng aneinander liegende Banden auf, die den Valenz- und Deformationsschwingungen Tc – F<sub>br</sub> zugeordnet werden können [6]. Bei dem zweifach durch Fluoratome überbrückten TcO<sub>3</sub>F werden die Tc – F Schwingungen in dem niederfrequenten Bereich 466 – 105 cm<sup>-1</sup> erwartet, eine eindeutige Zuordnung der Banden ist jedoch nicht möglich.

Zwei der bei hohen Frequenzen von 933, 915 und 943 cm<sup>-1</sup> liegenden Banden, entsprechen den Valenzschwingungen Tc – O<sub>term</sub>. Die Lage der O – Tc – F -Deformationsschwingungen bei niedrigen Frequenzen kann nicht eindeutig bestimmt werden.

Für die NMR-Proben wurde TcO<sub>3</sub>F in SO<sub>2</sub>FCl und HF gelöst und im Temperaturbereich von -100 °C bzw. -80 °C bis 25 °C vermessen.

Im <sup>99</sup>Tc NMR-Spektrum tritt in SO<sub>2</sub>FCl -Lösung ein scharfes Singulett bei 35.97 ppm auf. Mit steigender Temperatur erfolgt eine Tieffeldverschiebung des Signals auf 48.92 ppm. In HF-Lösung verändert sich die Lage des Singulett von 43.17 ppm bei -80 °C auf 45.12 ppm bei 25 °C.

Im <sup>19</sup>F NMR lässt sich keine chemische Verschiebung, die man der Verbindung zuordnen konnte, beobachten. Dies hängt auf der einen Seite mit der Lage des chemischen Gleichgewichts in der HF -Lösung zusammen.

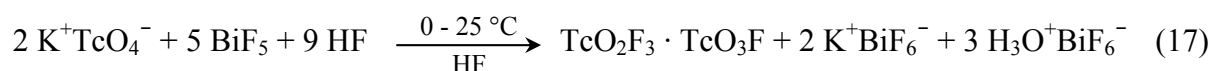


Andererseits tritt im Spektrum der SO<sub>2</sub>FCl -Lösung neben der für das Lösungsmittel charakteristischen <sup>19</sup>F chemischen Verschiebung bei 97.98 ppm (-50 °C) ein scharfes Singulett bei 31.92 ppm auf. Aus der Lage des Signals, die dem SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> entspricht, kann auf eine Reaktion von TcO<sub>3</sub>F mit dem Solvens geschlossen werden.

## 2. 4. 5 Das Addukt $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$

### 2. 4. 5. 1 Darstellung von $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$

Die Synthese von Fluortrioxotechnetium ist äußerst von dem Stoffmengenverhältnis von  $\text{TcO}_4^-/\text{BiF}_5$  abhängig. Eine Abweichung von der in der Reaktionsgleichung 14 angegebenen Stöchiometrie und der Einsatz von geringem Überschuss an  $\text{BiF}_5$  bringt, wie im Fall von der  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Synthese, eine leicht gelb gefärbte Lösung zum Vorschein.

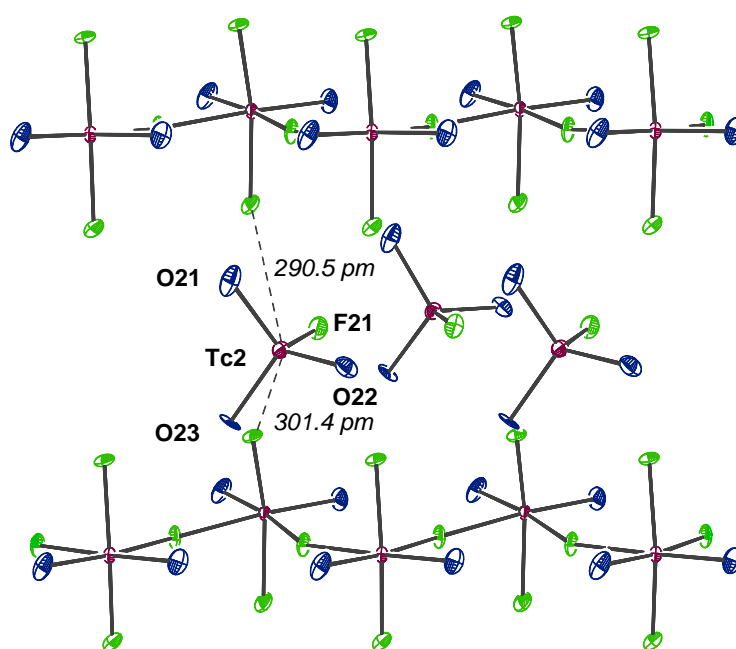


Die isolierte Substanz ist gelb gefärbt, die Farbintensität übertrifft die von  $\text{TcO}_3\text{F}$  jedoch deutlich. Die Auflösung der Verbindung in geringer Menge HF bringt bei Raumtemperatur eine gelbe, klare Lösung zum Vorschein. Infolge der Kristallisation durch langsames Abkühlen auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  entstehen neben feinen, zartgelb gefärbten  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Plättchen, einige grobe, tiefgelb gefärbte, würfelförmige Kristalle. Durch die bei  $-140 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchung konnte die Verbindung als das Addukt  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$  identifiziert werden.

### 2. 4. 5. 2 Kristallstruktur von $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$

Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Die  $634.47 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  große Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Gitterkonstanten haben die Werte  $a = 820.1 \text{ pm}$ ,  $b = 1458.3 \text{ pm}$ ,  $c = 530.5 \text{ pm}$  und  $\beta = 90.13^\circ$ .

In der Struktur sind die einzelnen  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Moleküle mit  $290.5$  und  $301.4 \text{ pm}$  eng zwischen den polymeren  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  -Ketten eingelagert. Die Moleküle sind nahezu perfekt  $\text{C}_{3v}$ -symmetrisch. Zwei der  $\text{Tc} - \text{O}$  -Bindungsabstände entsprechen mit der mittleren Länge von  $168 \text{ pm}$  den Doppelbindungsabständen, die bei den  $\text{Tc(VII)}$  -Sauerstoffverbindungen <sup>[42]</sup> und der monomolekularen Komponente des Komplexes  $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot \text{TcO}_3\text{F}$  vorgefunden wurden. Durch die Wechselwirkung mit einem benachbarten  $\text{TcO}_3\text{F}$  -Molekül erfährt die  $\text{Tc} - \text{O}_{21}$  -Bindung eine Aufweitung auf  $171.6 \text{ pm}$ . Die  $181.7 \text{ pm}$  lange  $\text{Tc} - \text{F}$  -Bindung stimmt mit dem, anhand der Schwingungsspektren von flüssigem  $\text{TcO}_3\text{F}$ , theoretisch berechneten Wert ( $184 \text{ pm}$ ) <sup>[56]</sup> annähernd überein.



**Abbildung 14.** ORTEP-Darstellung eines Fragments der Struktur von  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

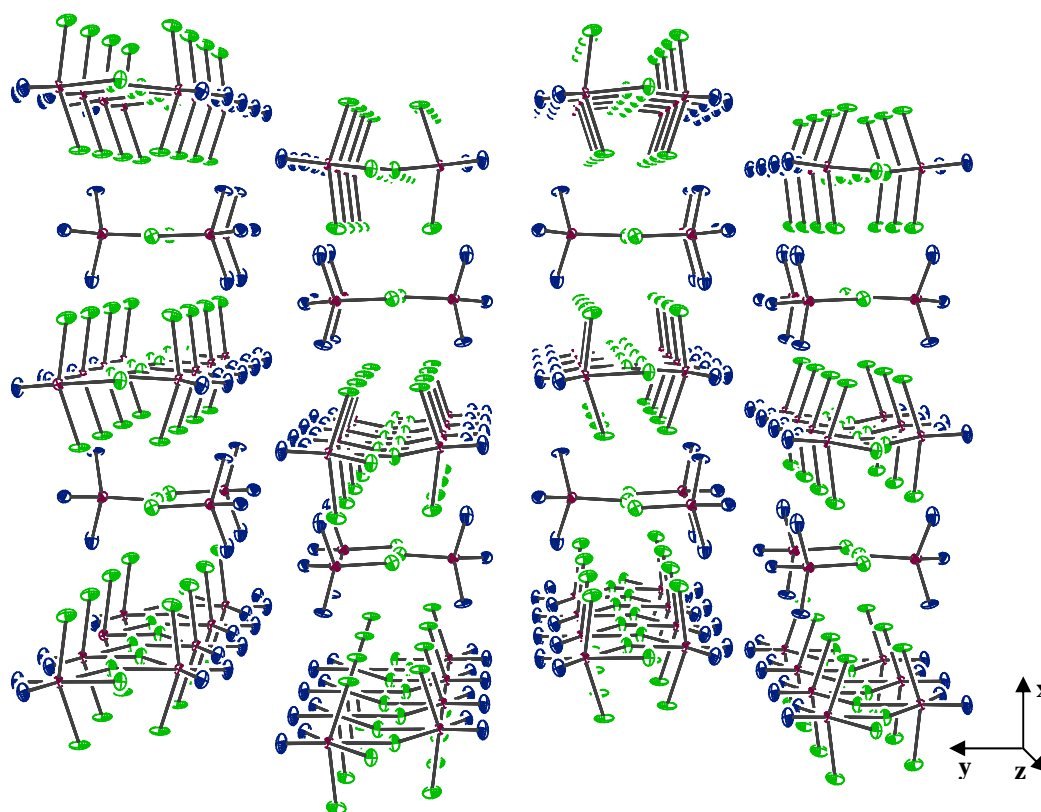
Trotz der zahlreichen Interaktionen der  $\text{TcO}_3\text{F}$ -Moleküle untereinander und mit den  $\text{TcO}_2\text{F}_3$ -Polymeren wird die *pseudo*-tetraedrische Koordinationsgeometrie des Monomers nicht gravierend beeinflusst. Die aus der Röntgenbeugungsuntersuchung erhaltenen Strukturparameter von  $\text{TcO}_3\text{F}$  lassen sich, unter Rücksichtnahme auf die unterschiedlichen Aggregatzustände, sehr gut in die  $\text{M}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{F}$ -Reihe der siebten Triade des PSE eingliedern. Die Angaben zu  $\text{MnO}_3\text{F}$  und  $\text{ReO}_3\text{F}$  wurden durch Elektronenbeugungsuntersuchungen und Mikrowellenspektroskopie der Verbindungen in der Gasphase ermittelt.

**Tabelle 7.** Strukturparameter der  $\text{MO}_3\text{F}$ -Moleküle mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie.

	$\text{MnO}_3\text{F}^{[11]}$	$\text{TcO}_3\text{F}^{[56]}$	$\text{TcO}_3\text{F}$	$\text{ReO}_3\text{F}^{[11]}$
M – F [pm]	172.4	184.0	181.7	185.9
M = O [pm]	158.6	164.0	167.8; 171.6	169.2
O – Tc – F [°]	108.5	–	110.9	109.5

Die polymere Komponente der Struktur des  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$ -Adduktes weist in Bezug zu den Literaturangaben einige Diskrepanzen auf.

$\text{TcO}_2\text{F}_3$ , das bisher einzig durch Einwirkung von  $\text{XeF}_6$  auf eine  $\text{TcO}_4^-/\text{HF}$  Suspension erhalten werden konnte, wurde 1993 von Schrobilgen et al. strukturell und spektroskopisch charakterisiert [6]. Es ist eine gelbe Substanz, die analog zu  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  (Modifikation II), in Form von offenen zick-zack Ketten, mit vier kristallographisch unterschiedlichen Technetiumatomen kristallisiert. Im Kristall des Addukts sind die Moleküle zu leicht gegeneinander versetzten Schichten entlang der x-Achse eingeordnet.



**Abbildung 15.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$  entlang [001]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der an dieser Stelle vorgestellten  $\text{TcO}_2\text{F}_3$ -Struktur tritt nur eine Tc-Atomsorte auf. Die deformierte, *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrie erreichen die Metallatome durch Ausbildung von einfachen Fluorüberbrückungen. Die  $\text{Tc} - \text{F}_{\text{br}} - \text{Tc}$ -Bindungen weisen mit 207.5 und 209.3 pm eine wesentlich niedrigere Symmetrie im Vergleich zu der Struktur des reinen Trifluordioxids auf, bei dem die Differenz der lokalen  $\text{Tc} - \text{F} - \text{Tc}$ -Bindungsabstände 0.7 pm nicht überschreitet. Die terminalen Fluoratome sind mit durchschnittlich 184 pm von Technetium entfernt und somit gleich weit wie es bei dem reinen  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  (183.4 pm) und dem zykli-

schen, trimeren  $\text{TcOF}_4$  (183.7 pm) beobachtet wird. Die Sauerstoffatome sind *cis*-ständig zueinander und *trans*-ständig zu den überbrückenden Fluoratomen. Die Tc – O -Bindungsabstände erfahren im Mittel eine Verkürzung auf 165 pm. Bei der reinen Verbindung sind die entsprechenden Bindungen durchschnittlich um 0.5 pm kürzer, bei  $[\text{TcOF}_4]_3$  um 1 pm länger.

Während bei dem monomolekularen  $\text{TcO}_3\text{F}$  die Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffatomen aufgrund der starken Abstoßung der freien Elektronenpaare des Fluors gegenüber dem idealen Tetraeder-Winkel im Mittel um  $1.5^\circ$  verkleinert sind, begünstigen die langen Tc – F<sub>br</sub>-Bindungsabstände das zur Geltung kommen des räumlichen Anspruchs der Doppelbindungen und somit eine Vergrößerung des O – Tc – O -Bindungswinkels auf  $102^\circ$ . Die axialen Fluoratome sind dann in einem Winkel von  $155^\circ$  in Richtung der Brückenbindungen geneigt.

Die engsten Kontakte zwischen den Strukturfragmenten  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  und  $\text{TcO}_3\text{F}$ , die über die Fluoratome zustande kommen, sind mit 282 pm nur geringfügig länger, als die Summe der van der Waals -Radien der einzelnen Atome (280 pm). Die polymeren Komponenten interagieren schwach über die terminalen Sauerstoffatome miteinander, die O ... O -Kontakte sind 284 und 293 pm lang. Die kürzesten Tc – Tc -Abstände sind 448 pm zwischen  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  und  $\text{TcO}_3\text{F}$  und 449 pm zwischen den monomolekularen Einheiten lang.

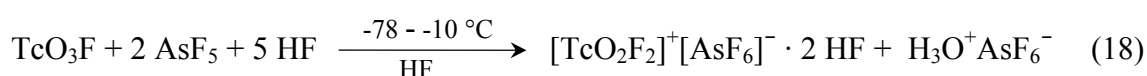
#### 2. 4. 6 Reaktionen von $\text{TcO}_3\text{F}$ mit $\text{AsF}_5$ und $\text{SbF}_5$

Von den beiden starken Lewis-Säuren,  $\text{TcO}_3\text{F}$  und  $\text{ReO}_3\text{F}$ , war zu erwarten, dass sie unter  $\text{F}^-$  -Abstraktion in weitgehend schwach koordinierte  $\text{MO}_3^+$  -Kationen umgewandelt werden können. Die Möglichkeit der Erzeugung eines  $\text{ReO}_3^+$  -Kations ausgehend von  $\text{ReO}_3\text{F}$  kann nach der Aufklärung der Struktur der Verbindung, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, ausgeschlossen werden. Hingegen wurde einzig 1982 infolge einer  $^{99}\text{Tc}$  NMR spektroskopischen Untersuchung von einem  $\text{TcO}_4^-/\text{HF}/\text{AsF}_5$  -Gemisch, ein Hinweis auf die Existenz von  $\text{TcO}_3^+$  gefunden <sup>[49]</sup>. In Anlehnung daran wurde im Rahmen dieser Arbeit  $\text{TcO}_3\text{F}$  mit den starken Fluorid-Akzeptoren  $\text{AsF}_5$  und  $\text{SbF}_5$  umgesetzt.



### 2. 4. 6. 1 Synthese von $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ und $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$

Bei tiefer Temperatur ist  $\text{TcO}_3\text{F}$  in HF nur wenig löslich. Versetzt man hingegen die frisch dargestellte Verbindung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{AsF}_5$  gemäß der Reaktionsgleichung 18, entsteht bei leichter Erwärmung der Reaktionsmischung eine klare, gelb gefärbte Lösung. Die besonderen Sicherheitsmaßnahmen, die bei dieser Reaktion getroffen werden müssen, werden im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben. Die nicht abgeschmolzene Probe wird höchstens auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Eine weitergehende Veränderung der Reaktionsmischung kann bei dieser Temperatur nicht beobachtet werden.



Wird die Probe unter Kühlung auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  geschlossen und kurz auf Raumtemperatur gebracht, färbt sich die Lösung hellgrün. Der Farbumschlag lässt auf die Reduktion des Salzes und Bildung von Tc(VI) -Verbindungen schließen. Durch das langsame Abkühlen der Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entstehen neben den farblosen  $\text{H}_3\text{O}^+\text{AsF}_6^-$  -Würfeln, zartgelb gefärbte, feine Kristalle von  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ .

Das Salz ist instabil. Während der Röntgenbeugungsuntersuchung bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt unter Abspaltung von HF -Molekülen langsam die Zerstörung der Kristallstruktur. Das solvensfreie  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  -Salz hat anfangs ein verwittrtes, poröses Erscheinungsbild, innerhalb kurzer Zeit erfolgt unter Reduktion die Zersetzung der Verbindung.

Der Einsatz von  $\text{SbF}_5$  anstelle von  $\text{AsF}_5$  hat sich als vorteilhaft erwiesen. Antimon(V)-fluorid kann, im Gegensatz zu der Arsenverbindung, im Überschuss in dem PFA-Schlauch, in den anschließend  $\text{TcO}_3\text{F}$  und HF kondensiert werden, vorgelegt werden. Auch eine, wegen des hohen Dampfdrucks des Reagens, notwendige Beschränkung der Reaktionstemperatur ist bei dieser Umsetzung nicht mehr nötig. Als Produkt der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion entsteht das Salz  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ .

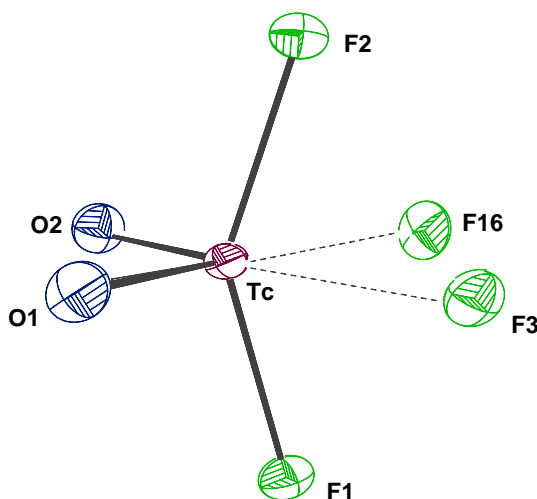
Das  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+$  -Kation entsteht nur bei der Reaktion von Tc(VII)-monofluorid mit dem super sauren Medium  $\text{AsF}_5/\text{HF}$  bzw.  $\text{SbF}_5/\text{HF}$ . Infolge der analogen Umsetzung vom ternären Tc(VII)-trifluorid konnten lediglich die  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{AsF}_5$  und  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5$  -Addukte kristallin erhalten werden, die Existenz des  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+$  -Kations in der Lösung konnte durch  $^{19}\text{F}$  und  $^{99}\text{Tc}$  NMR -Spektroskopie ermittelt werden [58].

### 2. 4. 6. 2 Vergleich der Kristallstrukturen von $[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ und $[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$

$[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  kristallisiert im monoklinen  $P2_1/n$  Kristallsystem. Die Gitterkonstanten der  $813.89 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  großen Elementarzelle haben folgende Werte:  $a = 512.5 \text{ pm}$ ,  $b = 810.3 \text{ pm}$ ,  $c = 1969.1 \text{ pm}$  und  $\beta = 95.57^\circ$ .

$[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  kristallisiert hingegen im monoklinen  $P2_1/c$  Kristallsystem. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 852.9 \text{ pm}$ ,  $b = 903.8 \text{ pm}$ ,  $c = 1134.3 \text{ pm}$  und  $\beta = 108.14^\circ$  hat einen Volumen von  $830.96 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

In den Elementarzellen beider Verbindungen sind vier Formeleinheiten enthalten. Die  $[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+$ -Kationen sind in beiden Salzen beinahe identisch und werden an dieser Stelle gemeinsam besprochen.



**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre von Technetiumatom im  $[cis\text{-TcO}_2\text{F}_2]^+$ -Kation. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das gemessene  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ -Kristall ist von sehr guten Qualität, der  $R1$ -Wert beträgt lediglich 1.3 % gegenüber  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  mit  $R1 = 3.8 \%$ . Alle Atome außer Wasserstoff können anisotrop verfeinert werden.

Die sehr stark deformierte *pseudo*-oktaedrische Koordination erreicht das Technetiumatom durch zwei einfache Interaktionen über Fluoratome mit den Molekülen von  $\text{As}(\text{Sb})\text{F}_5$  und  $\text{HF}$ .

Die Sauerstoffatome sind zueinander *cis*-ständig und *trans*-ständig zu den überbrückenden Fluoratomen. Die mittleren Tc – O -Bindungsabstände der Länge 164 pm im  $\text{AsF}_6^-$ - und 165 pm im  $\text{SbF}_6^-$ -Salz werden in der gleichen Größenordnung bei polymeren  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  [6] und bei den Addukt-Verbindungen  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{As}(\text{Sb})\text{F}_5$  [58] und  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{TcO}_3\text{F}$  vorgefunden. Der im Abschnitt 1. 2 dieser Arbeit näher erläuterte *trans*-Effekt kommt in allen vier Verbindungen mit der gleichen Stärke zum Vorschein.

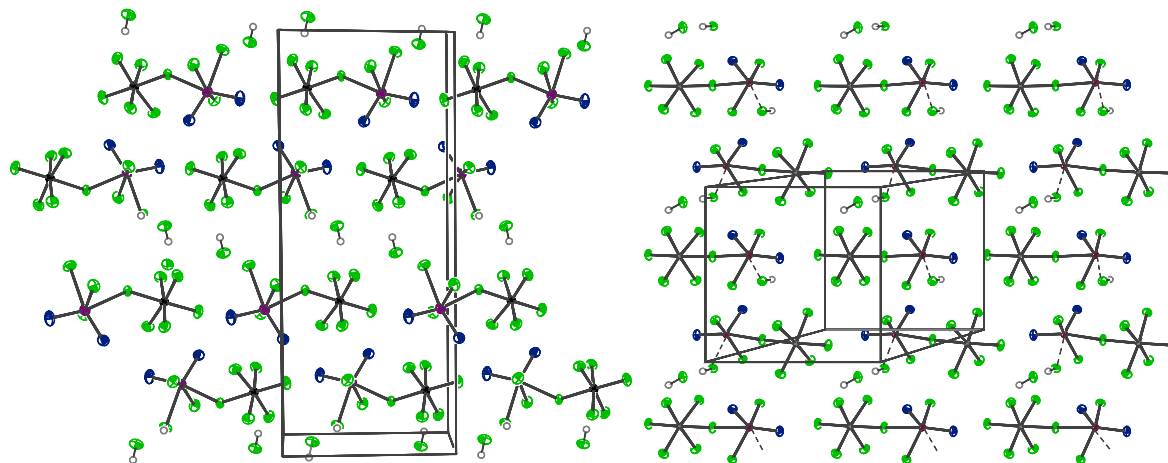
Aufmerksamkeit erregend sind die sehr langen (220 – 223 pm) Fluorbrücken-Bindungsabstände. Ihre bis zu 8 %ige Aufweitung gegenüber den bei  $\text{TcO}_2\text{F}_3$  kristallographisch ermittelten Abständen weist eindeutig auf einen ionischen Charakter der Verbindung hin. In der Kristallstruktur des bisher einzigen bekannten Tc(VII)-Fluor -Salzes  $[\text{Tc}_2\text{O}_2\text{F}_9]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  sind die entsprechenden Bindungen mit 207 pm deutlich kürzer [4]. Eine Zusammenstellung der experimentell ermittelten Strukturparameter der  $[\text{cis-TcO}_2\text{F}_2]^+$ -Kationen in den Salzen, sowie anhand der Struktur des Addukts  $\text{TcO}_2\text{F}_3 \cdot \text{As}(\text{Sb})\text{F}_5$  für das genannte Kation berechneter Werte erfolgt in der Tabelle 8.

**Tabelle 8.** Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] des  $[\text{cis-TcO}_2\text{F}_2]^+$ -Kations.

	$[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{ HF}$ experimentell	$[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{ HF}$ experimentell	$[\text{cis-TcO}_2\text{F}_2]^+$ berechnet [59]
Tc = O	163.93; 164.52	165.03; 164.84	164.2
Tc – F <sub>ax</sub>	181.78; 181.48	181.72; 182.37	180.2
Tc – F <sub>br</sub>	223.34; 220.64	222.24; 221.01	220.0
F <sub>ax</sub> – Tc – F <sub>ax</sub>	145.94	146.73	146.2
O – Tc – O	102.53	103.16	103.3
O – Tc – F <sub>ax</sub>	99.9 – 102.53	99.56 – 103.16	100.4

Die oktaedrische Koordinationsgeometrie der Anionen ist deformiert. Gegenüber den bei  $\text{AsF}_6^-$  169.5 pm und bei  $\text{SbF}_6^-$  186 pm langen Bindungen zu den facial positionierten Fluoratomen<sup>-</sup> erfahren die Brückenbindungsabstände eine Verlängerung auf 181 (As – F) und 196 pm (Sb – F).

In den Strukturen der beiden Verbindungen werden die diskreten, in Reihen eingeordneten  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{As}(\text{Sb})\text{F}_6]^- \cdot \text{HF}$ -Einheiten durch einzelne HF-Moleküle voneinander getrennt.



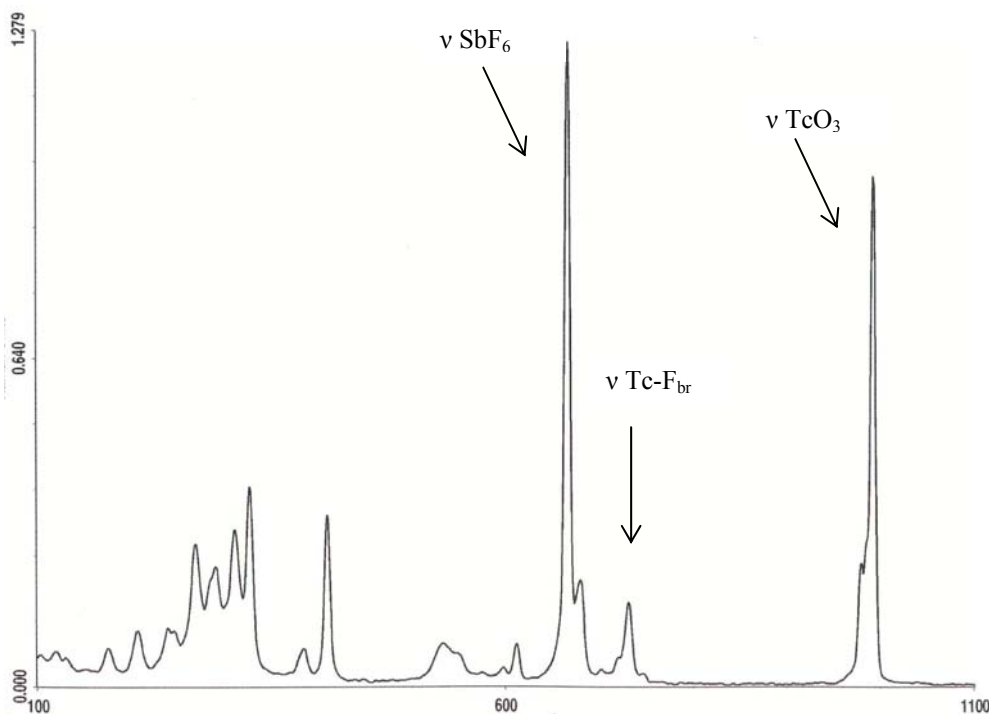
**Abbildung 17.** ORTEP-Darstellung der Strukturen von  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  (links) und  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Innerhalb der Reihen sind die zwischenmolekularen Interaktionen, die über Fluoratome der Anionen und die *trans* zu Brückenbindungen ständigen Sauerstoffatome der Kationen zustande kommen, sehr schwach, 306 pm bei  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  und 291 pm bei  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ . Die entsprechenden Tc – O- und As(Sb) – F-Bindungen werden jedoch dadurch nicht verlängert. Zwischen den Ketten des erstgenannten Salzes sind die direkten zwischenmolekularen Kontakte Tc – F  $\cdots$  F – As 290 pm lang. Berücksichtigt man zusätzlich die starken Wechselwirkungen mit den HF-Molekülen [ $\text{AsF}_6^- \cdots \text{HF}$ , 182 pm;  $\text{HF} \cdots \text{HF}$ , 180 pm), so wird entlang der z-Achse eine Schicht ausgebildet.

Bei  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Ionen verschiedener Schichten,  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+ \cdots [\text{TcO}_2\text{F}_2]^+$  301 pm und  $\text{SbF}_6^- \cdots \text{SbF}_6^-$  312 pm. Die freien HF-Moleküle liegen mit 239 pm deutlich näher an den benachbarten Anionen, als an den  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+\text{HF}$ -Fragmenten des Salzes (282 pm) und damit sind ihre Interaktionen in beide Richtungen beinahe gleich stark ausgeprägt.

### 2. 4. 6. 3 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$

Ergänzend zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte die Struktur von  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  mittels Raman-Spektroskopie gesichert werden. Eine Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Salzes  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  war aufgrund dessen Instabilität nicht möglich.

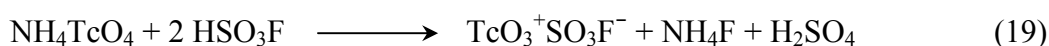


**Abbildung 18.** Raman Spektrum von  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ . Messtemperatur  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die starke Bande bei dem höchsten Frequenzwert  $993 \text{ cm}^{-1}$  und die dazu gehörende Schulter bei  $982 \text{ cm}^{-1}$  gehören zu den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Gruppe  $\text{TcO}_2$ . Am intensivsten kommt im Spektrum die symmetrische  $\text{SbF}_6^-$ -Valenzschwingung bei und  $670 \text{ cm}^{-1}$  zum Vorschein, die asymmetrische liegt bei  $642 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den dazwischen liegenden schwächeren Banden ( $732$  und  $710 \text{ cm}^{-1}$ ) kann es sich um die Valenzschwingungen  $\text{Tc} - \text{F}_{\text{term}}$  und  $\text{Tc} - \text{F}_{(\text{HF})}$  handeln, dies kann jedoch nur im Zusammenhang mit den Raman-Spektren von monomolekularen  $\text{TcO}_3\text{F}$  <sup>[44]</sup> und  $\text{TcOF}_5$  <sup>[4]</sup> vermutet werden. Die Valenzschwingungen  $\text{Tc} - \text{F}_{\text{br}}$ , wie auch die  $\text{Tc} - \text{O}$ -Deformationsschwingungen liegen im niederfrequenten Bereich des Spektrums. Durch die zahlreichen Überlagerungen dieser Schwingungsbanden untereinander und auch mit den  $\text{SbF}_6^-$ -Deformationsschwingungen, die häufig mit einer geringen Intensität zwischen  $290$  und  $262 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, ist die eindeutige Zuordnung der Signale unmöglich.

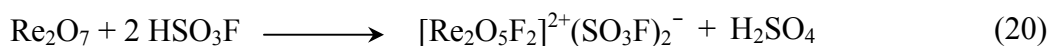
## 2.5 SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN VON $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$ UND $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}(\text{SO}_3\text{F})_2^-$

Der Einsatz von  $\text{HSO}_3\text{F}$  in der Synthese der Fluoroxo-Komplexe der Übergangsmetalle, insbesondere bei der Darstellung von  $\text{MnO}_3\text{F}$  und  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , hat sich bewährt. Diese Verbindungen sind allerdings unter Normalbedingungen gasförmig und weitergehende Reaktionen mit dem Fluorierungsmittel können durch das Entziehen des Produkts verhindert werden.  $\text{TcO}_3\text{F}$  ist zwar auch sehr flüchtig, dürfte aber unter gegebenen Bedingungen in der  $\text{HSO}_3\text{F}$ -Lösung verbleiben. Der große Vorteil der Verwendung von  $\text{HSO}_3\text{F}$  liegt in der leichten Handhabbarkeit des Reagenz.



Beim Auflösen von farblosen  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  entsteht eine gelb gefärbte, zähe Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein beinahe farbloser Feststoff zurück. Im Ölpumpenvakuum lässt sich jedoch nur das  $\text{NH}_4\text{F}$  durch Sublimation in eine auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage isolieren. Erst während der Erwärmung des Rückstands auf  $100 - 150\text{ }^\circ\text{C}$  bilden sich, neben den farblosen, nadelförmigen Kristallen von  $\text{NH}_4\text{F}$ , in geringer Menge zartgelb gefärbte Nadeln, die durch Röntgenbeugungsuntersuchung als  $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$  identifiziert werden konnten.

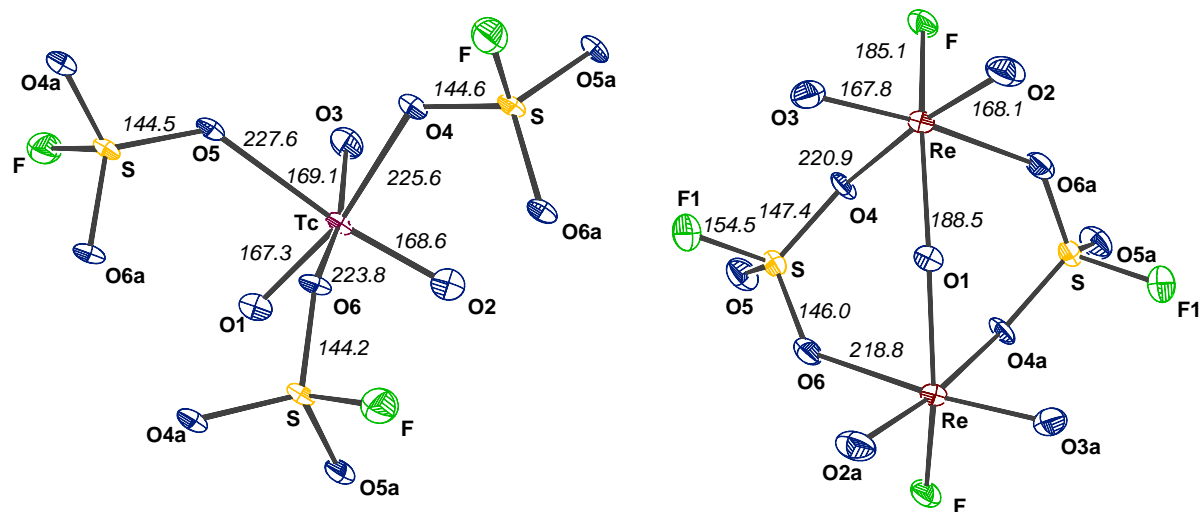
Zwecks eines Vergleiches wurden analoge Reaktionen mit  $\text{ReO}_4^-$ -Salzen durchgeführt, die jedoch schon unterhalb  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Reduktion der  $\text{Re(VII)}$ -Verbindungen führten. Erst aus der Umsetzung von  $\text{Re(VII)}$ -oxid konnten zartgelb gefärbte Kristalle sublimativ gewonnen werden. Der Kristallstrukturanalyse zufolge handelt es sich dabei um  $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}(\text{SO}_3\text{F})_2^-$ .



Interessanterweise entsteht die gleiche Verbindung, wenn man  $\text{ReO}_3\text{F}$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  reagieren lässt. Die weitergehende Fluorierung unter Bildung des Kations  $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}$  ist ungewöhnlich, weil Technetiumverbindungen im Allgemeinen reaktiver sind.

In den Strukturen sind die Metallatome sechsfach koordiniert. Die Ausbildung der *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie erfolgt bei  $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$  durch im Mittel  $225.7\text{ pm}$  lange Kontakte an drei  $\text{SO}_3\text{F}^-$ -Gruppen. Die drei doppeltgebundenen Sauerstoffatome

(168.3 pm) sind in facialen Positionen eingeordnet. Im Kristall sind die  $\text{TcO}_3^+$  -Kationen über die Sauerstoffatome der  $\text{SO}_3\text{F}^-$  -Gruppen zu dreidimensionalen Netzen verknüpft.



**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Strukturen von  $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$  und  $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}(\text{SO}_3\text{F})_2^-$ . Bindungsabstände in Pikometern. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In dem  $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}$  -Kation bleibt eine der  $\text{Re} - \text{O} - \text{Re}$  -Bindungen der  $\text{Re}_2\text{O}_7$  -Struktur erhalten, nun ist sie aber mit 188.5 pm symmetrisch. Die  $\text{SO}_3\text{F}^-$  -Gruppen sind gegenüber der Sauerstoffüberbrückung platziert. Die Struktur ist dadurch clusterförmig. Die terminalen Sauerstoffatome befinden sich ähnlich wie bei  $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$  in 167.4 pm langem Abstand von den Metallatomen, die Fluoratome sind einfach mit 185.8 pm gebunden an Rhenium gebunden.

## 2.6 SCHLUSSFOLGERUNG

Die postulierte Darstellungsmöglichkeit von  $\text{TcO}_3\text{F}$  durch eine Umsetzung von  $\text{TcO}_4^-$  mit Fluorwasserstoff muss revidiert werden, infolge der Reaktion entsteht der Komplex  $[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot 1.5 \text{TcO}_3\text{F}$ . Um Fluortrioxotechnetium durch eine milde Fluorierung in Substanz zu erhalten, ist supersaures Medium notwendig. Dieses wird durch Einsatz von  $\text{BiF}_5/\text{HF}$  Suspension erreicht. Verwendung von Supersäuren  $\text{AsF}_5/\text{HF}$  und  $\text{SbF}_5/\text{HF}$  führte hier nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit den letztgenannten Systemen reagiert  $\text{TcO}_3\text{F}$  zu Solvens koordinierten Salzen  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$  und  $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2 \text{HF}$ . Eine Fluoridabstraktion und Bildung des schwach koordinierten  $\text{TcO}_3^+$  -Kations kann nicht beobachtet werden.

### 3. CHLOROXORHENIUM(VII) – VERBINDUNGEN

In Verbindung mit Fluor und Sauerstoff erreicht Rhenium häufig die höchste Oxidationsstufe. Im Gegensatz dazu wird mit Chlor in binären Verbindungen allenfalls Rhenium(V)-chlorid gebildet. Die umfangreichen Versuche  $\text{ReCl}_6$  darzustellen blieben, entsprechend den gegenwärtigen Kenntnissen, ohne Erfolg<sup>[59]</sup>. Die höchsten Oxidationsstufen werden jedoch bei den ternären Chloriden  $\text{ReOCl}_4$ <sup>[60]</sup> und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ <sup>[61]</sup> erreicht. Während die Kristallstruktur vom Erstgenannten schon 1972 von Edwards aufgeklärt werden konnte, beschränkten sich die Untersuchungen von Chlortrioxorhenium auf die Gasphase<sup>[62]</sup> und die Strukturaufklärung des Festkörpers blieb bis jetzt offen.

Einen zweiten Typ von Re(VII)-Chlorid würde eine durch Sauerstoffsubstitution gegen zwei Chloratome gebildete Spezies darstellen, bisher sind jedoch Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{MO}_2\text{Cl}_3$  nicht bekannt. Die Existenz des  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  wurde zwar schon 1974 postuliert, eindeutige Beweise dafür konnten aber bisher nicht geliefert werden<sup>[63]</sup>.

#### 3. 1 CHLORTRIOXORHENIUM

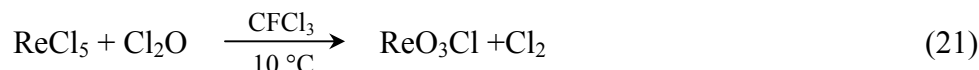
##### 3. 1. 1 Synthese von Chlortrioxorhenium

Chlortrioxorhenium gehört zu den am längsten bekannten Verbindungen des heptavalenten Rheniums. Gleichzeitig repräsentierte die Verbindung das einzige bisher bekannte Re(VII)-chlorid. Zahlreiche Präparationsmöglichkeiten werden bereits früh in der Literatur beschrieben<sup>[61, 64]</sup>. Sämtliche dieser Prozeduren beruhen entweder auf einer Komproportionierung von Re(VII)-oxid und Re(IV)-chlorid, einer Oxidation von Re(III)-chlorid oder einer Elementchlorierung von Re(VI)-oxid, und liefern stets ein Gemisch der Oxidchloride. Aufgrund der sehr aufwendigen Produktfraktionierung kann auf diesen Wegen nur eine geringe Menge von reinem  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  gewonnen werden.

Einzig das 1977 von K. Dehnicke et al. entwickelte, auf einer Oxidation mittels Dichlormonoxid beruhende Verfahren macht größere Mengen von reinen  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  zugänglich<sup>[65]</sup>. Wegen der starken oxidierenden Wirkung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  können auf diesem Weg nur Oxidchloride in den höchsten Wertigkeitsstufen dargestellt werden<sup>[66]</sup>. Außerdem setzt der hochexplosive Charakter des Oxidationsmittels gewisse präparative Grenzen.



Chlortrioxorhenium entsteht, indem in eine Aufschlammung von  $\text{ReCl}_5$  in  $\text{CFCl}_3$  langsam, unter Rühren das  $\text{Cl}_2\text{O}$  einleitet wird, das *in situ* durch Durchleiten von Chlorgas über Quecksilber(II)-oxid gebildet wird.



Die Umsetzung verläuft sehr schonend unterhalb Raumtemperatur. Mehrere Modifikationen dieser Darstellungsmethode konnten im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden. Einerseits kann die Reaktionszeit erheblich verkürzt werden, indem  $\text{ReOCl}_4$  als Ausgangssubstanz eingesetzt wird, andererseits macht eine solvensfreie Reaktionsdurchführung die aufwendige Produktabtrennung überflüssig. In allen Fällen muss aber aufgrund der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung ein vollkommener Feuchtigkeitsausschluss gewährleistet werden. Ein beachtlicher Vorteil der „Dichlormonoxid – Methode“ ist die eindeutige Erkennung des Endpunkts. Es entsteht eine farblose bzw. durch das vorhandene Chlor leichtgelb gefärbte, klare Flüssigkeit. Die Umsetzung verläuft ohne Nebenreaktionen. Fügt man jedoch zum gebildeten  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  weiterhin  $\text{Cl}_2\text{O}$  hinzu, erfolgt eine weitergehende Oxidation zu Rhenium(VII)-oxid, welches als gelber Niederschlag ausfällt.

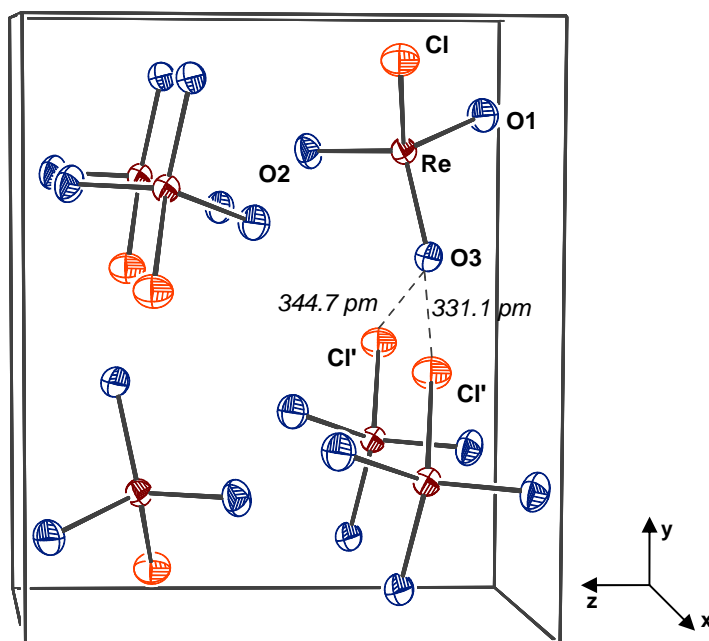
In reinem Zustand ist Chlortrioxorhenium eine farblose, lichtempfindliche, bei Raumtemperatur flüssige Substanz. Die Handhabung der Verbindung wird durch ihre sehr große Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Lichteinwirkung erschwert. Die Zersetzung kann verlangsamt werden, indem man die Substanz unter Schutzgasatmosphäre bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt.  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ist in  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CFCl}_3$  sehr gut löslich, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unterliegt es hingegen innerhalb kurzer Zeit einer Reduktion. In Donorlösungsmitteln wie z. B. THF und  $\text{CH}_3\text{CN}$  erfolgt eine zweifache Koordinierung der Solvensmoleküle.

Die kristalline Form der Verbindung wird erhalten, indem eine konzentrierte  $\text{CFCl}_3$  Lösung langsam von Raumtemperatur auf  $-78^\circ\text{C}$  abkühlt wird.

Eine strukturelle Untersuchung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ist insofern interessant, dass die bekannten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften auf einen monomolekularen Aufbau der Verbindung hinweisen<sup>[62]</sup>. Obwohl die  $\text{Re} - \text{Cl}$ -Bindung in der Polarität der  $\text{Re} - \text{F}$ -Bindung deutlich unterlegen ist, dürfte es möglich sein, die Verbindung durch Reaktion mit bestimmten  $\text{Ag}^+$ -Salzen in ein schwach koordiniertes  $\text{ReO}_3^+$ -Kation überzuführen.

### 3. 1. 2 Kristallstruktur und spektroskopischen Eigenschaften von Chlortrioxorhenium

Chlortrioxorhenium kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der  $383.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  großen Elementarzelle. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:  $a = 562.26 \text{ pm}$ ,  $b = 896.36 \text{ pm}$ ,  $c = 764.36 \text{ pm}$  und  $\beta = 94.685^\circ$ .



**Abbildung 22.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  entlang  $[100]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Analog zu  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  <sup>[21]</sup> liegt  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  im Kristall monomolekular vor. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind sehr schwach. Die zwischen den Sauerstoff- und Chloratomen vorhandenen Kontakte sind im Durchschnitt  $338 \text{ pm}$  lang und damit um ca.  $20 \text{ pm}$  länger als die Summe der van der Waals-Radien der einzelnen Leichtatome ( $317 \text{ pm}$ ) <sup>[31]</sup>. Ähnliche Größenunterschiede treten bei den  $304 \text{ pm}$  langen  $\text{O} \cdots \text{O}$  Kontakten auf.

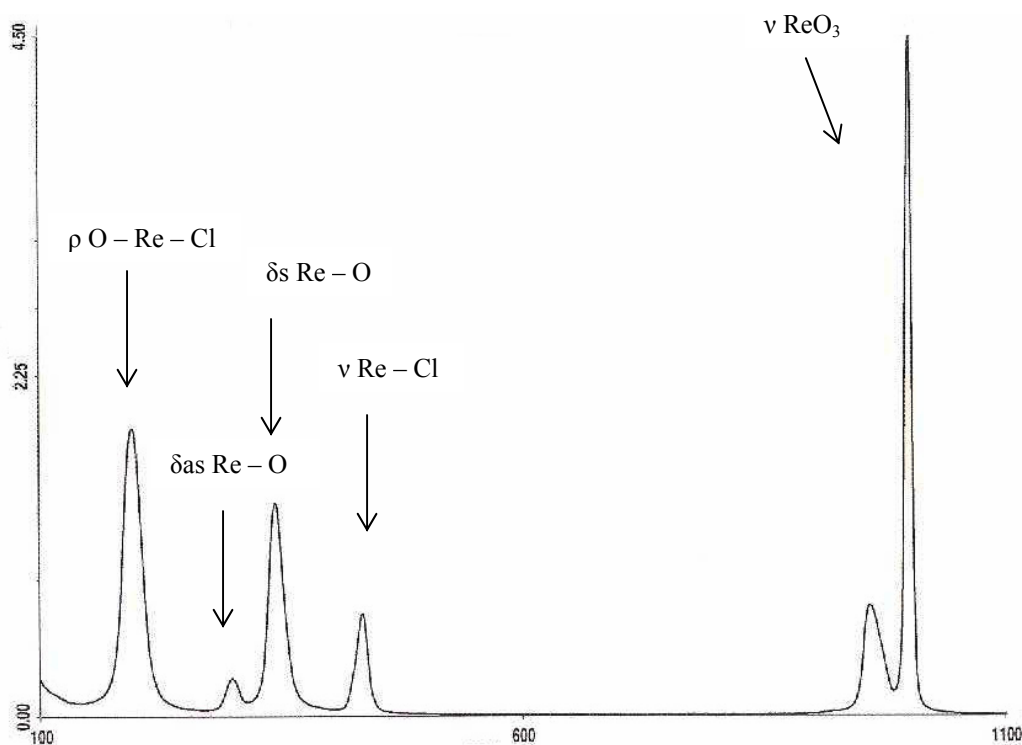
Infolge der Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchung werden für die Bindungsabstände  $\text{Re} - \text{Cl}$   $222.9 \text{ pm}$ ,  $\text{Re} - \text{O}$   $169.9$  bzw.  $170.7 \text{ pm}$  und für den  $\text{Cl} - \text{Re} - \text{O}$ -Bindungswinkel  $110.8^\circ$  erhalten. Beinahe identische Werte wurden im Ergebnis der Gasphasenuntersuchung mittels Mikrowellenspektroskopie bestimmt <sup>[62 b, c]</sup>. Dies ist ein weiteres Indiz für die Geringfügigkeit der intermolekularen Interaktionen im kristallinen Zustand.

Bei dem kürzlich strukturell charakterisierten, isostrukturellen Chlortrioxomangan wurden entsprechend der Stellung im Periodensystem um 12 pm kürzere Bindungsabstände zu Chlor und Sauerstoff gefunden <sup>[21]</sup>. Vergleichbare zu  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  Strukturparameter findet man beim kristallinen, monomolekularen  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , das im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird. Bei allen drei Verbindungen wird im kristallinen Zustand keine bedeutende durch Packungseffekte bedingte Symmetrierniedrigung der Molekülstruktur beobachtet.

Ein direkter Vergleich mit der nächsten zu Chlortrioxorhenium homologen Verbindung, dem Chlortrioxotechnetium ist aufgrund des Mangels an strukturellen Daten nur bedingt möglich. Basierend auf IR-spektroskopischen Messungen wurden für die Struktur von gasförmigen  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  die Bindungslängen von 175 pm (Tc – O) und 222 pm (Tc – Cl) bestimmt, wie auch ein  $107.4^\circ$  großer Cl – Tc – O -Bindungswinkel berechnet <sup>[67]</sup>. Für die optimierten Strukturen der  $\text{M(VII)O}_3\text{Cl}$  -Verbindungen (M = Mn, Tc, Re) wird eine  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie vorhergesagt.

Die Bindungsverhältnisse im  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  Kristall weisen eine große Ähnlichkeit zu den kovalenten, binären Verbindungen  $\text{ReCl}_5$  und  $\text{Re}_2\text{O}_7$  auf. Bei der ersten Verbindung sind die terminalen Chloratome mit einem Abstand von 224.4 pm an das Zentralatom gebunden <sup>[68]</sup>. Die terminalen Sauerstoffatome in der tetraedrischen Komponente der Struktur von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sind durchschnittlich 169.75 pm vom Metallzentrum entfernt <sup>[69]</sup>. Aufgrund dieser Beobachtungen und den entsprechenden *ab initio* -Berechnungen kann den Bindungsverhältnissen im  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ein weitgehend kovalenter Charakter zugeschrieben werden <sup>[70]</sup>. Betrachtet man das  $\text{ReO}_3$  -Fragment als einzelnes Atom, so ist seine Elektronegativität (Mullikan Elektronegativitätsdefinition) vergleichbar mit der von Chlor. Dies steht in Gegensatz zu früheren Betrachtungen, die eine starke Ionenbindung zum Halogenatom voraussagten <sup>[71]</sup>.

Gemäß der Strukturuntersuchungen in der Gasphase und der Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kristallen, liegt Chlortrioxotechnetium in allen Aggregatzuständen monomolekular vor. Trotz der großen photochemischen Instabilität konnte die Struktur zusätzlich durch Schwingungsspektroskopie gesichert werden. Die Messung, die bei  $-100^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, gibt ein Raman-Spektrum von sehr guter Qualität wieder. Sämtliche der sechs für die  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie zu erwartenden Schwingungsbanden können eindeutig zugeordnet werden. Dabei treten die charakteristischen Re – O -Valenzschwingungen der  $\text{ReO}_3$  -Gruppe mit der größten Intensität bei den höchsten Frequenzwerten von 1000 und  $960\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Vergleich zu den Re – O -Deformationsschwingungen tritt die Re – Cl -Valenzschwingungsbande von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  bei einer höheren Wellenzahl von  $434\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abbildung 23.** Raman-Spektrum von kristallinem  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ . Messtemperatur  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ .

In den Schwingungsspektren der  $C_{3v}$  symmetrischen  $M(\text{VII})\text{O}_3\text{X}$  Moleküle ( $M = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) lassen sich charakteristische Gesetzmäßigkeiten erkennen:

- bei gleichem Zentralatom sind die symmetrischen und asymmetrischen  $M - \text{O}$ -Valenzschwingungen lagekonstant,
- während sich die  $M - \text{X}$ -Valenzschwingung bei gleichem Zentralatom mit unterschiedlichen Halogenatomen stark ändert, ist die Lageverschiebung bei unterschiedlichem Metall- und gleichem Halogenatom nicht groß. Dies gilt ebenfalls für die  $\text{O} - \text{M} - \text{O}$ -Deformationsschwingung,
- die  $M - \text{X}$ -Valenzschwingung tritt wegen des großen Dipolmomentes der  $M - \text{X}$ -Bindung nur mit geringer Intensität auf, mit steigender Elektronegativität des Halogenatoms nimmt die Raman-Intensität der Schwingung ab.

Die aus den Raman-Spektren von Festkörper und Gasphase ermittelten Schwingungsfrequenzen der  $\text{MO}_3\text{X}$  Moleküle der siebten Triade des PSE sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

**Tabelle 9.** Schwingungsfrequenzen der M(VII)O<sub>3</sub>X -Moleküle.

		MnO <sub>3</sub> Cl <sup>[21]</sup>	MnO <sub>3</sub> F <sup>[72]</sup>	TcO <sub>3</sub> Cl <sup>[73]</sup>	TcO <sub>3</sub> F <sup>[48]</sup>	ReO <sub>3</sub> Cl	ReO <sub>3</sub> F <sup>[72]</sup>
$\nu_{sym}$	MO <sub>3</sub>	887	951	950	965	1000	1009
$\nu_{asym}$	MO <sub>3</sub>	948	904	932	951	960	980
$\nu$	MX	457	716	445	685	434	666
$\delta_{sym}$	MO <sub>3</sub>	306	339	299	350	344	403
$\delta_{asym}$	MO <sub>3</sub>	365	380	340	326	299	321
$\rho_{rock}$	OMX		264	197	237	195	174

### 3. 1. 3 Dichlordioxochrom

Die Chloroxide der Übergangsmetalle Cr, Mn und Re in ihrer höchsten Oxidationsstufe weisen einige strukturelle Ähnlichkeiten und analoges chemisches Verhalten auf. Ergänzend zu der aufgeklärten Festkörperstruktur von Chlortrioxorhenium werden an dieser Stelle auch die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung des Dichlordioxochroms präsentiert werden.

#### 3. 1. 3. 1 Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von Dichlordioxochrom

In der Literatur werden mehrere Wege vorgestellt Dichlordioxochrom herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Syntheseweg eingeschlagen, der unter Anwendung von einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> -System eine Reihe leicht flüchtiger ternärer Chloride wie z. B.: ReOCl<sub>3</sub>, TcO<sub>3</sub>Cl und MnO<sub>3</sub>Cl<sup>[74, 75, 76]</sup> zugänglich macht.

Infolge der Umsetzung einer homogenen, aus NaCl und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestehenden Mischung mit rauchender Schwefelsäure entsteht, in einer sehr stark exothermen Reaktion CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Form von roten Dämpfen<sup>[77]</sup>. Das Rohprodukt kann im statischen Vakuum bei -78 °C kondensiert und anschließend durch Destillation von HCl befreit werden. Die Verbindung kann unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss und unter Kühlung auf -80 °C aufbewahrt werden, dabei unterliegt sie jedoch langsam einer partiellen Zersetzung unter Bildung von HCl.

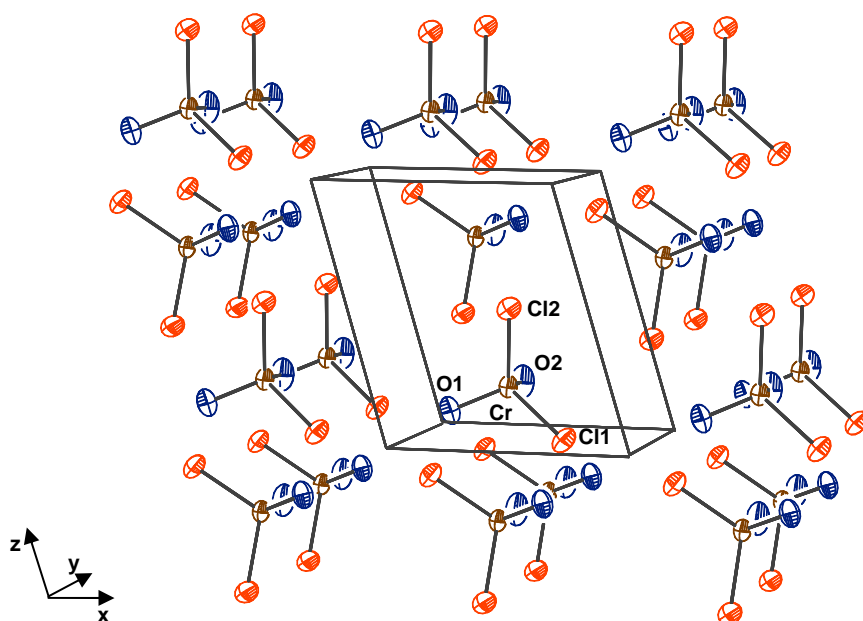
Im Raman-Spektrum von flüssigem CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das bei -80 °C aufgenommen wurde, sind entsprechend der C<sub>2v</sub> Symmetrie neun Banden vorhanden. Die Senkung der Messtemperatur un-

terhalb  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d. h. unterhalb des Schmelzpunkts, führt zu keinerlei Veränderungen. Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben im Bezug zu den theoretischen, berechneten Werten <sup>[78]</sup>. Die Übereinstimmung mit dem Raman-Spektrum von gasförmigen  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  <sup>[79]</sup> ist hingegen sehr gut.

Die neun Schwingungsbanden können eindeutig zugeordnet werden. Bemerkenswert in dem Schwingungsspektrum vom flüssigen  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ist die Verschiebung der asymmetrischen M – O -Valenzschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen ( $994\text{ cm}^{-1}$ ) im Bezug zu der symmetrischen Schwingung bei  $984\text{ cm}^{-1}$ . Die Cr – Cl -Valenzschwingungsbande ist sehr intensiv und liegt bei  $465\text{ cm}^{-1}$ . Die zu den Deformationsschwingungen gehörenden Peaks sind zu höheren Frequenzen verschoben, O – Cr – O ( $356\text{ cm}^{-1}$ ), Cl – Cr – Cl ( $140\text{ cm}^{-1}$ ). Das zu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  analoge spektroskopische Verhalten wird bei den ternären Halogenverbindungen des Mangans(VII) beobachtet.

### 3. 1. 3. 2 Kristallstruktur von Dichlordioxochrom

Präparative Einschränkungen machten bisher eine kristallographische Untersuchung der Verbindung nicht möglich. Die Kristalle von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  wurden in Glaskapillaren bei  $-110^{\circ}\text{C}$  aus der Schmelze gezüchtet. Die Röntgenbeugungsuntersuchung erfolgte bei  $-150^{\circ}\text{C}$ .



**Abbildung 24.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  entlang  $[010]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dichlordioxochrom kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$ . In der Elementarzelle mit dem kleinen Volumen von  $220.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  sind zwei asymmetrische Einheiten erhalten. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:  $a = 644.5 \text{ pm}$ ,  $b = 497.1 \text{ pm}$ ,  $c = 717.5 \text{ pm}$  und  $\beta = 106.48^\circ$ .

Wie im Fall der Struktur von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  zu beobachten war, sind auch bei  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  die intermolekularen Wechselwirkungen von geringer Bedeutung. Der mit  $360 \text{ pm}$  kleinste  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abstand wird auch bei  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  beobachtet und ist um  $10 \text{ pm}$  größer als die Summe der van der Waals -Radien der einzelnen Atome. Die Strukturparameter des kristallinen Zustands stimmen mit den durch Elektronenbeugung in der Gasphase ermittelten annähernd überein<sup>[80]</sup>. Die theoretisch ermittelten Werte für Bindungslängen und -winkel<sup>[78]</sup> lassen sich ebenfalls mit den experimentellen Daten gut in Einklang bringen. Die mittleren Bindungsabstände  $\text{Cr} - \text{O}$  und  $\text{Cr} - \text{Cl}$  sind  $157.4$  bzw.  $211.6 \text{ pm}$  lang. Die  $\text{O} - \text{Cr} - \text{O}$ - und die mittleren  $\text{Cl} - \text{Cr} - \text{O}$ -Bindungswinkel sind mit  $108.5^\circ$  und  $108.8^\circ$  beinahe identisch. Die Aufweitung des Bindungswinkels zwischen den Halogenatomen auf  $113^\circ$ , die auch bei dem zu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  isostrukturellen  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  beobachtet wird<sup>[80 c]</sup>, steht im Widerspruch zur VSEPR -Theorie, die für doppeltgebundene Atome einen größeren Raumanpruch postuliert.

Während sämtliche Chloroxide der Elemente der siebten Triade des PSE in ihrer höchsten Oxidationsstufe in allen Aggregatzuständen monomolekular auftreten, ist  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  interessanterweise das einzige ternäre Chlorid der sechsten Gruppe, das im Festkörper monomolekular ist. Die homologen Verbindungen von Molybdän und Wolfram haben polymere, durch Sauerstoffatome überbrückte Strukturen<sup>[81]</sup>.

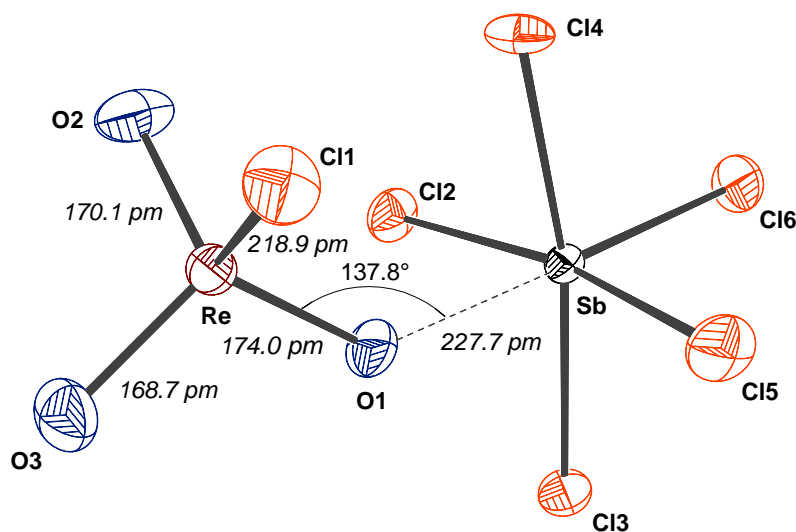
### 3. 1. 4 Darstellung und Kristallstrukturen der Addukte $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$ und $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$

Mit zahlreichen Donormolekülen wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid<sup>[82]</sup>, wie auch mit  $(\text{ReO}_3\text{Cl}_3)^{2-}$ <sup>[83]</sup> bildet  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  Komplexe unter Erweiterung der Koordinationszahl des Metallzentrums auf sechs. Aus diesem Grund wurden der Verbindung für lange Zeit ausschließlich Akzeptoreigenschaften zugeschrieben. Der 1976 erstmals kristallographisch charakterisierte Komplex mit  $\text{ReOCl}_4$ , in welchem ein Sauerstoffsubstituent des  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ -Fragmentes eine überbrückende Funktion übernimmt, wies erstmals auf die Donoreigenschaften von Chlortrioxorhenium hin<sup>[84]</sup>. Derartige Donor-Akzeptor-Komplexe wurden daraufhin u. a. auch mit  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  vermutet<sup>[85]</sup>.

Das Addukt  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  wurde erstmals als eines von mehreren Produkten einer Umsetzung vom metallischen Rhenium mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erhalten<sup>[86]</sup>. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit tritt dieser Komplex als ein Beiprodukt der Synthese von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  auf, die im folgenden Kapitel beschrieben wird. Aufgrund der unterschiedlichen kristallographischen Daten wird an dieser Stelle der Bezug auf die eigene Struktur genommen.

Der Komplex  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  entsteht infolge einer äquimolaren Reaktion der Addukt-Komponenten bei Raumtemperatur. Die hygroskopische und sehr reaktive Substanz sublimiert unter Vakuum bei Raumtemperatur, wobei sich tiefgelb gefärbte, große Kristalle an der Wand der Glasampulle abscheiden. Die erwartete ionische Struktur des Komplexes der Form  $\text{ReO}_3^+\text{SbCl}_6^-$  konnte anhand der Untersuchung der Bindungsverhältnisse mittels Raman-Spektroskopie ausgeschlossen werden<sup>[87]</sup>. Strukturell betrachtet weist  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  sehr große Ähnlichkeit mit  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  auf. Innerhalb der beiden Adduktssysteme erfolgt die Bindung der *pseudo*-tetraedrischen  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  Komponente mit den Akzeptormolekülen über Sauerstoffatome. Aus diesem Grund können die Verbindungen als  $\text{ClO}_2\text{ReOSbCl}_5$  bzw.  $\text{ClO}_2\text{ReOReOCl}_4$  definiert werden.

$\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  kristallisiert in zentrosymmetrischer, monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit vier Addukteinheiten in der  $1070 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  großen Elementarzelle. Das  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Die Elementarzelle mit dem Volumen  $482,65 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  enthält zwei Formeleinheiten.



**Abbildung 25.** ORTEP-Darstellung der Struktur des Addukts  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Die Adduktbildung bedingt eine geringfügige Änderung der Molekülsymmetrie des  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ -Fragments. Der Mittelwert der Bindungswinkel entspricht dann mit  $109.45^\circ$  ( $\text{SbCl}_5$ ) und  $109.38^\circ$  ( $\text{ReOCl}_4$ ) dem idealen Tetraederwinkel, wobei die einzelnen Werte eine Abweichung von ca. 3 % aufweisen. Im Vergleich zu dem  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ -Monomer findet eine ca. 2 %ige Verringerung der  $\text{Re} - \text{Cl}$ -Bindungslänge statt. Die terminalen Sauerstoffsubstituenten sind 169.4 pm und 168.3 pm vom Zentralatom entfernt. Die  $\text{Re} - \text{O}_{\text{br}}$ -Bindungsabstände sind mit 174 pm im  $\text{SbCl}_5$ - und 172.7 pm im  $\text{ReOCl}_4$ -Addukt lediglich um 2.5 % aufgeweitet gegenüber den terminalen Substituenten. Bei  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sind die entsprechenden Brückenbindungen durchschnittlich 177.5 pm lang. Die einzelnen Komponenten des  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ -Komplexes sind in einem  $137.8^\circ$  breiten  $\text{Re} - \text{O} - \text{Sb}$ -Bindungswinkel miteinander verbunden, im Fall des  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  ist der  $\text{Re} - \text{O} - \text{Re}$ -Winkel um  $5^\circ$  breiter. Dies weist auf eine annähernd hexagonal dichteste Packung der Leichtatome hin. Im kristallinen  $\text{Re}_2\text{O}_7$  wird eine weitergehende, durch die Polymerisation bedingte  $\text{Re} - \text{O} - \text{Re}$ -Bindungswinkelvergrößerung auf 147 bis  $153^\circ$  beobachtet. In den Adduktverbindungen sind die Bindungen der tetraedrischen  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ - zu den Akzeptormolekülen erheblich schwächer als im  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , bei welchem das tetraedrische Fragment im Mittel in einen Abstand von 208 pm zu dem oktaedrischen Teil liegt. Im Vergleich dazu liegen die entsprechenden Abstände bei 227.7 pm mit  $\text{SbCl}_5$  und bei 243.5 pm mit  $\text{ReOCl}_4$  als Bindungspartner. Die gegenüber von den überbrückenden Sauerstoffatomen liegenden Substituenten erfahren eine Verkürzung der Bindungslängen um 2 bis 4 % im Vergleich zu neutralen  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{ReOCl}_4$  Molekülen.

Die intermolekularen Wechselwirkungen, die über Chloratome zustande kommen, sind in beiden Komplexen von einer sehr schwachen Natur und können bei der Betrachtung der Struktur vernachlässigt werden. Die engsten  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte sind mit 353 pm bei  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  und mit 352 pm bei  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  größer als die Summe der van der Waals-Radien der einzelnen Atome. Zusätzliche Interaktionen zwischen den Adduktmolekülen erfolgen bei  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  über Sauerstoffatome (294.7 pm) und bei  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  über Sauerstoff- und Chloratome (363.2 pm).

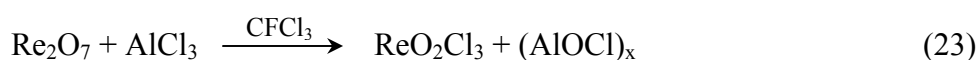
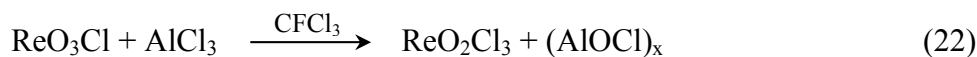
### 3. 2 TRICHLORDIOXORHENIUM

Die Bildung von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  infolge einer thermischen Reaktion von metallischem Rhenium mit einer Chlor-Sauerstoff-Gasmischung wurde schon in den 1930er Jahren postuliert <sup>[88]</sup>. Die in den darauf folgenden Jahren unternommenen Präparationsversuche des Trichlordioxids beruhten auf der thermischen Umsetzung von  $\text{ReO}_3$  mit  $\text{ReOCl}_4$  <sup>[89]</sup> bzw. von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{MOCl}_4$  ( $M = \text{Re, Mo, W}$ ) <sup>[90]</sup>. Das Produkt dieser Reaktionen sollte durch Sublimation unter Vakuum isolierbar sein. Die Eigenschaften der damals erhaltenen Substanz lassen sich mit denen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, nicht in Einklang bringen. Schon die in der Literatur geschilderten Reaktionsbedingungen, ein mehrstündiges Erhitzen auf 100 oder 180 °C sind mit den Eigenschaften des  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  nicht zu vereinbaren, da sich dieses bereits bei tieferen Temperaturen zersetzt. Die Reproduktion der aussichtreichsten Variante, der Reaktion von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{WOCl}_4$ , erbringt ein braunes Sublimat, das kristallographisch eindeutig als das Addukt  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  identifiziert werden kann.

#### 3. 2. 1 Synthese und Eigenschaften von Trichlordioxorhenium

Den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Chlortrioxorhenium zufolge wurden für die Verbindung Chlorid-Donor-Eigenschaften vorausgesagt <sup>[87]</sup>. Um  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  durch Chloridabstraktion in ein weitgehend unkoordiniertes  $\text{ReO}_3^+$ -Ion zu überführen, bietet sich eine Umsetzung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  an (Gleichung 22). Infolge dieser Reaktion konnte 1979 lediglich das Addukt  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$  elementaranalytisch nachgewiesen werden <sup>[85]</sup>.

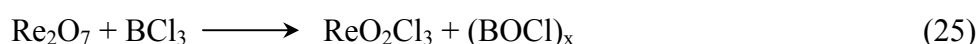
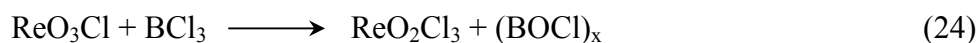
Bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur in absolutem  $\text{CFCl}_3$  entsteht innerhalb von wenigen Minuten eine orangefarbene Lösung. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf kann bei der Umsetzung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CFCl}_3$  beobachtet werden. Im Ölpumpenvakuum lässt sich, zusammen mit dem Lösungsmittel, eine orange gefärbte Substanz in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage überführen.



Führt man alternativ die Reaktionen lösungsmittelfrei durch, erfolgt die Bildung des Trichlordioxids, im Fall von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  sofort nach dem Vermischen der Reaktanden.

Als Beiprodukt entsteht nach kurzer Verweilzeit bei Raumtemperatur die schwarze Mischverbindung  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$ . Die Feststoffreaktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{AlCl}_3$  benötigt eine längere Reaktionsdauer. Diese Präparationsmethode ist nicht effizient, da die Bildung von dunkel gefärbten Nebenprodukten ( $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$ ) das Erkennen des Endpunktes der Reaktion erheblich erschwert. Aufgrund der sehr ähnlichen Flüchtigkeit ist die Trennung des Produktgemisches durch Vakuumsublimation nicht möglich. Die Isolierung der Verbindungen erfolgt durch Auslesen der Kristalle, die durch das Abkühlen einer  $\text{CFCl}_3$  Lösung auf  $-78\text{ °C}$  erhalten werden.

Im Rahmen von Optimierungsversuchen der  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  -Synthese hat sich der Einsatz von  $\text{BCl}_3$  als Chlorierungsmittel von großem Vorteil erwiesen.

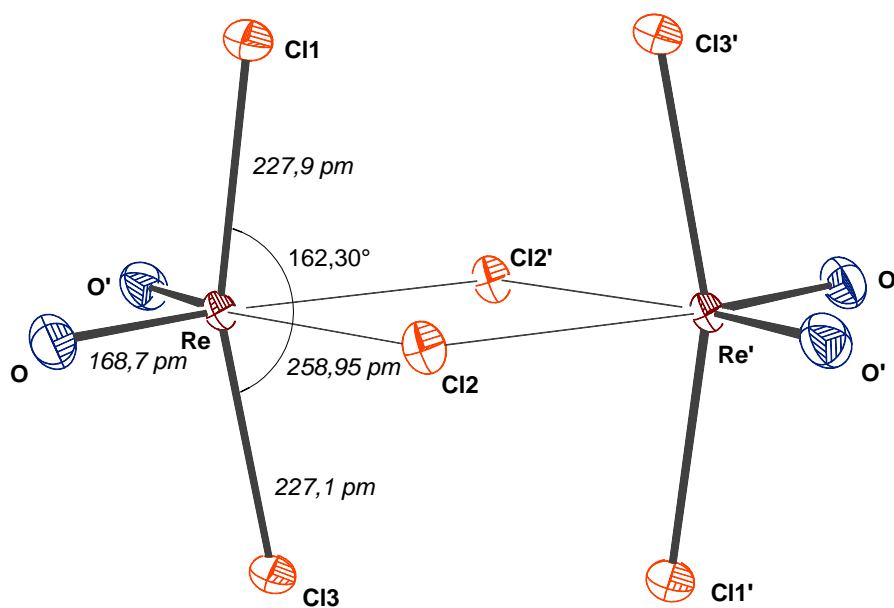


Beide eingesetzte Rheniumverbindungen reagieren mit  $\text{BCl}_3$  oberhalb  $0\text{ °C}$ , unter einer sehr intensiven Gasentwicklung zu einer klaren, rot gefärbten Lösung. Wegen des unter Normalbedingungen gasförmigen Zustands des Chlorierungsreagens müssen während der Umsetzung die für das Arbeiten mit komprimierten Gasen erforderlichen Schutzmaßnahmen eingehalten werden. Ein großer Vorteil dieser Reaktion liegt in ihrem homogenen Verlauf. Das Produkt kann anschließend direkt aus dem im Überschuss vorhandenen  $\text{BCl}_3$  durch langsames Abkühlen auf  $-78\text{ °C}$  auskristallisiert werden. Da mit einem Überschuss von Chlorierungsmittel gearbeitet wird, kann die Bildung von Nebenprodukten durch niedrige Reaktionstemperatur und kurze Reaktionsdauer weitgehend unterdrückt werden.

$\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  schmilzt bei  $35 - 38\text{ °C}$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu sieden. Bei Aufbewahrung der Substanz bei  $-78\text{ °C}$  erfolgt langsam die Reduktion zu  $\text{ReOCl}_4$ . Die Löslichkeit in  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  ist sehr gut, in  $\text{CH}_3\text{CN}$  erfolgt eine einfache Koordinierung des Solvensmoleküls. In Gegenwart von Diethylether zersetzt sich die Verbindung schlagartig. Trotz der großen Hydrolyseempfindlichkeit bildet  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ein in Substanz fassbares Monohydrat. In Abhängigkeit vom Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen kann  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  als Chlorid-Donor, wie auch als Chlorid-Akzeptor fungieren.

### 3. 2. 2 Kristallstruktur von Trichlordioxorhenium

Der Kristallstrukturanalyse zufolge ist  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ein über Chlor überbrücktes, zyklisches Dimer. Die Verbindung kristallisiert im orthorombischen Kristallsystem Pnmm. In der Elementarzelle mit dem Volumen von  $501.86 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  sind acht Formeleinheiten enthalten. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben folgende Werte:  $a = 797.3 \text{ pm}$ ,  $b = 813.2 \text{ pm}$  und  $c = 774.1 \text{ pm}$ . Das Molekül ist beinahe perfekt  $D_{2h}$ -symmetrisch.



**Abbildung 25.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ . Sicht senkrecht zur zweizähligen Drehspiegelachse. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

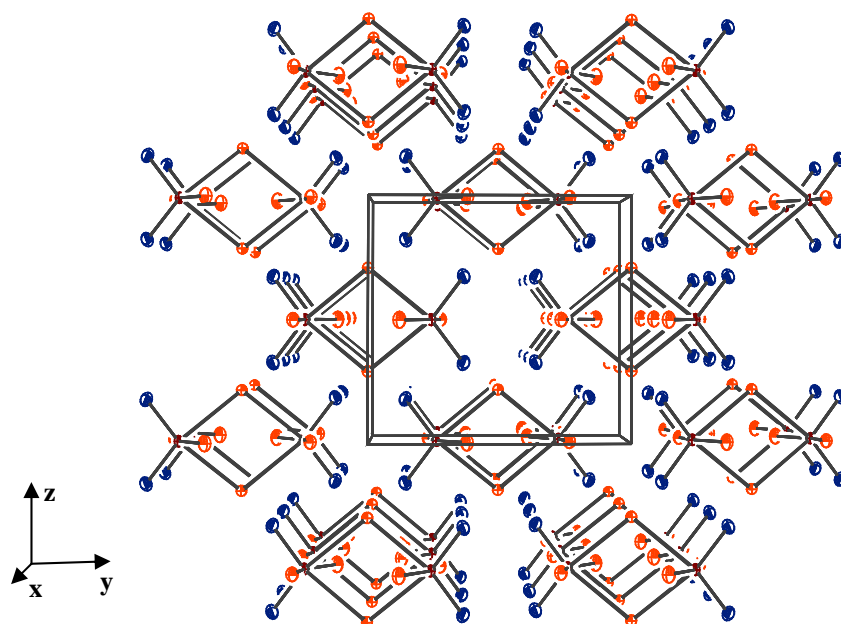
Das Inversionszentrum der Struktur liegt in der Mitte der durch die  $\text{Re} - \text{Cl} - \text{Cl}' - \text{Re}'$  Atome aufgespannten Fläche. Die äquivalenten Atome können durch eine zweizählige Drehspiegelachse ineinander überführt werden. Der kleine Winkel der rhombischen Fläche beträgt  $76.71^\circ$ . Die beiden zueinander *trans*-ständigen, axialen Chloratome sind in Richtung der Brückenbildungen unter einem Winkel von  $162^\circ$  geneigt. Jedes Rheniumatom ist deformiert oktaedrisch koordiniert, wobei die überbrückenden Chloratome im gleichen Maß beiden Molekülen angehören. Die *cis*-Anordnung der doppelt gebundenen Sauerstoffs substituenten, die charakteristisch für die Trifluordioxo-Verbindungen der Übergangsmetalle ist, wird bei  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  beibehalten. Die Sauerstoffatome liegen annähernd in der  $\text{Re} - \text{Cl} - \text{Cl}' - \text{Re}'$  Ebene. Der Abstand zu den Metallzentren korreliert mit den bei  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  und  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  gefundenen und

beträgt 168.7 pm. Die axialen Chlorliganden sind im Mittel 227.6 pm von den Rheniumatomen entfernt. Die symmetrischen Brückenbindungen sind mit 258.95 pm um mehr als 5 % in Bezug zu dem dimeren  $\text{ReCl}_5$  aufgeweitet. Folglich sind die Rheniumatome innerhalb der molekularen Einheit 406 pm voneinander entfernt. Die durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmten Strukturparameter stimmen annähernd mit theoretisch berechneten Werten überein und sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

**Tabelle 10.** Gemittelte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ .

	experimentelle Werte	berechnete Werte
$\text{Re} = \text{O}$	168.7	169
$\text{Re} - \text{Cl}_{\text{term}}$	227.6	230.5
$\text{Re} - \text{Cl}_{\mu 2}$	258.95	265.9
$\text{O} - \text{Re} - \text{O}$	104.9	105.6
$\text{Cl}_{\text{term}} - \text{Re} - \text{Cl}_{\text{term}}$	145.94	146.73
$\text{Cl}_{\mu 2} - \text{Re} - \text{Cl}_{\mu 2}$	76.7	78.8

Im Kristall sind die dimeren Moleküle in entlang der x-Achse verlaufenden Schichten angeordnet.



**Abbildung 26.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die engsten Interaktionen innerhalb einer Schicht kommen durch die Sauerstoffatome zustande und sind 280 pm lang. Daraus folgt ein Re ... Re -Abstand von 546.5 pm. Die stärksten zwischen den Schichten auftretenden Wechselwirkungen von 312 pm kommen durch Sauerstoff- und Chlorsubstituenten entlang der z-Achse zustande. Der Re ... Re -Abstand liegt dann bei ca. 660 pm. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Leichtatomen entsprechen annähernd der Summe ihrer van der Waals -Radien.

Theoretische Berechnungen, die durch ramanspektroskopische Untersuchungen der Cl<sub>2</sub>- und CCl<sub>4</sub> -Lösungen von ReO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> unterstützt werden, lassen vermuten, dass die Verbindung durchaus monomolekular vorliegen kann. Die für den Übergang



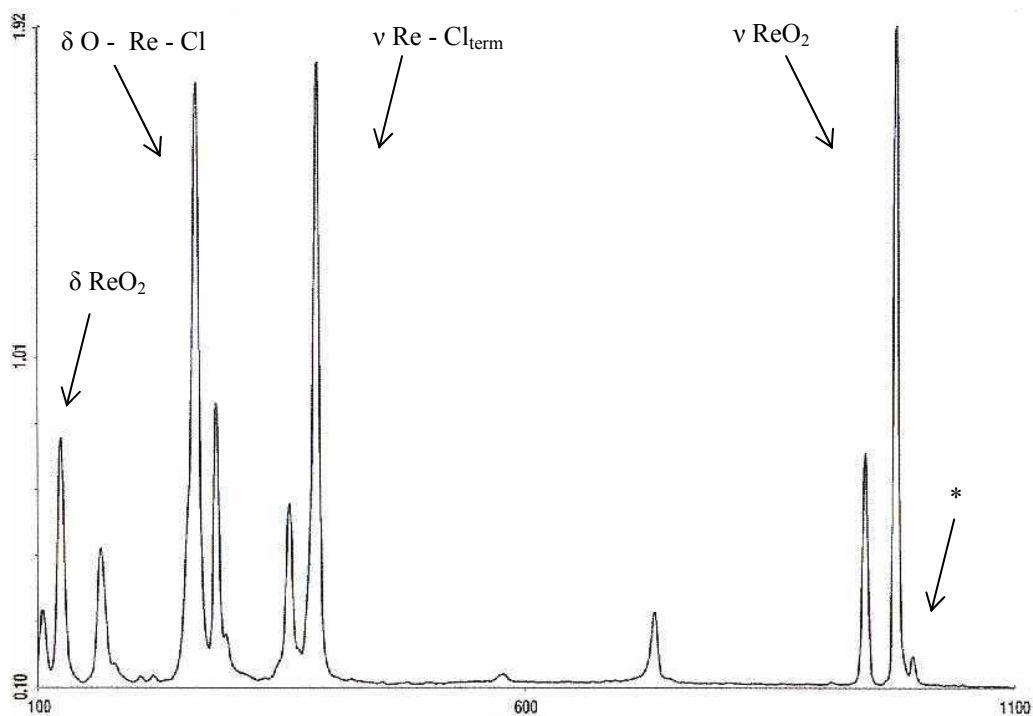
berechnete Dimerisierungsenergie ist sehr gering. Das Minimum der Energie wird anhand der Dichtefunktionalrechnungen für eine trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden um das Metallzentrum vorhergesagt, wobei sich die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome in äquatorialen Positionen befinden sollen. Ein Übergang zu einer quadratisch-pyramidalen Struktur mit einer C<sub>s</sub> -Symmetrie ist um 15.2 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher. Erheblich höhere Energiewerte (36.4 kcal mol<sup>-1</sup>) werden für den Übergangszustand zu der trigonal-bipyramidalen Struktur mit den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen in der axialen Position erwartet. In der Tabelle 11 sind die berechneten Strukturparameter für das monomolekulare ReO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> zusammengestellt.

**Tabelle 11.** Berechnete Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] für die monomolekulare Struktur von ReO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

	trigonal-bipyramidal (C <sub>2v</sub> )	quadratisch-pyramidal (C <sub>s</sub> )	trigonal-bipyramidal (D <sub>3h</sub> )
Re = O	170.2	171.2	176.9
Re – Cl <sub>ax</sub>	234.3	223.9	–
Re – Cl <sub>eq</sub>	235.1	239.2	227.4
O – Re – O	110.3	98.5	176.9
Cl <sub>ax</sub> – Re – Cl <sub>eq</sub>	82.6	79.5	–

### 3. 2. 3 Spektroskopische Eigenschaften von Trichlordioxorhenium

Die Schwingungsspektren der Verbindung sind im Einklang mit der  $D_{2h}$ -Molekülstruktur und können durch Dichtefunktionalrechnungen reproduziert werden.

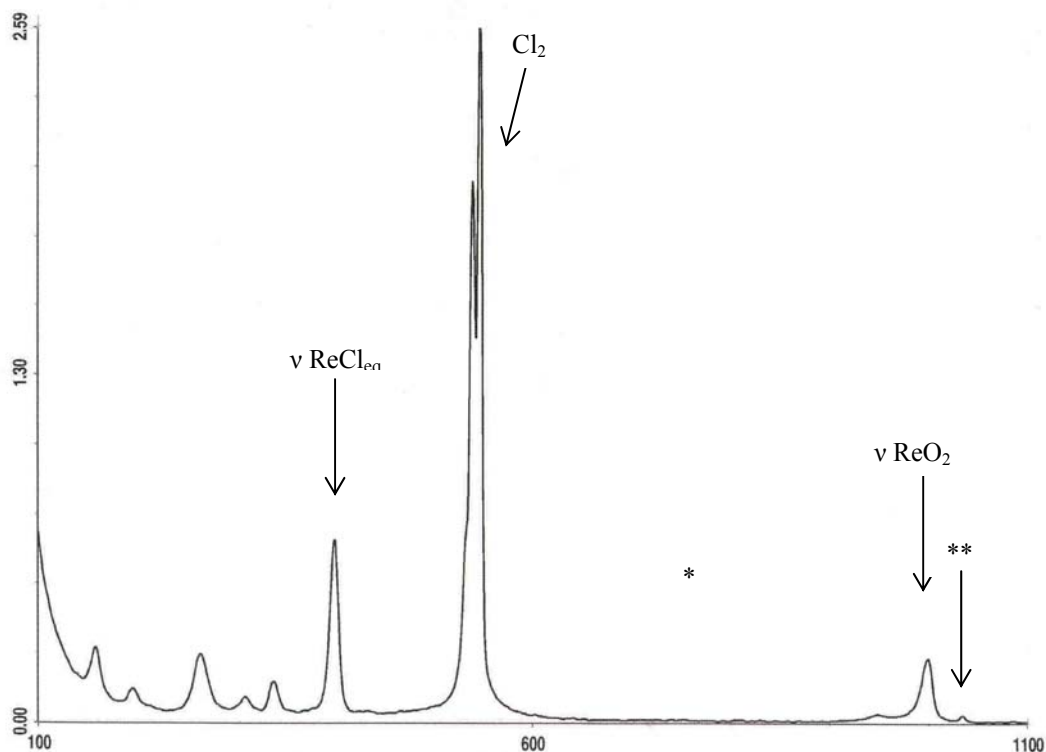


\* $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Abbildung 27.** Raman-Spektrum von kristallinem  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ . Messtemperatur  $-100^\circ\text{C}$ .

Im hochfrequenten Bereich des Spektrums treten zwei intensive, für die  $\text{Re} - \text{O}$ -Valenzschwingung charakteristische Banden bei  $979$  und  $948 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die hohe Intensität der asymmetrischen  $\text{Re} - \text{Cl}_{\text{ax}}$ -Valenzschwingungsbande bei  $385 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu der symmetrischen Schwingung bei  $357 \text{ cm}^{-1}$ , weist auf die geringe Polarität der  $\text{Re} - \text{Cl}$ -Bindung hin. Die intensiven Signale, die bei den Wellenzahlen  $283$  und  $261 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, gehören wahrscheinlich zu den  $\text{O} - \text{Re} - \text{O}$ -Deformationsschwingungen, da es jedoch bei niedrigen Frequenzen zu zahlreichen Überlagerungen kommt, ist die eindeutige Zuordnung der Banden schwierig. Deshalb kann auch im gleichen Bereich die  $\text{Re} - \text{Cl}_{\text{br}}$ -Valenzschwingung vermutet werden.

In der Lösung verändert sich das Raman-Spektrum von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  erheblich. Entsprechend einer trigonal-bipyramidalen Koordination mit der  $C_{2v}$ -Symmetrie können für monomolekulares  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  12 Schwingungsbanden erwarten werden.



\* PFA, \*\* $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Abbildung 28.** Raman-Spektrum von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung.

Eindeutig können nur die lagekonstante  $\text{Re} - \text{O}$  -, wie auch die  $\text{Re} - \text{Cl}$  -Valenzschwingung zugeordnet werden. Lässt man die Fremdbanden ( $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ) außer Acht, bleiben in dem abgebildeten Spektrum lediglich acht Schwingungsbanden für das monomolekulare  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  übrig. Diese Tatsache allein schließt eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Leichtatome mit der axialen Lage der Sauerstoffatome aus, da für diese  $D_{3h}$ -Symmetrie im Raman-Spektrum nur sechs Banden zu erwarten wären. Weitere mögliche Koordinationen:

- die trigonal-bipyramidale,  $C_s$  symmetrische mit einem Sauerstoffatom in axialen und einen in äquatorialen Position,
- die quadratisch-pyramidale,  $C_s$  symmetrische mit drei Chloratomen in der quadratischen Ebene,
- die quadratisch-pyramidale,  $C_{2v}$  symmetrische mit beiden Sauerstoffatomen in der quadratischen Ebene in *trans*-Stellung zueinander



können anhand des Raman-Spektrums nicht ausgeschlossen werden. Für sämtliche der Strukturen wären 11 bis 12 Raman-aktive Schwingungen zu erwarten. Die Bevorzugung der trigonal-bipyramidalen Koordination mit zwei äquatorialen Sauerstoffsubstituenten befolgt die Regel der VSEPR-Theorie und ist energetisch begünstigt <sup>[94]</sup>.

Im IR-Spektrum von festem  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ , gemessen bei Raumtemperatur, lassen sich eindeutig nur die  $\text{Re} - \text{O}$ - und  $\text{Re} - \text{Cl}$  -Valenzschwingungsbanden bei 964, 935 und  $371 \text{ cm}^{-1}$  identifizieren. Weiterhin können einige zu den Zersetzungsprodukten des Trichlordioxids,  $\text{ReOCl}_4$  und  $\text{ReO}_4^-$ , gehörende Banden beobachtet werden.

### 3. 2. 4 Adduktverbindungen von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ und $\text{ReOCl}_4$

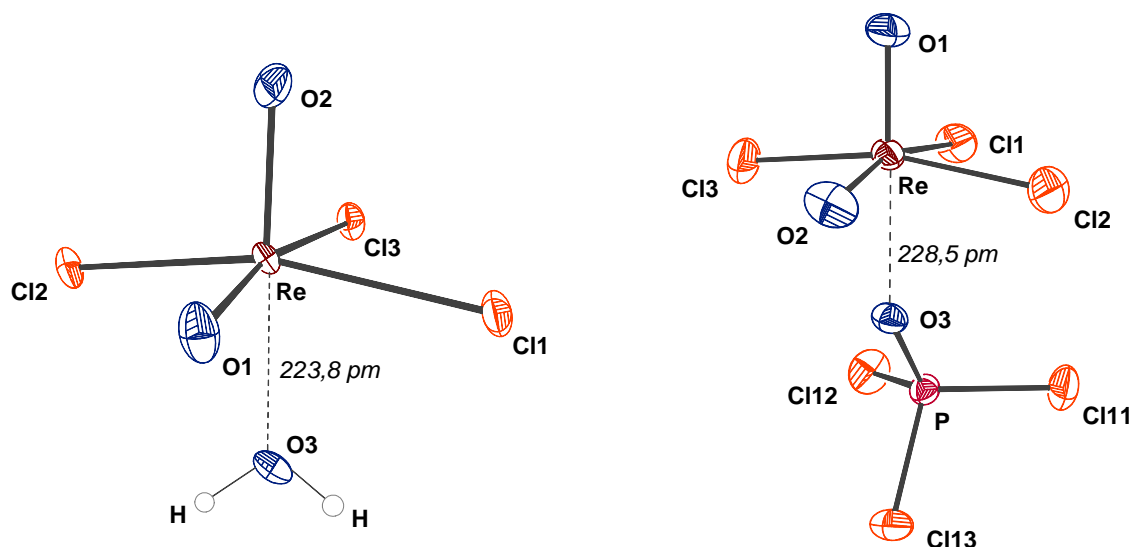
Während  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  schon bei geringsten Spuren von Feuchtigkeit einer Zersetzung unterliegt, bildet  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ein ziemlich beständiges Monohydrat. Dies belegt das Auftreten der sehr schwachen Schwingungsbande bei  $997 \text{ cm}^{-1}$  in Raman-Spektren von kristallinem und gelöstem  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ . Die Eigenheit, trotz der großen Hydrolyseempfindlichkeit ein Hydrat zu bilden, wird auch bei  $\text{ReOCl}_4$  beobachtet <sup>[91]</sup>. Die Hydrate von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{ReOCl}_4$  entstehen bei kurzem Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit und können aus  $\text{CFCl}_3$  bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert werden.

Eine weitere Gemeinsamkeit von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{ReOCl}_4$  besteht in der Bildung von Addukten mit  $\text{POCl}_3$ . Die Komplexe entstehen infolge einer Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Der Hintergrund der Umsetzung des Trichlordioxids mit  $\text{PCl}_5$  bestand im Erreichen von einem weitgehend schwach koordinierten  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+$  -Kation, es gelang aber nur die infolge einer Chlor-Sauerstoff-Substitution entstehende Mischverbindung zu isolieren. Nicht einmal die stärkere Lewis-Säure, das  $\text{SbCl}_5$ , vermag das  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$  -Salz zu bilden.

Die  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  -Addukte mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{POCl}_3$  weisen sehr große Ähnlichkeit auf und sollen an dieser Stelle zusammen mit den entsprechenden Verbindungen von  $\text{ReOCl}_4$  <sup>[91, 92]</sup> kurz besprochen werden. Die Verbindungen kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  durch das Abkühlen der Lösungen auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3. 2. 4. 1 Kristallstruktur von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$

Das  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in einem triklinen und das  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  in einem monoklinen Kristallsystem. Beide der analogen  $\text{ReOCl}_4$ -Addukte kristallisieren in monoklinen Kristallsystemen.



**Abbildung 29.** ORTEP-Darstellung der Strukturen von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ . Die Positionen der Wasserstoffatome sind angenommen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im kristallinen Zustand erreichen die Rheniumatome die bevorzugte oktaedrische Koordination durch eine Einfachbindung zu den  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{POCl}_3$  Molekülen. In sämtlichen Molekülen, bis auf das  $\text{Re(VI)}$ -Monohydrat, weisen die Bindungsabstände typische Längen auf, 166 - 170 pm die  $\text{Re} - \text{O}$  - Doppelbindungen, 224 - 228 pm die  $\text{Re} - \text{Cl}$  -Einfachbindungen. Auffallend in der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist die, der Länge nach an eine Brückenbindung grenzende, 250 pm lange  $\text{Re} - \text{Cl11}$  -Abstand. Die Ursache dieser extremen Verlängerung dieser Bindung ist in den starken Interaktionen mit benachbarten Wassermolekülen zu finden.

Die einzelnen Fragmente der  $\text{ReOCl}_4$ - und  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  -Addukte mit  $\text{POCl}_3$  sind unter 168 und 167° weiten  $\text{Re} - \text{O} - \text{P}$  -Bindungswinkeln miteinander verbunden. Die daraus resultierende Anordnung der Leichtatome liegt zwischen der hexagonal-dichtesten (132°) und der kubischen (180°) Packung. Die wichtigsten Strukturparameter der Komplexe sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Angaben zu Bindungslängen und -winkel beziehen sich auf die gemittelten Werte.

**Tabelle 12.** Ausgewählte Strukturparameter der Addukte  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  und  $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ .

	$\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$	$\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$
Raumgruppe	P-1	Cmca	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca
a [pm]	543.4	1102.4	622.9	1141.2
b [pm]	616.9	562.6	1232.6	1194.2
c [pm]	944.5	1069.7	1348.6	1524.6
$\alpha$ [°]	93.4	90	90	90
$\beta$ [°]	104.4	90	99.8	90
$\gamma$ [°]	98.6	90	90	90
V [ $10^6 \cdot \text{pm}^3$ ]	301.7	663.4	1020.4	2077.7
Z	2	4	4	8
Re = O [pm]	170	162	168	166
Re – O <sub><math>\mu</math>2</sub> [pm]	224	236	228	227
Re – Cl [pm]	229; 250	230	232	226
O – Re – O [°]	95; 171	180	91; 147	179
Cl – Re – O [°]	90	90	90	90
Cl – Re – Cl [°]	83	88	84	89

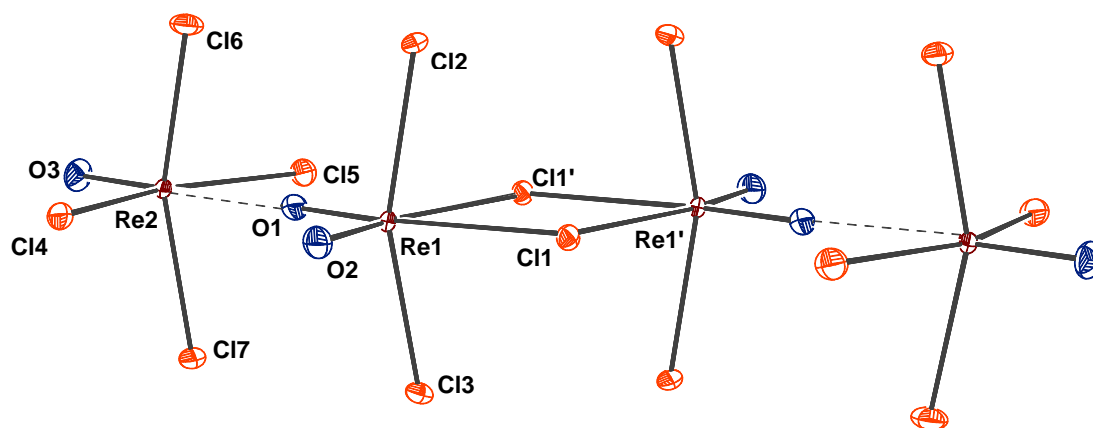
### 3. 2. 4. 2 Kristallstruktur von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$

Die Bildung des Adduktes  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$  kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Eine Möglichkeit besteht während der Synthese von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  aus  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{AlCl}_3$ . Weil es sich dabei um eine Feststoffreaktion handelt, erreicht man im Ultraschallbad einerseits eine bessere Durchmischung der Reaktanden, andererseits lässt sich die Reaktionstemperatur nur schwer kontrollieren und es kommt zeitweise zu einer Erwärmung der Reaktionsmischung. Oberhalb der Raumtemperatur kommt es dabei zu einer verstärkten Bildung von  $\text{ReOCl}_4$ , was sich an der Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches beobachten lässt. Die Mischverbindung kann anschließend im Vakuum bei  $-60$  °C isoliert und aus  $\text{CFCl}_3$  auskristallisiert werden.

Eine weitere Bildungsmöglichkeit von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$  entsteht bei der Bestrahlung einer Chlorlösung von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  mit UV -Licht. Während der langsamen Erwärmung der anfangs klaren, orange gefärbten Lösung von  $-40$  °C auf Raumtemperatur findet ein Farbumschlag

nach rot statt. Das Addukt lässt sich anschließend direkt durch Abkühlen der Lösung auf  $-78\text{ °C}$  auskristallisieren.

$\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle mit einem Volumen  $1078,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  sind zwei Addukteinheiten enthalten. Die Gitterparameter sind  $a = 615.7 \text{ pm}$ ,  $b = 1087.7 \text{ pm}$ ,  $c = 1617.0 \text{ pm}$  und  $\beta = 94.94^\circ$ .



**Abbildung 30.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{ReOCl}_4$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Addukt enthält ein  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ -Dimer, jedoch mit leicht asymmetrischen Chlorbrücken, sowie zwei über Sauerstoffatome koordinierte  $\text{ReOCl}_4$ -Moleküle.

Die  $\text{Re1} - \text{Cl1} - \text{Re1}' - \text{Cl1}'$  Atome des dimeren Fragments sind in einer Ebene rhombisch angeordnet. Bezüglich der Länge der Brückenbindungen weist die Mischverbindung eine 4 %ige Differenz im Vergleich zu  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  auf. Die axialen Chloratome sind mit durchschnittlich  $225.5 \text{ pm}$  etwas näher am Metallzentrum platziert. Die Aufweitung der Sauerstoff-Brückenbindung ist im Vergleich zu der Doppelbindungslänge von  $168 \text{ pm}$  mit 2 % nur gering. Die  $\text{ReOCl}_4$ -Moleküle koordinieren mit einem langen Abständen von  $244 \text{ pm}$  an das Dimer. Der  $\text{O3} - \text{Re2} - \text{O1} - \text{Re1}$  Torsionswinkel von  $3^\circ$  weist auf die beinahe lineare Anordnung der Atome hin. Die Bindungsverhältnisse innerhalb der  $\text{ReOCl}_4$ -Fragmente bleiben im Vergleich zu der molekularen Verbindung weitgehend erhalten. Die lediglich kleinen Veränderungen führen zu einer Erhöhung der Symmetrie an den  $\text{Re(VI)}$  Atomen. Weiterhin wird durch die Bindung an das  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ -Dimer die *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrie der  $\text{Re(VI)}$ -Metallzentren vervollständigt.

### 3.3 SÄURE-BASE – REAKTIONEN VON TRICHLORDIOXORHENIUM

#### 3.3.1 Kationischer Komplex $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

Die bimolekulare Struktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ , die Bildung von seinen Addukten mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{ReOCl}_4$ , wie auch von Koordinationskomplexen mit ausgewählten Lösungsmitteln weisen darauf hin, dass die Koordinationszahl des Re(VII)-Metallzentrums leicht auf sechs erhöht werden kann. Aus diesem Grund können von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  sowohl Chloriddonor- wie auch Chloridakzeptor -Eigenschaften erwartet werden <sup>[93]</sup>.

##### 3.3.1.1 Synthese von $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

Der basische Charakter des Re(VII)-trichlordioxids wird durch die Reaktion mit der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  bestätigt. Unter milden Bedingungen und Beibehaltung der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden scheidet sich hierbei bei 0 °C aus einer  $\text{CFCl}_3$  -Lösung ein gelb gefärbter, mikrokristalliner Feststoff aus.



Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels kann die Substanz quantitativ durch Sublimation im Hochvakuum in Form von orangefarbenen, nadelförmigen Kristallen gewonnen werden.

$[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$  ist ein ziemlich stabiler, bei 51 °C unter Zersetzung schmelzender orangefarbener Feststoff. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ist er längere Zeit bei -78 °C haltbar.

Interessanterweise wird die gleiche Verbindung gebildet, wenn  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{GaCl}_3$  in chloridhaltigen Lösungsmitteln, wie z.B.  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CFCl}_3$  zur Reaktion gebracht werden. Unter einer intensiven Gasentwicklung entsteht dann eine gelbe, klare Lösung, aus der sich das Rohprodukt direkt auskristallisieren lässt.

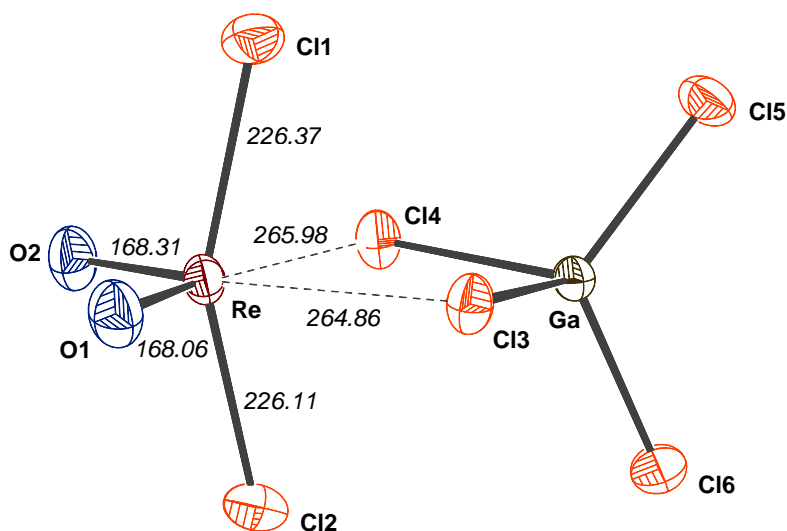


Versucht man die Reaktion in anderen Lösungsmitteln, wie Perfluorhexan oder diversen Ethern, durchzuführen, erfolgt sofortige Zersetzung der Substanz. Eine solvensfreie Reaktion führt zu einer Reduktion von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , was sich an der Blaufärbung des Reaktionsgemisches

feststellen lässt. Die Bildung des 1979 postulierten Adduktes  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{GaCl}_3$  <sup>[85]</sup> kann unter gegebenen Bedingungen nicht festgestellt werden. Das aus der beschriebenen Reaktion (Gleichung 27) erhaltene Rohprodukt kann anschließend sublimativ gereinigt und kristallisiert werden. Die leichte Sublimierbarkeit und die Ergebnisse der raman-spektroskopischer Untersuchung weisen auf einen zwitterionischen Charakter der Verbindung hin.

### 3. 3.1.2 Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften von $[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

$[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle mit dem Volumen  $994,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und den Gitterparametern  $a = 1184,0 \text{ pm}$ ,  $b = 829,2 \text{ pm}$ ,  $c = 1100,8 \text{ pm}$  und  $\beta = 112,98^\circ$  sind vier Formeleinheiten enthalten.



**Abbildung 31.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ . Abstände sind in Pikometern angegeben. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der zwitterionische Charakter von  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$  wird durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen der kristallinen Verbindung bestätigt. Die doppelgebundenen Sauerstoffatome sind *cis*-ständig zueinander und *trans*-positioniert zu den überbrückenden Chlorsubstituenten. Die rhombisch angeordneten Atome  $\text{Re} - \text{Cl}_3 - \text{Cl}_4 - \text{Ga}$  liegen nun nicht mehr in einer Ebene, sondern weichen um ca.  $4^\circ$  von ihr ab. Der kleine  $\text{Cl}_{\text{br}} - \text{Re} - \text{Cl}_{\text{br}}$ -Bindungswinkel beträgt  $77,3^\circ$ . Die Bindungsabstände der direkt am Rhenium gebundenen Chloratome sind beinahe 40 pm kürzer als die Brückenbindungen. Die Differenz der  $\text{Ga} - \text{Cl}$ -Bindungslängen inner-

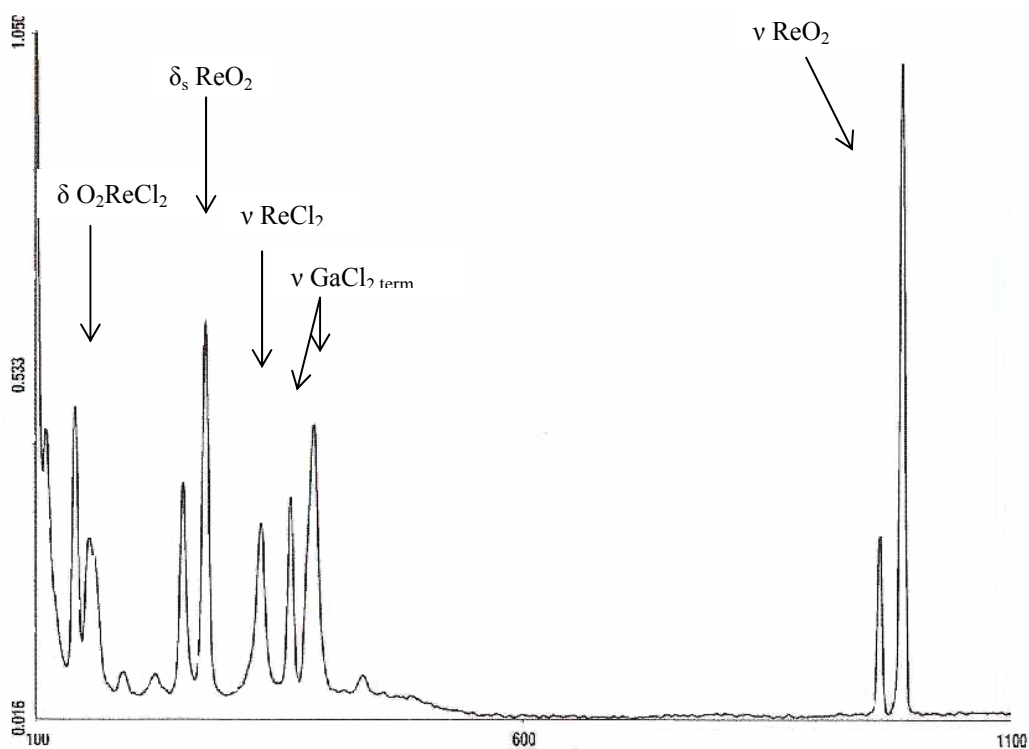
halb des  $\text{GaCl}_4^-$ -Fragments liegt bei 10 pm. Die doppeltgebundenen Sauerstoffatome weisen mit 168.2 pm auf eine Doppelbindung hin. Die Bindungsverhältnisse innerhalb des  $[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_2]^+$ -Kations stehen mit den berechneten Werten im Einklang und sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

**Tabelle 13.** Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

	experimentelle Werte	berechnete Werte
Re = O	168.2	169.8
Re – Cl <sub>term</sub>	226.25	230.5
Re – Cl <sub><math>\mu_2</math></sub>	264.9; 266.0	272.2
O – Re – O	105.0	105.3
Cl <sub>term</sub> – Re – Cl <sub>term</sub>	155.83	156.0
Cl <sub><math>\mu_2</math></sub> – Re – Cl <sub><math>\mu_2</math></sub>	77.3	76.5

Zusätzlich zu der Röntgenbeugungsuntersuchung konnte die Struktur von  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$  Raman- und IR-spektroskopisch gesichert werden. Für den Donor-Akzeptor – Komplex sind 24 Raman-aktive Vibrationsschwingungen zu erwarten. Entsprechend der lokalen  $C_{2v}$ -Symmetrie gehören neun zu dem  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+$ -Kation und weitere neun zu dem  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion. Die restlichen sechs Schwingungen kommen durch Bewegung Kation gegen Anion zustande.

In dem bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommenen Spektrum sind deutlich weniger Schwingungsbanden als erwartet sichtbar (Abbildung 31). Die Zuordnung der Frequenzwerte wird durch Dichtefunktionalrechnungen unterstützt.



**Abbildung 31.** Raman Spektrum von kristallinen  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ .

Die symmetrische Re – O -Valenzschwingung tritt mit der höchsten Intensität bei der höchsten Frequenz von  $989\text{ cm}^{-1}$  auf, die asymmetrische Schwingung liegt bei  $966\text{ cm}^{-1}$ . Im niederfrequenten Bereich des Spektrums kommt es zu Überlagerungen der Schwingungen, was an abnehmender Schärfe der Banden zu erkennen ist. Die Valenzschwingungsbanden Ga – Cl<sub>term</sub> liegen bei etwas höheren Frequenzwerten ( $435, 385\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu den entarteten Re – Cl<sub>term</sub> -Schwingungen ( $361\text{ cm}^{-1}$ ). Bei niedrigeren Wellenzahlen treten die Deformationsschwingungen auf, eine eindeutige Zuordnung der Banden ist jedoch trotz der Unterstützung von *ab initio* Berechnungen schwierig.

Die interionischen Schwingungen, die hauptsächlich bei kleineren Wellenzahlen als  $130\text{ cm}^{-1}$  auftreten, sind experimentell nicht fassbar.



### 3. 3. 2 Anionische Komplexe von Trichlordioxorhenium

#### 3. 3. 2. 1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ -Komplexen

In Gegenwart von Chloridsalzen von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{N} = \text{P}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ , und  $\text{NO}^+$  fungiert  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  als Lewis-Säure. Unter  $\text{Cl}^-$ -Addition und Bildung eines  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ -Anions erreicht das Zentralatom eine verzerrte *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrie. In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die  $[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ -Salze erheblich untereinander. Während  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  bei Raumtemperatur stabil ist und lediglich eine mäßige Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit aufweist, zersetzt sich  $\text{NO}^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  im Vakuum bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ .

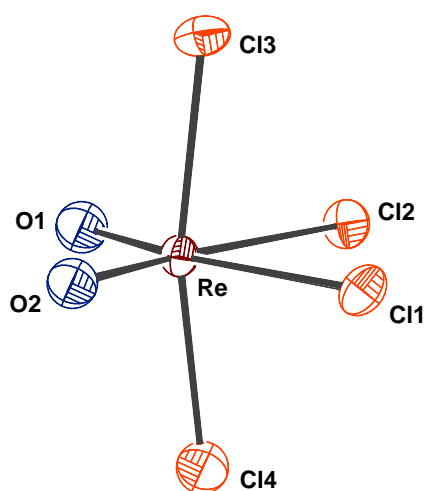
Sämtliche Synthesen, bis auf die Reaktion mit  $\text{NOCl}$ , lassen sich erfolgreich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchführen, obwohl die Löslichkeit der Phosphonium- und Ammoniumsalze in diesem Solvens nur gering ist. Bei der Darstellung von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  ist es notwendig die Chloridsalze im Überschuss einzusetzen, da es andernfalls zur Bildung vom  $[\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_7]^-$ -Anion kommt, welches im Kristall als einfach chlorüberbrücktes Dimer vorliegt. Die Umsetzung von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  mit Nitrosylchlorid verläuft homogen in dem im Überschuss vorliegenden, flüssigen Reagenz. Das Produkt kann direkt aus der Reaktionslösung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert werden. Das in der Literatur postulierte Cäsiumsalz des Trichlordioxids<sup>[94]</sup> konnte nicht dargestellt werden.

#### 3. 3. 2. 2 Kristallstrukturen der Salze $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+ [\textit{cis}\text{-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ und $\text{NO}^+ [\textit{cis}\text{-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kristallen konnten erfolgreich an den Salzen  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  und  $\text{NO}^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  durchgeführt werden.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  und  $\text{NO}^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$  kristallisieren in monoklinen Raumgruppen  $\text{P}2_1/\text{n}$  und  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Während die  $1580 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  große Elementarzelle von dem Phosphoniumsalz vier formelle Einheiten beinhaltet, sind es in der  $1463 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  großen Elementarzelle des Nitrosylsalzes acht Einheiten. Im Gegensatz zu der aus einer Molekülsorte bestehenden  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ -Kristallstruktur sind im  $\text{NO}^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ -Salz zwei kristallographisch unterschiedliche Einheiten vorhanden.

In den Kristallstrukturen der beiden Salze weist das Anion eine deformierte *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrie mit zwei doppelgebundenen Sauerstoffatomen in der *cis*-Position auf. Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen des Anions in den Verbindungen  $[(C_2H_5)_4P]^+[ReO_2Cl_4]^-$  und  $NO^+[ReO_2Cl_4]^-$  sind nur geringfügig.



**Abbildung 32.** ORTEP-Darstellung der Struktur vom  $[cis-ReO_2Cl_4]^-$ -Anion. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

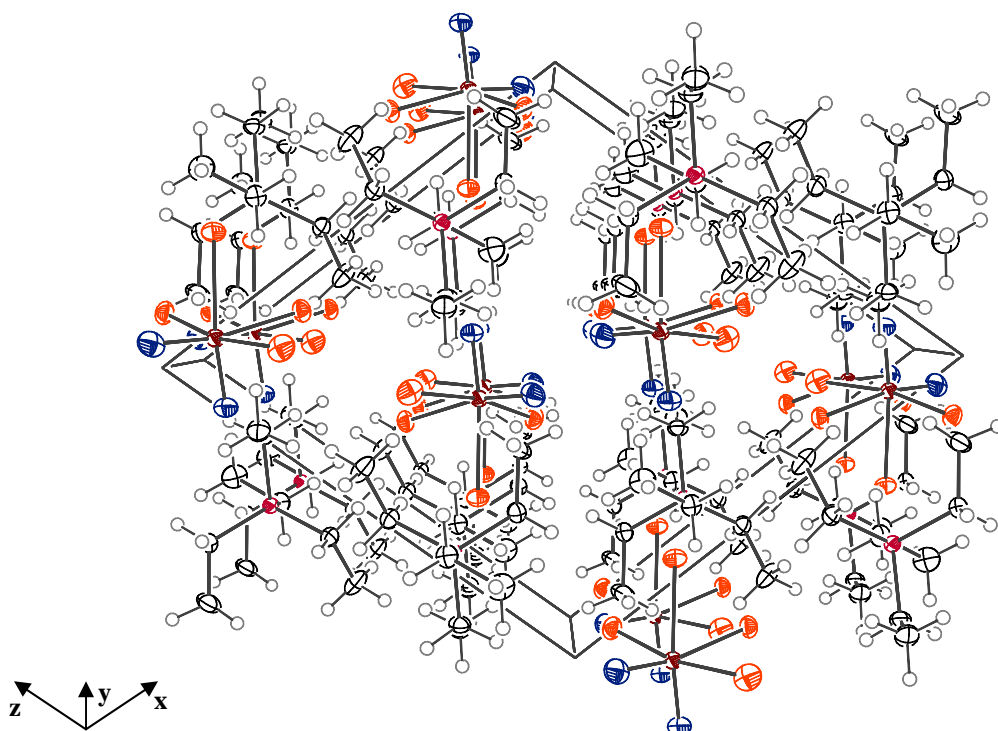
Das  $[cis-ReO_2Cl_4]^-$ -Anion ist beinahe  $C_{2v}$ -symmetrisch. Die Re – O-Bindungen sind leicht asymmetrisch und geringfügig verlängert im Vergleich zu  $ReO_2Cl_3$ . Die gegenüber von den Sauerstoffatomen liegenden, überbrückenden Chloratome sind 25 bis 30 pm näher am Metallzentrum als es bei  $ReO_2Cl_3$  der Fall war. Die terminalen Chlorsubstituenten sind unter den Winkeln von  $168^\circ$  bei  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  und im Mittel  $164^\circ$  bei  $NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  in Richtung der überbrückenden Chloratome geneigt. Die Re –  $Cl_{term}$ -Bindungsabstände erfahren gegenüber den entsprechenden Bindungen in der  $ReO_2Cl_3$ -Struktur eine mittlere Vergrößerung um 5 pm bei  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  und um 2 bis 4 pm bei  $NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$ .

Die infolge der Röntgenbeugungsuntersuchung ermittelten und die theoretisch berechneten Strukturparameter vom  $[cis-ReO_2Cl_4]^-$ -Anion im Phosphonium- und Nitrosylsalz sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

**Tabelle 14.** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] vom  $[cis-ReO_2Cl_4]^-$  -Anion in den Salzen  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  und  $NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$ .

	$[Et_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$	$NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$		berechnete Werte
		Molekül I	Molekül II	
Re = O	169.2; 170.7	169.4; 170.7.0	168.2; 185.1	171.4
Re – Cl <sub>ax</sub>	232.25; 233.0	229.1; 230.4	228.9; 233.36	240.27
Re – Cl <sub>μ2</sub>	244.7; 244.5	248.8; 252.9	239.4; 257.6	248.52
O – Re – O	102.3	104.2	103.1	102.29
Cl <sub>ax</sub> – Re – Cl <sub>ax</sub>	168.2	163.4	164.8	172.71
Cl <sub>μ2</sub> – Re – Cl <sub>μ2</sub>	82.4	79.4	80.5	82.42

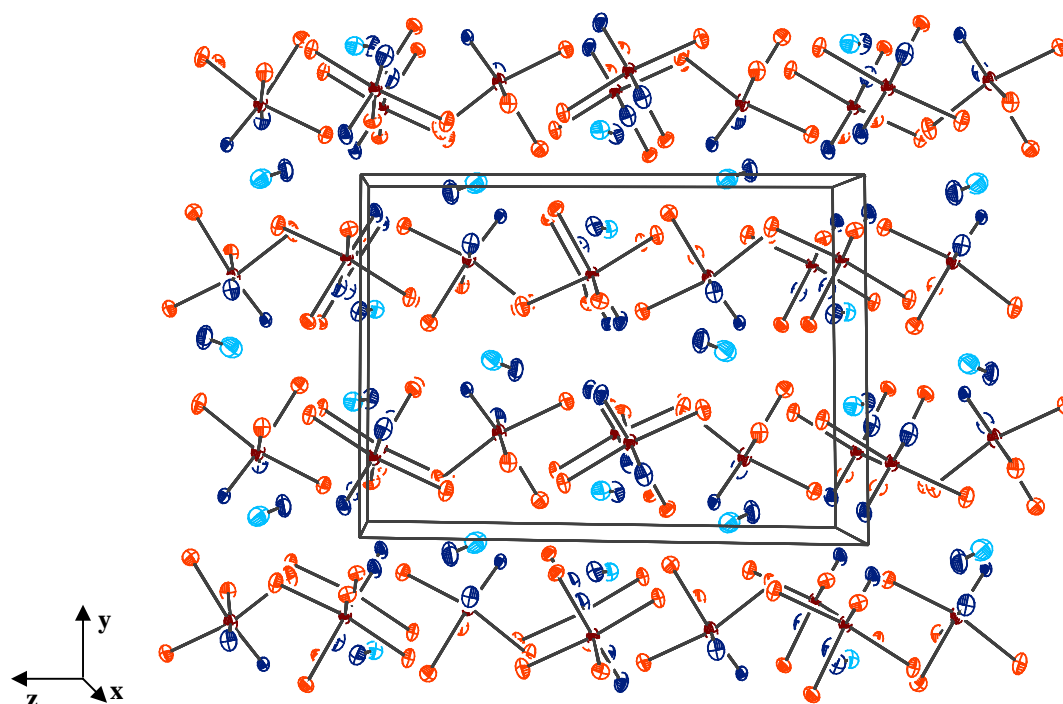
Im Kristall sind die Moleküle in Schichten eingeordnet. Die Positionen aller Atome außer Wasserstoff konnten anisotrop verfeinert werden. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome gelang durch Differenz-Fourier-Synthese.



**Abbildung 33.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  entlang  $[010]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Interaktionen zwischen den Ionen sind in der  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$ -Struktur nicht stark genug, um die strukturellen Parameter der Kationen zu beeinflussen. Sämtliche Wechselwirkungen zwischen den gleichnamigen Ionen liegen außerhalb der Bestimmungsgrenzen.

In der Kristallstruktur von  $NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  kommt es zu einer Erniedrigung der  $C_{2v}$ -Symmetrie der Anionen. Der Grund dafür ist in dem stärkeren elektrostatischen Einfluss der kleinen  $NO^+$ -Ionen zu finden.



**Abbildung 34.** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von  $NO^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  entlang  $[100]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Kristall sind die Moleküle in Schichten eng eingeordnet, wobei die intermolekularen  $Cl \cdots Cl$ -Kontakte deutlich kleiner (bis zu 20 pm) als die Summe der van der Waals-Radien der Leichtatome sind. Entlang der z-Achse sind die Moleküle I und II alternierend eingeordnet, gleichartige Moleküle bilden die Reihen entlang der x-Achse.

### 3. 3. 2. 3 Spektroskopische Eigenschaften von $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$

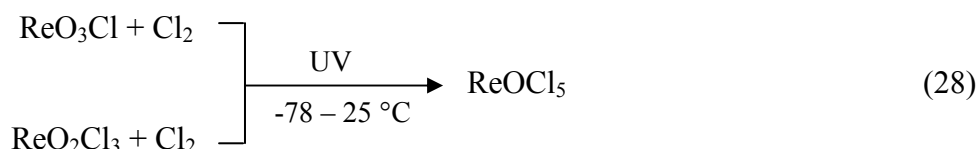
Ergänzend zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte die Identität von  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  trotz der großen Fluoreszenz der Verbindung durch Raman-Spektroskopie gesichert werden. Von dem Nitrosyl-Salz wurde kein auswertbares Spektrum erhalten, weil die Verbindung unter Laserbestrahlung einer Zersetzung unterliegt. Auch in  $Cl_2$  und  $CFCl_3$ -Lösungen bleibt die Substanz nicht erhalten, was sich anhand des Fehlens der N – O -Schwingungsbande feststellen lässt.

Die relevantesten Schwingungsbanden im Spektrum von  $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$  können mit Hilfe von *ab initio* -Berechnungen zugeordnet werden. Die Re – O -Valenzschwingungen bei  $942$  und  $915\text{ cm}^{-1}$  weisen eine deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen auf. Die Re –  $Cl_{ax}$  -Schwingungsbanden sind sehr intensiv und liegen bei  $314$  und  $305\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Re –  $Cl_{eq}$  -Banden ist etwas geringer und die asymmetrische Valenzschwingungsbande liegt bei einer höheren Wellenzahl ( $272\text{ cm}^{-1}$ ) als die symmetrische ( $248\text{ cm}^{-1}$ ). Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen sind bei kleineren Wellenzahlen zu beobachten, als es aus den Dichtefunktionalberechnungen hervorgeht.

### 3. 4 VERSUCHE DER DARSTELLUNG VON PENTACHLOROXORHENIUM

$ReOF_5$  stellt das einzige bekannte Beispiel für die Elementkombination  $ReOX_5$  dar. Ausgehend von den bekannten ternären Re(VII)-chloriden könnte jedoch der sukzessive Austausch von Sauerstoffliganden gegen Chlor zur Bildung von  $ReOCl_5$  führen.

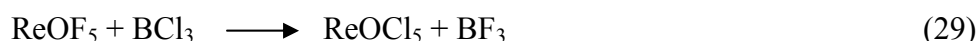
Im Rahmen von Darstellungsversuchen wurden  $ReO_3Cl$  und  $ReO_2Cl_3$  in dickwandigen Glasampullen in  $Cl_2$  gelöst und im Temperaturintervall von  $-78\text{ °C}$  bis  $25\text{ °C}$  mit UV-Licht bestrahlt.



Im Fall des Chlortrioxorheniums findet unter diesen Bedingungen keine Reaktion statt und die Verbindung kann durch Auskristallisieren bei  $-78\text{ °C}$  zurück gewonnen werden. Die UV-Bestrahlung der  $ReO_2Cl_3/Cl_2$  -Lösung hingegen ruft bei  $0\text{ °C}$  einen Farbumschlag von

orange nach rot hervor. Die erhaltene Substanz konnte kristallographisch als das Addukt  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$  identifiziert werden.

Als Erfolg versprechend wurde auch die Fluorid-Chlorid-Substitutionsreaktion betrachtet. Ausgehend von  $\text{ReOF}_5$  wurde als Chlorierungsreagenz  $\text{BCl}_3$  ausgewählt. Die Bildung von stabilen  $\text{BF}_3$  sollte eine Verschiebung der Gleichgewichtslage in Richtung der Produkte hervorrufen.



Bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , unter einer mäßigen Gasentwicklung, nimmt die anfangs gelbe Lösung schlagartig eine dunkel grüne Färbung an. Die erhaltene Verbindung erwies sich als  $\text{ReOCl}_4$ . Unterhalb von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kann auch nach mehreren Stunden keine Reaktion beobachtet werden.

Ein weiterer Darstellungsversuch des Pentachloroxids beruht auf der Oxidation von  $\text{ReOCl}_4$ . Die *ab initio* Berechnungen sagen für diese Reaktion eine recht kleine Bildungsenthalpie für  $\text{ReOCl}_5$  voraus.



Die Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht bei Raumtemperatur ruft keine Reaktion hervor. Nach einem mehrtägigen Erhitzen auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  fällt aus der Lösung ein schwarzer Feststoff aus, welcher raman-spektroskopisch als  $\text{ReCl}_5$  identifiziert werden konnte.

Die beschriebenen Methoden werden häufig erfolgreich bei den Synthesen der Chloroxoverbindungen angewandt, im Fall des  $\text{ReOCl}_5$  führen sie jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung, sollte sie gebildet werden, zu instabil ist, um in Substanz gefasst zu werden.

### 3. 5 SCHLUSSFOLGERUNG

Chlortioxorhenium kann in guter Ausbeute nach Literaturbekannten Methoden dargestellt werden. Infolge der Reaktionen von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit Lewis-Säuren  $\text{BCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  findet eine Sauerstoff-Chlor Substitution und Bildung von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  statt. Effizienter lässt sich die Verbindung durch eine Reaktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{BCl}_3$  darstellen.  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ist das erste in Substanz hergestellte Trichlordioxid eines Elements. Im Kristall liegt es als Chlorüberbrücktes Dimer vor. Die Verbindung kann sowohl als ein Chlorid-Donor ( $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ ), wie auch als ein Chlorid-Akzeptor ( $[(\text{Et})_4\text{P}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $[(\text{Et})_4\text{N}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $\text{NO}^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $[\text{PNP}]^+[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ ) agieren.

Sämtliche unternommenen Versuche  $\text{ReO}_5\text{Cl}$  darzustellen, schlugen bisher fehl. Die Synthese und Charakterisierung der Verbindung stellen eine interessante Aufgabe für die zukünftige Forschungsarbeit dar.