

# 5-fach-koordinierte Komplexe von Eisen und Ruthenium mit einem bidentaten, trans-überbrückenden Phosphin-Liganden

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Holderegger, Rolf

**Publication date:**

1979

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000384106>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

5-FACH KOORDINIERTE KOMPLEXE  
VON EISEN UND RUTHENIUM MIT EINEM BIDENTATEN,  
TRANS-UEBERBRUECKENDEN PHOSPHIN-LIGANDEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
der  
E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N  
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

R O L F H O L D E R E G G E R

Dipl. Chem. ETH

geboren am 25.Mai 1952

von Appenzell (Kt. Appenzell)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. L.M.Venanzi, Referent  
Prof. Dr. R.Gut, Korreferent

## Z U S A M M E N F A S S U N G

---

Die vorliegende Abhandlung ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil befasst sich mit stabilen 5-fach koordinierten Fe(O) - und Ru(O) - Komplexen des starren, bidentaten Liganden 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren (=  $\widehat{PP}$ ). Die Verbindungen  $[M(CO)_3P_2]$  (M = Fe(O), Ru(O); P =  $PPh_3$ ,  $Ph_2PCH_2Ph$ ;  $P_2 = \widehat{PP}$ ) wurden synthetisiert. Dabei erwiesen sich die Komplexe  $[Fe(CO)_3\widehat{PP}]$  und  $[Ru(CO)_3\widehat{PP}]$  als die ersten isolierbaren, 5-fach koordinierten Verbindungen mit dem Liganden  $\widehat{PP}$ . Aufgrund von IR- und NMR-Untersuchungen konnte diesen beiden Produkten dieselbe Geometrie zugeordnet werden wie den analogen Komplexen mit monodentaten Phosphinen, nämlich eine trigonale Bipyramide mit den Phosphor-Atomen in axialen Positionen.

Im zweiten Teil wird die Reaktivität von  $[RuCl(NO)\widehat{PP}]$  im Vergleich zur analogen Vaska-Verbindung  $[IrCl(CO)\widehat{PP}]$  untersucht. Dabei zeigte es sich, dass die Ruthenium-Verbindung viel reaktiver ist. So konnten die CO-, O<sub>2</sub>- und ETPB-Addukte (ETPB = 1-Aethyl-3,5,8-trioxa-4-phosphabicyclo(2.2.2)oktan) unter Bedingungen isoliert werden, die bei der Verbindung  $[IrCl(CO)\widehat{PP}]$  zu keiner Reaktion geführt hatten. Eine röntgenographische Strukturaufklärung von  $[RuCl(NO)(CO)\widehat{PP}]$  zeigte eine verzerrte trigonale Bipyramide mit axialen Phosphor-Atomen, wobei die Verzerrung in Richtung quadratische Pyramide mit apicalem Nitrosyl geht. Die Addition von NO<sup>+</sup> an  $[RuCl(NO)\widehat{PP}]$  und die anschließenden Markierungsexperimente lieferten einen unterstützenden Beitrag für den von Eisenberg und Meyer \*) vorgeschlagenen Scrambling-Mechanismus im Komplex-Kation  $[RuCl(^{15}NO)(^{14}NO)(PPh_3)_2]^+$ . Dieser Mechanismus ist eine Erklärung dafür, dass bei der Addition von <sup>14</sup>NO<sup>+</sup>

---

\*) R. EISENBERG & C. D. MEYER, Acc. Chem. Res. 8, 26 (1975).

an  $[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  in Lösung die beiden möglichen Isomeren entstehen. Schlussendlich fand man noch, dass auch  $\text{Cl}_2$  an  $[\text{RuCl}(\text{NO})\widehat{\text{PP}}]$  sauberer addiert wird als an  $[\text{IrCl}(\text{CO})\widehat{\text{PP}}]$ . Die röntgenographische Strukturaufklärung zeigte Isomorphie zwischen  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\widehat{\text{PP}}]$  und  $[\text{IrCl}_3(\text{CO})\widehat{\text{PP}}]$ , woraus man ableiten konnte, dass die  $\text{Cl}_2$ -Addition cis stattgefunden hat.

A B S T R A C T

---

The first part of the thesis describes the preparation of the five - coordinate mononuclear complexes  $[M(CO)_3\widehat{PP}]$  (  $M = Fe(O), Ru(O)$  ;  $\widehat{PP} = 2,11$ -bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthrene ) . These complexes have been assigned trigonal bipyramidal structures with apical phosphorus atoms on the basis of their IR. and NMR. spectra .

The second part of the thesis reports the preparation of the nucleophile trans -  $[RuCl(NO)\widehat{PP}]$  and its reaction products  $[RuCl(NO)(X)\widehat{PP}]$  with  $X = CO, ETPB$  ( 1-Ethyl-3,5,8-trioxa-4-phosphabicyclo(2.2.2)octane ) ,  $O_2, NO^+, Cl_2$  . In contrast to trans -  $[IrCl(CO)\widehat{PP}]$  the complex trans -  $[RuCl(NO)\widehat{PP}]$  shows a very marked tendency towards the addition of a fifth or of a fifth and a sixth ligand . The structural parameters for the trigonal bipyramidal complex  $[RuCl(NO)(CO)\widehat{PP}]$  are quoted and are interpreted in terms of electron - redistribution in the  $M - NO$  bond on addition of the ligand CO to the complex trans -  $[RuCl(NO)\widehat{PP}]$  .