

Nachweis der Zwischenstufen bei der sequenziellen Elektronen- und Wasserstoffabgabe aus einem Dicarbonylcobalhydrid-Komplex**

Michael J. Krafft, Martina Bubrin, Alexa Paretzki, Falk Lissner, Jan Fiedler, Stanislav Záliš und Wolfgang Kaim*

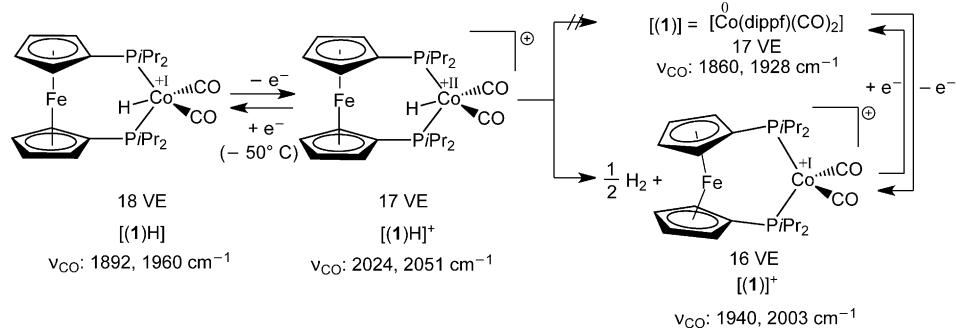
Koordinationsverbindungen des Cobalts haben im Zusammenhang mit Wasserstofferzeugung („Wasserspaltung mit Cobalt“)^[1] und -konversion verstärkte Aufmerksamkeit erfahren.^[1–9] Im Rahmen derartiger Untersuchungen wurde häufig die reaktionsmechanistische Abfolge von Elektronen-, Protonen- oder Wasserstofftransfer diskutiert. Obwohl Cobaltcarbonylhydride, insbesondere $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ bereits seit ihrer ersten Beschreibung durch Hieber und Mitarbeiter in den 1930er Jahren vor allem wegen ihrer Verwendbarkeit bei der Hydroformylierung Gegenstand zahlreicher Studien waren,^[10] wurden die wasserstofferzeugenden Reaktionen hauptsächlich von nicht-metallorganischen Cobaltkomplexen mit Liganden wie etwa mehrzähligen Iminen, Glyoximen, Phosphanen und Makrocyclen berichtet.^[1–8]

Hier beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung des ersten Dicarbonylhydridocobalt-Komplexes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{dippf})\text{H}] = [(\mathbf{1})\text{H}]$ eines 1,1'-Diphosphanylferrocen-Liganden ($\text{dippf} = 1,1'\text{-Bis(diisopropylphosphanyl)ferrocen}$), einschließlich seiner chemischen und (spektro)elektrochemischen Oxidation über $[(\mathbf{1})\text{H}]^+$ zum strukturell charakterisierten Produkt $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{dippf})]^+ = [(\mathbf{1})]^+$, das formal ein Wasserstoffatom abgegeben hat und reversibel zu einer Co^0 -Spezies $[(\mathbf{1})]$ reduziert werden kann (Schema 1). Im Unterschied zu den oben erwähnten Komplexen^[1–8] ermöglicht die Anwesenheit von CO-Liganden

die IR-spektroelektrochemische Verfolgung^[11] mehrerer Zwischenstufen.

Die Familie der 1,1'-Bis(diorganophosphanyl)ferrocen-Liganden ist in der Katalyse und bei der Konstruktion funktionaler molekularer Materialien weit verbreitet;^[12] wegen der oft reversiblen Oxidation des Ferrocen-Gerüsts können diese Liganden auch als „nicht-unschuldig“^[13,14] aufgefasst werden. So wurde beispielsweise gezeigt, dass die Identifizierung der Oxidationsposition in ambivalenten $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\}$ -Heterozweikernkomplexen mit 1,1'-Bis(diorganophosphanyl)ferrocen-Liganden nicht trivial ist.^[14b]

Die Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ mit dippf führt zu Verbindung $[(\mathbf{1})\text{H}]$.^[15a] Zusätzlich zur ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestätigt eine Kristallstrukturanalyse^[15b] (Abbildung 1A, Tabelle 1) die Konfiguration mit einer nach innen gerichteten Metall-Hydrid-Bindung (auf einer fehlgeordneten Position) – vermutlich eine Folge des Platzbedarfs durch



Schema 1. Aus der vorliegenden Untersuchung abgeleiteter Reaktionsmechanismus.

[*] Dipl.-Chem. M. J. Krafft, Dipl.-Chem. M. Bubrin, Dipl.-Chem. A. Paretzki, Dr. F. Lissner, Prof. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. J. Fiedler, Dr. S. Záliš
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i.
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 3, CZ-18223 Prag (Tschechien)

[**] Wir danken dem Land Baden-Württemberg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem COST-Programm (CM1202) der EU für finanzielle Unterstützung. Wir danken Herrn M. Eng. P. Eversfield, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, für die H_2 -Gasanalysen. S.Z. dankt dem Bildungsministerium der Tschechischen Republik (Grant LD11086) für Unterstützung

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301706> zu finden.

die P-Isopropyl-Gruppen auf der Außenseite. Beide kristallographisch gefundenen Hydridpositionen (zu jeweils 50% besetzt) überkappen den annähernd tetraedrischen CuP_2C_2 -Koordinationskern. DFT-Rechnungen bestätigen die experimentell gefundene Struktur als eine stabile Anordnung (Tabelle 1; siehe auch Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

Cyclovoltammetrische Messungen bei Raumtemperatur (Abbildung 2A) und bei -50°C in CH_2Cl_2 (Abbildung S2) illustrieren die Oxidation des 18-Valenzelektronen(VE)-Ausgangsproduktes $[(\mathbf{1})\text{H}]$ zu der 17-VE-Spezies $[(\mathbf{1})\text{H}]^+$, begleitet von einer Verschiebung der ν_{CO} -Streckschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen im OTTLE-Spektroelektrochemie-Experiment^[16] (Abbildung 3A). Allerdings verdecken die intensiven ν_{CO} -Banden teilweise die schwä-

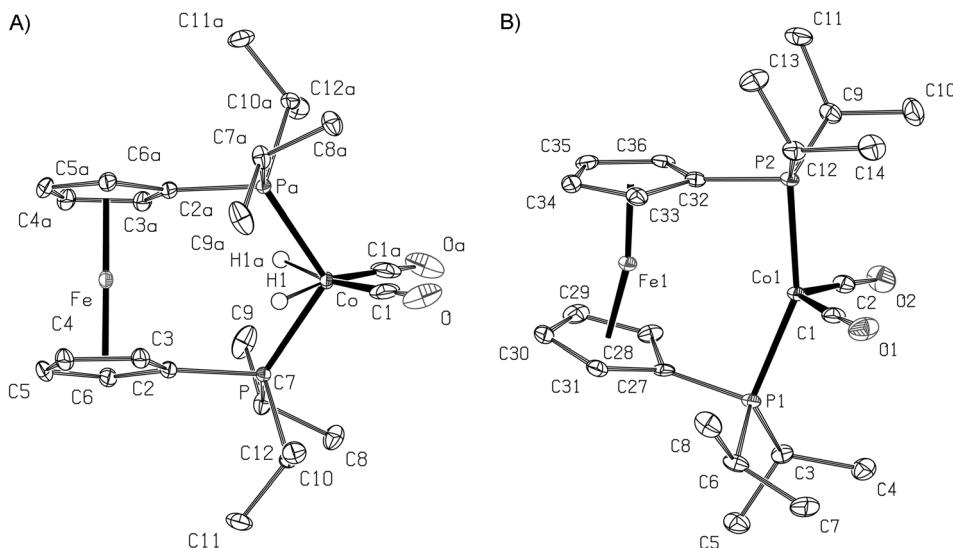


Abbildung 1. A) Molekülstruktur von $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ im Kristall (Fehlordnung des Metallhydrid-H, 50% Besetzungswahrscheinlichkeit an den Positionen H1 und H1a). B) Molekülstruktur des Kations in $[(\mathbf{1})\mathbf{H}] \cdot (\text{PF}_6) \cdot 1 \text{ THF}$.

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Strukturparameter (Abstände in Å, Winkel in °).

	$[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ exp. ^[a]	$[(\mathbf{1})\mathbf{H}]^+$ ber. ^[a]	$[(\mathbf{1})]^+$ exp. ^[b]	$[(\mathbf{1})]^+$ ber. ^[b]
Bindung				
Co-C	1.736(2)	1.729	1.779	1.741(3)
Co-C	1.736(2)	1.730	1.804	1.774(3)
Co-P	2.1767(6)	2.169	2.257	2.1824(8)
Co-P	2.1767(6)	2.177	2.262	2.1665(9)
Co...Fe	4.1377(5)	4.117	3.837	3.2828(8)
Co-H	[1.58(4)]	1.478	1.473	—
Winkel				
P-Co-P	114.08(2)	113.9	127.0	153.85(3)
C-Co-C	101.6(2)	97.6	96.5	127.3(1)
P-Co-C	105.32(7)	101.8	103.1	93.49(9)
		102.8	104.0	97.22(9)
	115.04(7)	116.4	110.4	95.81(9)
		119.6	110.5	96.44(9)
Cp-Cp ^[c]	1.3	0.0	0.5	16.0
				9.5

[a] Durchschnittswerte. [b] ${}^1\text{A}$ -Zustand. [c] Diederwinkel.

cheren ν_{CoH} -Absorptionen bei etwa 2000 cm^{-1} , für die gemäß DFT-Rechnungen trotz einer vermutet verringerten M-H-Bindungsstärke^[6,17] nur eine geringe Verschiebung um einige cm^{-1} vorhergesagt wird (Tabellen 2 und S3). Ergebnisse der DFT-Rechnungen zu den Strukturen sowie den CO- und Co-H-Streckschwingungsfrequenzen von $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ und $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]^+$ sind in den Tabellen 1 und 2 und in Abbildung S1 zusammengefasst; simulierte IR-Spektren befinden sich in Abbildung S5.

Das Absorptionsmaximum von $[\text{Co}^{II}\text{-H}]^+$ liegt bei einer relativ niedrigen Energie (875 nm; Abbildung S10), und der zugehörige Übergang kann gemäß TD-DFT-Rechnungen einem MC/MLCT-Prozess (metal-centered/metal-to-ligand charge transfer) zugeordnet werden. Nach der Abgabe von

Wasserstoff verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Energien (480 nm; Tabelle 2, Abbildung S6).

Die Oxidation von $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ kann entweder an der Ferrocen-Einheit oder am Dicarbonylhydridocobalt(I)-Zentrum erfolgen. Frühere Untersuchungen an Ruthenium- und Osmium-Komplexen von 1,1'-Diphosphanylferrocen-Ligan- den haben eine entsprechende Ambivalenz demonstriert, in Abhängigkeit von den übrigen Liganden und Substituenten.^[14] Die experimentellen und DFT-Ergebnisse für $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]^+$ und für das Redoxpaar $[(\mathbf{1})]^+ / [(\mathbf{1})]$ belegen, dass die potenziell redoxaktive Ferrocen-Gruppe nicht direkt am Elektronen- transfer beteiligt ist (d.h. sie

zeigt „unschuldiges“ Verhalten);^[13] sämtliche Redoxprozesse laufen am Cobaltzentrum unter Bildung von 17-VE-Zwi- schenstufen ab. Abbildung 2 A illustriert, dass die zweite (ir- reversible) Oxidation von $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ der ersten bei etwa 0.5 V

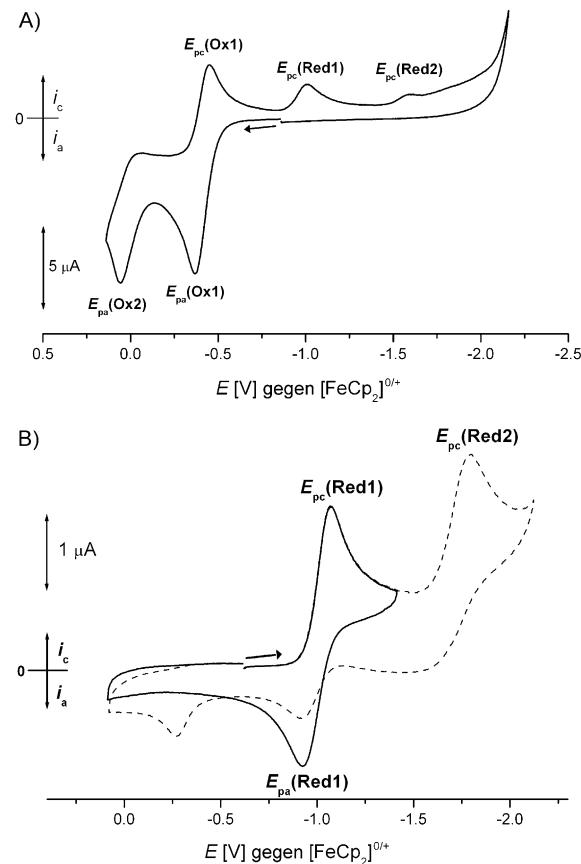


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme von $[(\mathbf{1})\mathbf{H}]$ (A) und von $[(\mathbf{1})]\cdot(\text{PF}_6)$ (B) bei 100 mVs^{-1} Registriergeschwindigkeit in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

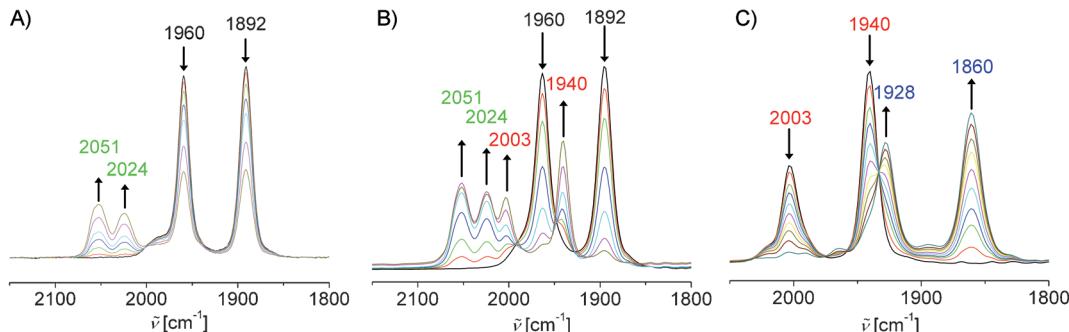


Abbildung 3. IR-Spektroelektrochemie des Übergangs $[(\mathbf{1})\text{H}]/[(\mathbf{1})\text{H}]^+$ bei 213 K (A) und der Übergänge $[(\mathbf{1})\text{H}]/[(\mathbf{1})\text{H}]^+$ (grün) $/[(\mathbf{1})]^+$ (rot) bei 293 K (B) sowie des Übergangs $[(\mathbf{1})]^+/[(\mathbf{1})]$ bei 293 K (C), alle in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

Tabelle 2: Elektrochemische und spektroskopische Daten der Komplexe.^[a]

	$[(\mathbf{1})\text{H}]$	$[(\mathbf{1})\text{H}]^+$	$[(\mathbf{1})]^+$	$[(\mathbf{1})]^-$
$E \text{ [V]}^{[b]}$	$E_{1/2}(\text{ox1}): -0.43$		$E_{1/2}(\text{red1}): -0.99$	
$E \text{ [V]}^{[b]}$	$E_{\text{pa}}(\text{ox2}): +0.06$		$E_{\text{pc}}(\text{red2}): -1.79$	
$\nu_{\text{CO}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}^{[c]}$	1892 (1897)	2024 (2038)	1940 (1938)	1860 (1875)
$\nu_{\text{CO}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}^{[c]}$	1960 (1959)	2051 (2057)	2003 (2002)	1928 (1935)
$\nu_{\text{COH}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}^{[c]}$	2000 br ^[d] (2006)	1980 br ^[d] (1993)		
$\lambda_{\text{max}} \text{ [nm]}^{[e]}$	420 sh	875, 450 sh	480	380 sh

[a] $(\mathbf{1}) = [\text{Co}(\text{dippf})(\text{CO})_2]$. [b] Potentiale in V gegen Ferrocen/Ferrocenium aus cyclovoltammetrischen Messungen bei 100 mVs^{-1} Registriergeschwindigkeit in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$. [c] Experimentelle Werte aus spektroelektrochemischen Experimenten (OTTLE-Zelle) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$, DFT-berechnete Werte in Klammern (Skalierungsfaktor 0.946). [d] Verdeckt durch CO-Streckschwingungsbande. [e] Absorptionsmaxima aus spektroelektrochemischen Experimenten (OTTLE-Zelle) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

höherem Potential nachfolgt, vermutlich an der Ferrocengruppe mit einem typischen Potential von $+0.1 \text{ V}$ gegen $[\text{FeCp}_2]^{+0}$.

Bei Raumtemperatur zeigen die Cyclovoltammetrie und eine IR-spektroelektrochemische Analyse der Oxidation das Auftreten eines Folgeprodukts des Elektronentransfers $[(\mathbf{1})\text{H}] \rightarrow [(\mathbf{1})\text{H}]^+$ in Form des Metallhydrid-freien $[(\mathbf{1})]^+$ (Abbildung 2 A, 3 B). Dieses Molekülion konnte auch synthetisch^[15a] in Form der empfindlichen Substanz $[(\mathbf{1})]\cdot(\text{PF}_6)\cdot1 \text{ THF}$ erhalten werden, indem $[(\mathbf{1})\text{H}]$ mit Ferrocenium-hexafluorophosphat unter GC-detekterter H_2 -Entwicklung zur Reaktion gebracht wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten und eine Kristallstrukturanalyse^[15b] bestätigen die Abwesenheit eines Hydridliganden und lassen eine deutlich gespannte Chelatkonfiguration erkennen (Abbildung 1 B, Tabelle 1). Die bemerkenswerte Struktur der 16-VE-Cobalt(I)-Verbindung $[(\mathbf{1})]^+$ mit aufgeweiteten Winkeln ($\text{P-Co-P}: 153.85(3)^\circ$ und $\text{C-Co-C}: 127.3(1)^\circ$) konnte durch DFT-Rechnungen reproduziert werden; sie veranschaulicht die Annäherung an eine quadratisch-planare Konfiguration. Trotz der signifikanten Verkürzung des Fe-Co-Abstands um 0.9 \AA existiert den DFT-Rechnungen zufolge keine Metall-Metall-Bindung.^[18]

Cyclovoltammetrie, EPR- und IR-Spektroelektrochemie illustrieren, dass die 16-VE-Spezies $[(\mathbf{1})]^+$ reversibel zu der 17-VE-Cobalt(0)-Verbindung $[(\mathbf{1})]$ reduziert werden kann (Abbildung 2 B, 3 C und S7 sowie Tabelle 2). Die para-

magnetischen Zwischenstufen mit $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}]^+$ ($[(\mathbf{1})\text{H}]^+$) und Co^0 ($[(\mathbf{1})]$) weisen in gefrorener Lösung breite und komplex hyperfeinstrukturierte EPR-Spektren auf (Abbildung S8), die in Übereinstimmung mit DFT-Spindichteberechnungen (Abbildung S9) Cobalt-zentrierten Spin belegen.

Die Carbonyl-Streckschwingungsfrequenzen der vier nachgewiesenen und teilweise isolierten Heterozweikernverbindungen spiegeln die Konfiguration am Cobalt-atom wider: Die Oxidation der $\text{Co}^1\text{-H}$ -Spezies $[(\mathbf{1})\text{H}]$ bewirkt eine deutliche Verschiebung von ν_{CO} zu

höheren Frequenzen in der Zwischenstufe $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}]^+$ (Abbildung 3 A), was durch den Verlust von Wasserstoff in der isolierten $[\text{Co}^1]^+$ -Form $[(\mathbf{1})]^+$ wieder etwas zurückgenommen wird (Abbildung 3 B). Die Reduktion dieser Stufe zur neutralen Co^0 -Spezies $[(\mathbf{1})]$ ist von einer deutlichen Verschiebung zu niedrigeren CO-Streckschwingungsfrequenzen begleitet (Abbildung 3 C, Tabelle 2).

Die Oxidationsstufen-Wechsel $[\text{Co}^1\text{-H}]$ (18 VE) \rightarrow $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}]^+$ (17 VE) \rightarrow $[\text{Co}^1]^+$ (16 VE) \rightarrow $[\text{Co}^0]$ (17 VE), die hier für eine Reihe $[(\mathbf{1})\text{H}] \rightleftharpoons [(\mathbf{1})\text{H}]^+ \rightleftharpoons [(\mathbf{1})]^+ \rightleftharpoons [(\mathbf{1})]$ mit Dicarbonyldiphosphan-Liganden nachgewiesen werden konnten, entsprechen dem mechanistischen Modell $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}] \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}] \rightarrow [\text{Co}^1]^-$, das für die einkernige Variante der Cobalt-katalysierten H_2 -Entwicklung vorgeschlagen wurde.^[4, 19] Die niedrigeren Oxidationsstufen im vorliegenden Fall ergeben sich aus der Anwesenheit von CO- und Phosphan-Akzeptorliganden.

Zusammenfassend lässt sich der Komplex $[(\mathbf{1})\text{H}]$ am Cobalt unter Bildung einer spektroelektrochemisch nachgewiesenen Zwischenstufe $[(\mathbf{1})\text{H}]^+$ oxidieren, die homolytisch zu einem Hydrid-freien Produkt $[(\mathbf{1})]^+$ weiterreagiert, welches isoliert und als Hexafluorophosphat strukturell charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zu $[(\mathbf{1})\text{H}]$ (P-Co-P $114.08(2)^\circ$, $d_{\text{Fe-Co}} 4.1377(5) \text{ \AA}$) weist das Kation $[(\mathbf{1})]^+$ einen stumpfen P-Co-P-Bisswinkel von $153.85(3)^\circ$ und einen relativ kleinen Fe-Co-Abstand von $3.2828(8) \text{ \AA}$ auf, was die enorme strukturelle Flexibilität des potenziell „nicht-unschuldigen“

dippf-Liganden widerspiegelt. Die reversible Reduktion von $[(\mathbf{1})]^+$ zur Co⁰-Spezies $[(\mathbf{1})]$ findet nach spektroelektrochemischer Analyse am Cobalt statt. Die Sequenz $[(\mathbf{1})\text{H}] \rightarrow [(\mathbf{1})\text{H}]^+ \rightarrow [(\mathbf{1})]^+$ stellt somit ein einzigartiges, spektroskopisch belegtes Beispiel für homolytische Spaltung einer Co-H-Bindung bei Raumtemperatur dar.

Eingegangen am 27. Februar 2013
Online veröffentlicht am 10. Mai 2013

Stichwörter: Cobalt · Elektronenübertragung · Ferrocene · Hydridkomplexe · Spektroelektrochemie

- [1] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. 2011*, **123**, 7376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, **50**, 7238.
- [2] a) F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan, E. Reisner, *Angew. Chem. 2012*, **124**, 9515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 9381; b) W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster, X. Zhao, *Angew. Chem. 2012*, **124**, 6043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 5941.
- [3] a) M. Guttentag, A. Rodenberg, C. Bachmann, A. Senn, P. Hamm, R. Alberto, *Dalton Trans.* **2013**, **42**, 334; b) E. S. Andreiadis, P.-A. Jacques, P. D. Tran, A. Leyris, M. Chavarot-Kerlidou, B. Jousselme, M. Matheron, J. Pécaut, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, *Nat. Chem.* **2012**, **5**, 48.
- [4] a) S. C. Marinescu, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, **109**, 15127; b) C. N. Valdez, J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, **109**, 15589; c) J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, **42**, 1995; d) S. Fukuzumi, Y. Yamada, T. Suenobu, K. Ohkubo, H. Kotani, *Energy Environ. Sci.* **2011**, **4**, 2754.
- [5] a) W. R. McNamara, Z. Han, P. J. Alperin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, **133**, 15368; b) W. R. McNamara, Z. J. Han, C.-J. Yin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, **109**, 15594.
- [6] a) G. M. Jacobsen, J. Y. Yang, B. Twamley, A. D. Wilson, R. M. Bullock, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Energy Environ. Sci.* **2008**, **1**, 167; b) E. S. Wiedner, J. Y. Yang, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. M. Bullock, M. R. Dubois, D. L. Dubois, *Organometallics* **2010**, **29**, 5390; c) S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, **334**, 645; d) R. Ciancanelli, B. C. Noll, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, **124**, 2984.
- [7] S. Losse, J. G. Vos, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, **254**, 2492.
- [8] X. Hu, B. S. Brunschwig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, **129**, 8988.
- [9] B. de Bruin, W. I. Dzik, S. Li, B. B. Wayland, *Chem. Eur. J.* **2009**, **15**, 4312.
- [10] a) W. Hieber, F. Mühlbauer, E. A. Ehmann, *Chem. Ber.* **1932**, **65**, 1090; b) W. Hieber, H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, **232**, 17.
- [11] a) J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, **49**, 9283; b) *Spectroelectrochemistry* (Hrsg.: W. Kaim, A. Klein), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**; c) J. Fiedler, C. Nervi, D. Osella, M. J. Calhorda, S. S. M. C. Godinho, R. Merkel, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3705.
- [12] D. J. Young, S. W. Chien, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.* **2012**, **41**, 12655.
- [13] a) W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, **50**, 9752; b) W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343.
- [14] a) R. T. Hembre, J. S. McQueen, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, **118**, 798; b) T. Sixt, M. Sieger, M. J. Krafft, D. Bubrin, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2010**, **29**, 5511; c) W. Kaim, T. Sixt, M. Weber, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, **637**–639, 167.
- [15] a) Zu experimentellen Details siehe die Hintergrundinformationen. b) CCDC-924959 $[(\mathbf{1})\text{H}]$ und CCDC-924960 $[(\mathbf{1})\text{-}(\text{PF}_6)\text{-THF}]$ enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] M. Krejčík, M. Danek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, **317**, 179.
- [17] a) M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 2740; b) K. T. Smith, C. Rømming, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 8681; c) M. Tilset in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 1* (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 279.
- [18] a) K. Uehara, S. Hikichi, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2005**, **11**, 2788; b) M. Sato, H. Shigeta, M. Sekino, *J. Organomet. Chem.* **1993**, **458**, 199; c) M. Murata, S. Habe, S. Araki, K. Namiki, T. Yamada, N. Nakagawa, T. Nankawa, M. Nihei, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2006**, **45**, 1108.
- [19] a) J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Commun.* **2011**, **47**, 12456; b) B. H. Solis, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, **133**, 19036.