

# 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 Zális und Wolfgang Kaim\*

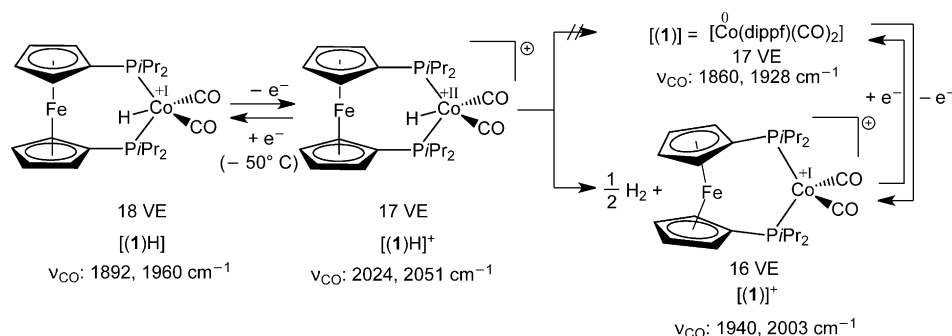
Koordinationsverbindungen des Cobalts haben im Zusammenhang mit Wasserstoffherzeugung („Wasserspaltung mit Cobalt“) und -konversion verstärkte Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[1–9]</sup> Im Rahmen derartiger Untersuchungen wurde häufig die reaktionsmechanistische Abfolge von Elektronen-, Protonen- oder 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,<sup>[10]</sup> wurden die wasserstoffherzeugenden Reaktionen hauptsächlich von nicht-metallorganischen Cobaltkomplexen mit Liganden wie etwa mehrzähligen Iminen, Glyoximen, Phosphanen und Makrocyclen berichtet.<sup>[1–8]</sup>

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

die IR-spektroelektrochemische Verfolgung<sup>[11]</sup> mehrerer Zwischenstufen.

Die Familie der 1,1'-Bis(diorganophosphanyl)ferrocen-Liganden ist in der Katalyse und bei der Konstruktion funktionaler molekularer Materialien weit verbreitet,<sup>[12]</sup> wegen der oft reversiblen Oxidation des Ferrocen-Gerüsts können diese Liganden auch als „nicht-unschuldig“<sup>[13,14]</sup> 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.<sup>[14b]</sup>

Die Reaktion von  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$  mit  $\text{dippf}$  führt zu Verbindung  $[(1)\text{H}]$ .<sup>[15a]</sup> Zusätzlich zur  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt eine Kristallstrukturanalyse<sup>[15b]</sup> (Abbildung 1 A, 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

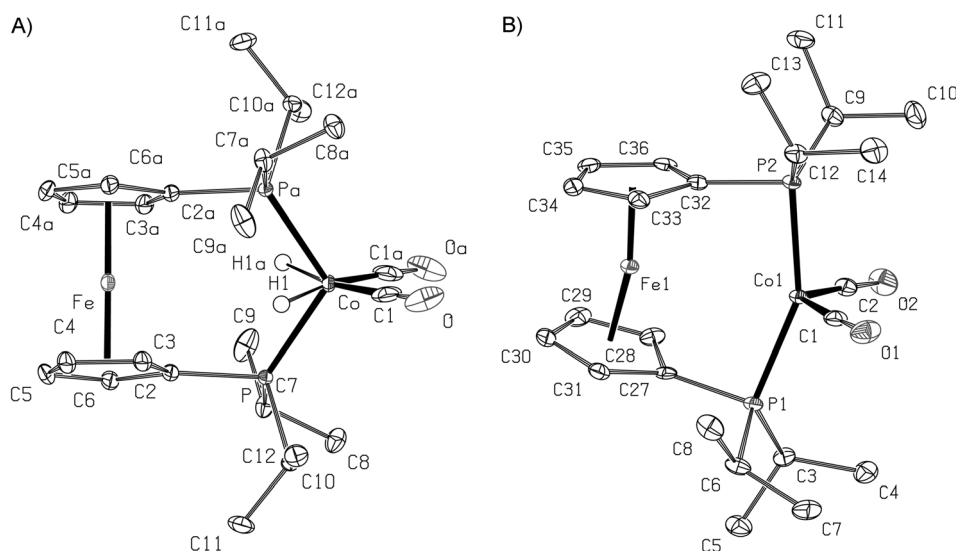
Dr. J. Fiedler, Dr. S. Zális  
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i.  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Dolejškova 3, CZ-18223 Prag (Tschechien)

[\*\*] 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  $\text{H}_2$ -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) überlappen den annähernd tetraedrischen  $\text{CuP}_2\text{C}_2$ -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 2 A) und bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung S2) illustrieren die Oxidation des 18-Valenzelektronen(VE)-Ausgangsproduktes  $[(1)\text{H}]$  zu der 17-VE-Spezies  $[(1)\text{H}]^+$ , begleitet von einer Verschiebung der  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen im OTTE-Spektroelektrochemie-Experiment<sup>[16]</sup> (Abbildung 3 A). Allerdings verdecken die intensiven  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden teilweise die schwä-



**Abbildung 1.** A) Molekülstruktur von [(1)H] im Kristall (Fehlordnung des Metallhydrid-H, 50% Besetzungswahrscheinlichkeit an den Positionen H1 und H1a). B) Molekülstruktur des Kations in [(1)]-(PF<sub>6</sub>)·1 THF.

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

	exp.	[(1)H] ber. <sup>[a]</sup>	[(1)H] <sup>+</sup> ber. <sup>[a]</sup>	[(1)] <sup>+</sup> exp.	ber. <sup>[b]</sup>
<b>Bindung</b>					
Co-C	1.736(2)	1.729	1.779	1.741(3)	1.726
Co-C	1.736(2)	1.730	1.804	1.774(3)	1.747
Co-P	2.1767(6)	2.169	2.257	2.1824(8)	2.171
Co-P	2.1767(6)	2.177	2.262	2.1665(9)	2.170
Co...Fe	4.1377(5)	4.117	3.837	3.2828(8)	3.357
Co-H	[1.58(4)]	1.478	1.473	–	–
<b>Winkel</b>					
P-Co-P	114.08(2)	113.9	127.0	153.85(3)	150.2
C-Co-C	101.6(2)	97.6	96.5	127.3(1)	135.3
P-Co-C	105.32(7)	101.8	103.1	93.49(9)	94.0
		102.8	104.0	97.22(9)	95.2
	115.04(7)	116.4	110.4	95.81(9)	96.4
		119.6	110.5	96.44(9)	96.8
Cp-Cp <sup>[c]</sup>	1.3	0.0	0.5	16.0	9.5

[a] Durchschnittswerte. [b] <sup>1</sup>A-Zustand. [c] Diederwinkel.

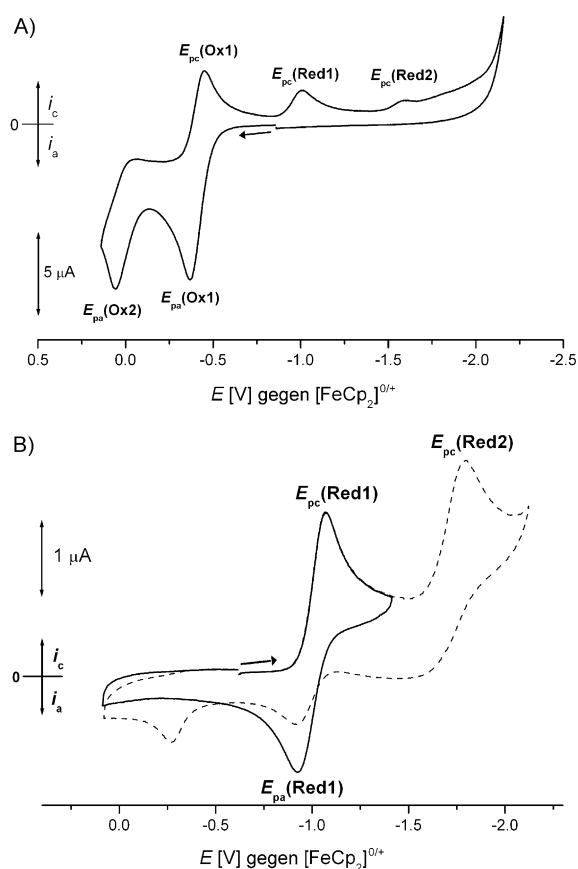
chen  $\nu_{\text{CoH}}$ -Absorptionen bei etwa 2000 cm<sup>-1</sup>, für die gemäß DFT-Rechnungen trotz einer vermutet verringerten M-H-Bindungsstärke<sup>[6,17]</sup> nur eine geringe Verschiebung um einige cm<sup>-1</sup> vorhergesagt wird (Tabellen 2 und S3). Ergebnisse der DFT-Rechnungen zu den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

Das Absorptionsmaximum von [Co<sup>II</sup>-H]<sup>+</sup> 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

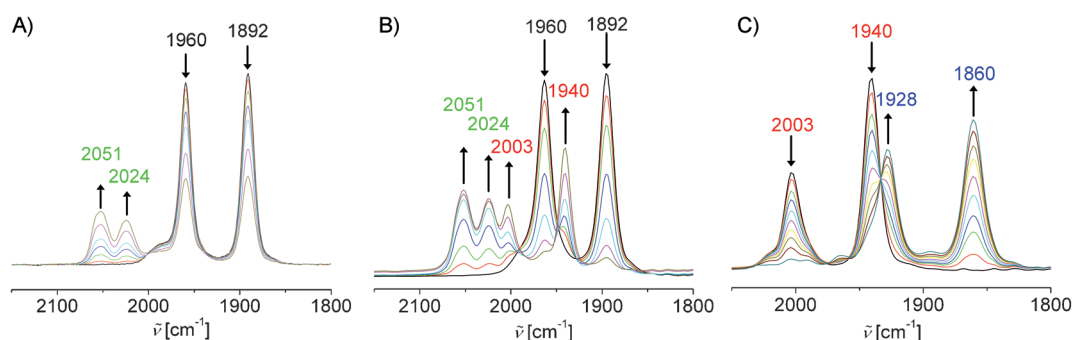
Wasserstoff verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Energien (480 nm; Tabelle 2, Abbildung S6).

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

zeigt „unschuldiges“ Verhalten);<sup>[13]</sup> sämtliche Redoxprozesse laufen am Cobaltzentrum unter Bildung von 17-VE-Zwischenstufen ab. Abbildung 2A illustriert, dass die zweite (irreversible) Oxidation von [(1)H] der ersten bei etwa 0.5 V



**Abbildung 2.** Cyclovoltammogramme von [(1)H] (A) und von [(1)](PF<sub>6</sub>) (B) bei 100 mVs<sup>-1</sup> Registriergeschwindigkeit in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.



**Abbildung 3.** IR-Spektroelektrochemie des Übergangs  $[(1)H]/[(1)H]^+$  bei 213 K (A) und der Übergänge  $[(1)H]/[(1)H]^+$  (grün)/ $[(1)]^+$  (rot) bei 293 K (B) sowie des Übergangs  $[(1)]^+/[(1)]$  bei 293 K (C), alle in  $CH_2Cl_2/0.1\text{ M Bu}_4NPF_6$ .

**Tabelle 2:** Elektrochemische und spektroskopische Daten der Komplexe.<sup>[a]</sup>

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

[a]  $(1) = [Co(dippf)(CO)_2]$ . [b] Potentiale in V gegen Ferrocen/Ferrocenium aus cyclovoltammetrischen Messungen bei  $100\text{ mVs}^{-1}$  Registriergeschwindigkeit in  $CH_2Cl_2/0.1\text{ M Bu}_4NPF_6$ . [c] Experimentelle Werte aus spektroelektrochemischen Experimenten (OTTLE-Zelle) in  $CH_2Cl_2/0.1\text{ M Bu}_4NPF_6$ , DFT-berechnete Werte in Klammern (Skalierfaktor 0.946). [d] Verdeckt durch CO-Streckschwingungsbande. [e] Absorptionsmaxima aus spektroelektrochemischen Experimenten (OTTLE-Zelle) in  $CH_2Cl_2/0.1\text{ M Bu}_4NPF_6$ .

höherem Potential nachfolgt, vermutlich an der Ferrocen-Gruppe mit einem typischen Potential von  $+0.1\text{ V}$  gegen  $[FeCp_2]^{+/0}$ .

Bei Raumtemperatur zeigen die Cyclovoltammetrie und eine IR-spektroelektrochemische Analyse der Oxidation das Auftreten eines Folgeprodukts des Elektronentransfers  $[(1)H] \rightarrow [(1)H]^+$  in Form des Metallhydrid-freien  $[(1)]^+$  (Abbildungen 2A, 3B). Dieses Molekülion konnte auch synthetisch<sup>[15a]</sup> in Form der empfindlichen Substanz  $[(1)] \cdot (PF_6)_1\text{ THF}$  erhalten werden, indem  $[(1)H]$  mit Ferrocenium-hexafluorophosphat unter GC-detektierter  $H_2$ -Entwicklung zur Reaktion gebracht wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Die  $^1H$ -NMR-Daten und eine Kristallstrukturanalyse<sup>[15b]</sup> bestätigen die Abwesenheit eines Hydridliganden und lassen eine deutlich gespannte Chelatkonfiguration erkennen (Abbildung 1B, Tabelle 1). Die bemerkenswerte Struktur der 16-VE-Cobalt(I)-Verbindung  $[(1)]^+$  mit aufgeweiteten Winkeln (P-Co-P:  $153.85(3)^\circ$  und 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  $0.9\text{ \AA}$  existiert den DFT-Rechnungen zufolge keine Metall-Metall-Bindung.<sup>[18]</sup>

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

magnetischen Zwischenstufen mit  $[Co^{II}\text{-}H]^+$  ( $[(1)H]^+$ ) und  $Co^0$  ( $[(1)]$ ) 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 Cobaltatom wider: Die Oxidation der  $Co^I$ -H-Spezies  $[(1)H]$  bewirkt eine deutliche Verschiebung von  $\nu_{CO}$  zu

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

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

Zusammenfassend lässt sich der Komplex  $[(1)H]$  am Cobalt unter Bildung einer spektroelektrochemisch nachgewiesenen Zwischenstufe  $[(1)H]^+$  oxidieren, die homolytisch zu einem Hydrid-freien Produkt  $[(1)]^+$  weiterreagiert, welches isoliert und als Hexafluorophosphat strukturell charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zu  $[(1)H]$  (P-Co-P  $114.08(2)^\circ$ ,  $d_{Fe-Co}$   $4.1377(5)\text{ \AA}$ ) weist das Kation  $[(1)]^+$  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  $[(1)]^+$  zur  $\text{Co}^0$ -Spezies  $[(1)]$  findet nach spektroelektrochemischer Analyse am Cobalt statt. Die Sequenz  $[(1)\text{H}] \rightarrow [(1)\text{H}]^+ \rightarrow [(1)]^+$  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. Brunshawig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 15589; c) J. L. Dempsey, B. S. Brunshawig, 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. Brunshawig, 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  $[(1)\text{H}]$  und CCDC-924960  $[(1)]\text{-(PF}_6)_3$  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](http://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.