

Polyoxometallate aus Gold – das Polyoxoaurat $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ *

Natalya V. Izarova, Nina Vankova, Thomas Heine, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo und Ulrich Kortz*

Polyoxometallate (POMs, diskrete Metall-Oxo-Anionen mit Nanometerabmessungen) faszinieren wegen ihrer enormen Strukturvielfalt und einzigartigen Kombination von Eigenschaften, z. B. Hitze- und Oxidationsbeständigkeit, Variabilität der Säure- und Redoxseigenschaften und der Fähigkeit, einfach zugängliche „grüne“ Oxidationsmittel (O_2 und H_2O_2) zu aktivieren. Dank ihrer besonderen Eigenschaften könnten POMs Anwendungen auf vielen Gebieten finden, z. B. in Katalyse, Magnetismus, Nanotechnologie und Medizin.^[1] POMs wurden bereits 1826 entdeckt^[2] und waren bis vor kurzem vorwiegend für Addenda-Metalle der Nebengruppen 5 und 6 in hohen Oxidationsstufen (z. B. W^{6+} , V^{5+}) bekannt.

2008 haben wir über Synthese, Struktur und erste Katalysestudien von $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}_8\text{V}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$ (**Pd₁₃As₈**) berichtet, dem ersten Mitglied einer neuen Unterklasse der Polyoxoanionen, die ausschließlich aus d⁸-Palladium(II)-Addenda aufgebaut sind.^[3] Alle Palladium(II)-Ionen in **Pd₁₃As₈** behalten die quadratisch-planare Koordination bei, im Unterschied zu allen anderen bekannten diskreten POMs, die im Allgemeinen Metallzentren in oktaedrischer Umgebung enthalten. Kürzlich haben wir gezeigt, dass auch andere Derivate des Hetero-13-Palladats hergestellt werden können, in denen die überdachenden $\{\text{AsO}_4\}^{3-}$ -Fragmente in **Pd₁₃As₈** durch Gruppen mit freiem Elektronenpaar, z. B. $\{\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3\}^{2-}$ und $\{\text{PhAs}^{\text{V}}\text{O}_3\}^{2-}$, ersetzt sind. Darüber hinaus haben wir einen weiteren Polyoxopalladat-Strukturtyp nachgewiesen, $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$ (**Pd₁₅P₁₀**), der 15 Palladium(II)-Addenda aufweist und die Form eines fünfzackigen Sterns hat.^[4] Wir haben auch herausgefunden, dass die Heteropolypalladatschale in **Pd₁₂P₈** ungewöhnliche Koordinationszahlen und -geometrien des eingebauten Palladium(II)-Ions stabilisieren kann, in-

klusive der einzigartigen achtfachen, kubischen Koordination.^[4a] Wickleder et al. haben die Festkörperstruktur des d⁷-Metallclusteranions $[\text{Pt}^{\text{III}}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ beschrieben, welches aus sechs hantelförmigen $[\text{Pt}_2]^{6+}$ -Ionen besteht, die durch Oxo- und Sulfatbrücken verknüpft sind.^[4c-d]

Es gibt ein großes Interesse an löslichen Oxo-Komplexen der späten Übergangsmetalle als möglichen Modellsystemen für so genannte MO_x -„Suboxid-Cluster“, die als wichtige Intermediate in der Edelmetall-basierten heterogenen Oxidationskatalyse angesehen werden.^[5,6] Darüber hinaus spielen Edelmetallmaterialien eine wichtige Rolle als Katalysatoren in zahlreichen Industrieprozessen und Apparaturen, darunter umweltfreundliche, O_2 -basierte Oxidationen bei niedriger Temperatur, petrochemisches Reforming, Automobilkatalysatoren und Brennstoffzellen.^[7] All dies rechtfertigt eine Ausdehnung unserer Arbeiten an Polypalladaten(II) auf andere d⁸-Metallionen (z. B. Platin(II), Gold(III)).

Die Au-O-Bindung ist schwach, wie am Beispiel von Au_2O_3 zu sehen ist, das sich bereits bei 160 °C zersetzt.^[8] Diskrete Gold(III)-Oxo-Komplexe wurden erst kürzlich synthetisiert. Sie werden alle durch organische N-Donor-Chelatliganden stabilisiert.^[9] Hill et al. haben zwei Gold(III)-haltige Heteropolymolybdate beschrieben, in denen das Gold(III)-Ion oktaedrisch koordiniert ist und eine terminale Au^{III} -Oxo-Bindung aufweist.^[10a] Die kürzlich von Bagno und Bini durchgeführten relativistischen DFT-Rechnungen zeigen, dass eine solche Spezies sehr instabil sein sollte und äußerst ungewöhnliche ^{183}W - und ^{17}O -NMR-Eigenschaften aufweisen sollte.^[10b] Die Schwäche und daher hohe Reaktivität der Au^{III} -O-Bindung verleiht Gold-Oxo-Verbindungen großes Potenzial als Sauerstoffdonoren bei Oxidationsreaktionen, z. B. bei der Epoxidierung von Olefinen.^[11]

Hier berichten wir erstmals von einem komplett anorganischen diskreten Heteropolyaurat – $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ (**Au₄As₄**, Abbildung 1a) –, das in wässrigem Medium bei Raumtemperatur synthetisiert und als hydratisiertes Natriumsalz $\text{Na}_{13}[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2\text{Na}_5[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]_2] \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (**1**) isoliert wurde. Die Synthese des Polyanions **Au₄As₄** erfolgte durch basische Hydrolyse von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ und weitere Kondensation des erhaltenen $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ in Gegenwart von Arsenat-Ionen durch Verringerung des pH-Wertes des Reaktionsgemisches von 11.5 auf 7.8. Eine Ansäuerung von $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ -haltigen Lösungen führt zur Bildung von unlöslichem $\text{Au}(\text{OH})_3$, das unter Abgabe von Wasser und Polymerisation altert, was schließlich in der Bildung von kolloiden Partikeln mit einem Mindestdurchmesser von 80 nm resultiert.^[12] Anscheinend haben die Arsenationen in unserem Fall eine stabilisierende Rolle, die eine weitere Kondensation der tetrameren **Au₄As₄**-Polyanionen zu kolloiden Spezies verhindert (allerdings wird immer etwas Gold(III)-hydroxid als

[*] Dr. N. V. Izarova,^[+] Dr. N. Vankova, Prof. Dr. T. Heine, Prof. Dr. U. Kortz
Jacobs University, School of Engineering and Science
Postfach 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/schools/ses/ukortz/>
R. N. Biboum, Dr. B. Keita, Prof. Dr. L. Nadjo
Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS,
Equipe d'Electrochimie et Photoelectrochimie
Université Paris-Sud (Frankreich)

[†] Permanente Adresse: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk (Russland)

[**] U.K. dankt der Jacobs University, dem FCI und der DFG (DFG-KO-2288/9-1) für Forschungsmittel. Diese Arbeit wurde ebenfalls unterstützt vom CNRS und der Université Paris-Sud 11 (UMR 8000). Wir danken Dr. M. H. Dickman für Hilfe bei der Röntgendiffraktion.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905566> zu finden.

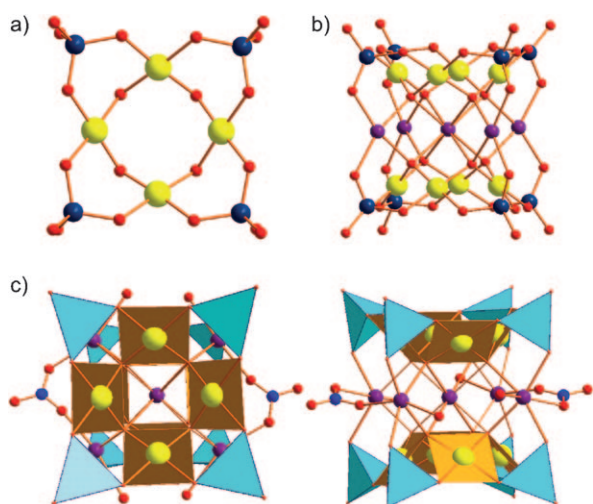


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell von a) Au_4As_4 und b) dem $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ -Fragment; c) kombiniertes Kugel-Stab/Polyeder-Modell des dimeren $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8\text{O}_{40}]^{13-}$ -Ions: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Au gelb, As dunkelblau, O rot, Na violett, N blau; $\{\text{AuO}_4\}$ dunkelgelbe Quadrate, $\{\text{AsO}_4\}$ türkise Tetraeder.

Nebenprodukt bei der Synthese des Titelpolyoxaurats gebildet).

Die Wahl einer geeigneten Kombination von Syntheseparametern (wie hohe Konzentrationen der Au^{III} - und AsO_4^{3-} -Ionen (0.1–0.2 M), vorsichtige Ansäuerung und Kontrolle des pH-Endwertes) ist wesentlich für die Bildung von Au_4As_4 . Zum Beispiel führt eine zu schnelle Ansäuerung oder Erwärmung des Reaktionsgemischs auf über 50 °C zur Bildung von unlöslichem $\text{Au}(\text{OH})_3$. Die Reinheit des Ausgangsreagens $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Wenn z. B. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ mit einem Goldgehalt < 50 % eingesetzt wird, erhält man eine große Menge an ausgefallenem $\text{Au}(\text{OH})_3$, und die Ausbeute an **1** ist sehr gering. Die Synthese von Au_4As_4 kann auch in reinem Wasser durchgeführt werden, allerdings wird die Kristallisation in diesem Fall durch die äußerst hohe Löslichkeit des Polyaurats sehr erschwert. Außer **1** konnten wir durch Reaktion von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ in destilliertem Wasser noch zwei weitere Salze von Au_4As_4 synthetisieren: $\text{Na}_{10}[\text{Cl}_4\text{Na}_5\{\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}\text{H}_{2.5}\}_2] \cdot \sim 39 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) und $\text{Na}_{10}[(\text{NO}_3)_4\text{Na}_5\{\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}\text{H}_{2.5}\}_2] \cdot \sim 25 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) (siehe Hintergrundinformationen für Details der Synthese).

Der Einkristallröntgenstrukturanalyse^[13] zufolge hat das Polyanion Au_4As_4 eine Tetramerstruktur mit vier quadratisch-planar koordinierten Gold(III)-Ionen, die durch vier μ_2 -verbrückende Oxo- und Arsenatliganden verknüpft sind (Abbildung 1 a). Die Au^{III} -O-Abstände liegen im Bereich von 1.954(7)–1.970(7) Å für die Oxoliganden und 1.991(7)–2.013(6) Å für die Sauerstoffatome der Arsenatfragmente. Bindungswinkelsummenrechnungen^[14] zeigten an, dass keinerlei Sauerstoffatome protoniert sind. In der Tat: Der durchschnittliche Au^{III} -O-Abstand in Au_4As_4 ist mit (1.980 ± 0.023) Å ähnlich zu dem in anderen bekannten Gold(III)-Oxo-Komplexen (z. B. 1.967(7) Å in $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{k}^2\text{-O,C-2-oxynorbornyl})](\text{PF}_6)^{[11a]}$ (bipy^{Me} = 6-Methyl-2,2'-bipyridin) oder (1.979 ± 0.008) Å in $\text{SrAu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_8$ ^{[15])} und ein gutes

Stück kleiner als der Au-O-Abstand im metallorganischen Dimethylgold(III)-hydroxid mit (2.154 ± 0.148) Å, das ebenfalls eine Tetramerstruktur im Festkörper aufweist.^[16] Der durchschnittliche Au-Au-Abstand in **1** ist mit (3.246 ± 0.024) Å auch signifikant kleiner als in Dimethylgold(III)-hydroxid mit (3.558 ± 0.052) Å. Die vier überdachenden Arsenat(V)-Ionen sind tetraedrisch, mit As^{V} -O-Bindungslängen zwischen 1.638(7) und 1.735(9) Å.

Alle vier Gold(III)-Ionen in Au_4As_4 sind in der gleichen Ebene und bilden ein leicht verzerrtes Quadrat. Die Oxo-Brücken zwischen den Goldatomen befinden sich auf einer Seite dieser $\{\text{Au}_4\}$ -Ebene, alle O-As-O-Brücken auf der anderen, woraus eine schüsselförmige Struktur des Titelpolyanions mit idealisierter C_{4v} -Punktgruppensymmetrie resultiert.

Das Vorliegen einer solchen Au_4As_4 -Geometrie wird durch die zweizähligen Arsenatliganden gestützt, die benachbarte Goldatome verbrücken. Die Situation ist ganz anders im Fall des oben erwähnten tetrameren Dimethylgold(III)hydroxid-Komplexes, der eine S_4 -Symmetrie aufweist, da die Gold(III)-Ionen ausschließlich durch vier μ_2 -OH-Brücken verknüpft sind (zwei oberhalb und zwei unterhalb des nichtplanaren $\{\text{Au}_4\}$ -Rings), während die zwei verbleibenden Koordinationsstellen pro Goldatom von einzähligen, terminalen Methylgruppen besetzt sind.

In der Struktur im Kristall sind beide Au_4As_4 -Tetramere durch einen Gürtel verknüpft, der aus fünf Natriumkationen besteht, was im kuboiden Polyanionenensemble $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8\text{O}_{40}]^{13-}$ ($\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$) resultiert. Eines der Natriumkationen befindet sich im Zentrum der $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ -Struktur und ist von acht Oxoliganden zweier tetramerer Au_4As_4 -Spezies koordiniert ($d(\text{Na}-\text{O}) = 2.458(7)$ – $2.540(7)$ Å). Die vier äußeren Natriumionen bilden die Ecken eines verzerrten Quadrates, welches das zentrale Natriumion umgibt und die beiden Au_4As_4 -Einheiten durch eine „Penta-Natrium-Ebene“ trennt (Abbildung 1 b); diese Natriumionen werden von μ_2 -Oxoliganden und einem terminalen Arsenatsauerstoffatom der beiden überdachenden Au_4As_4 -Fragmente koordiniert ($d(\text{Na}-\text{O})$: 2.287(9)–2.382(9) Å). Eine oktaedrische Koordination wird durch zwei verbrückende Nitrat- und vier terminale Aqualiganden erreicht (Abbildung 1 c). In den anderen beiden Strukturen, **2** und **3**, sind diese Liganden durch vier μ_2 -verbrückende Chlorid- oder Nitrationen ersetzt.

Die beiden Au_4As_4 -Polyanionen im $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ -Dimer befinden sich exakt übereinander, mit einem durchschnittlichen $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Abstand von (5.229 ± 0.085) Å zwischen den Tetrameren. Die Struktur von $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ ist identisch mit jener unserer Pd_{13}L_8 -Derivate (mit $\text{L} = \text{As}$ oder Se).^[3,4a] allerdings sind die fünf Edelmetalladdenda-Positionen im zentralen Gürtel von M_{13}L_8 in $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ von Natriumionen besetzt. Diese Beobachtung zeigt die Wichtigkeit des M_{13}L_8 -Strukturtyps in der Chemie der Edelmetall-POMs, und lässt darauf schließen, dass sehr wahrscheinlich auch andere Metallzentren als Natrium in diese Positionen eingebaut werden können.

Die Struktur und Stabilität von Au_4As_4 und $\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8$ wurden auch mithilfe von Rechnungen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Nun stellt sich die Frage, welche Spezies tatsächlich in einer wässrigen Lösung der Salze **1–3** vorliegt. Für Dime-thylgold(III)-hydroxid wurde gezeigt, dass die Tetramer-struktur (präsent im Festkörper) in einer Benzollösung intakt bleibt, während der Komplex in wässriger Lösung zur dime-ren Spezies $[\text{Au}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3)_4]$ dissoziiert.^[16c] Es ist zu er-warten, dass unsere Polyanionen wegen der stärkeren Au-Oxo-Bindungen und zusätzlicher Stabilisierung des Tetra-mers durch μ_2 -verbrückende Arsenatfragmente stabiler sind als der Hydroxidkomplex. In der Tat, die Salze **1–3** können wiederholt aus Wasser oder aus NaOAc-Lösung umkristalli-siert werden, wobei jedoch bei jeder Umkristallisation immer auch eine kleine Menge an $\text{Au}(\text{OH})_3$ -Verunreinigung ent-steht. Unsere Vermutung ist daher, dass **Au₄As₄** die domi-nante Spezies in wässriger Lösung ist, wofür jedoch noch eindeutige experimentelle Belege benötigt werden. Den Rechnungen zufolge ist es unwahrscheinlich, dass **Na₅Au₈As₈** in wässriger Lösung stabil ist, obwohl die Bildung einer sol-chen Spezies zum Strukturtyp **M₁₃L₈** führt, der von unseren Polyoxopalladaten bekannt ist.^[3,4a]

Wir haben auch elektrochemische Studien an **1** in einem pH-7-Medium durchgeführt. Die wichtigsten Beobachtungen sind im Detail in den Hintergrundinformationen beschrieben. Cyclovoltammetrie und Elektrolyse bei konstantem Potential zeigen eine einstufige Reduktion von Gold(III) nach Gold(0) unter Keimbildung. Erwähnenswert ist die starke Verschie-bung des Signals gegenüber jenem von $[\text{AuCl}_4]^-$ im gleichen Medium um ca. 0.950 V in den negativen Potentialbereich, die man bei der Reduktion von wiederaufgelöstem **1** beobachtet. Diese signifikante Verschiebung des Reduktionspotentials unterstreicht die starke Komplexbildung der Gold(III)-Atome in **1**.

Wir haben mit **Au₄As₄** nach einem einfachen Verfahren in wässriger Lösung im offenen Becherglas das erste Polyoxo-aurat als diskret anorganischen Gold(III)-Oxo-Komplex hergestellt. Damit haben wir demonstriert, dass das von uns erschlossene Gebiet der Polyoxopalladatchemie den Zugang zum bisher unbekannten Gebiet der POMs mit späten Übergangsmetallen eröffnet. Zukünftige Synthesen solcher Verbindungstypen dürften unser Verständnis der Hydrolyse-prozesse von Salzen der späten Übergangsmetalle in wässri-ger Lösung vertiefen. Darüber hinaus ist **Au₄As₄** ein poten-zielles Modell für den aktiven Katalysator in heterogenen, Gold-katalysierten Oxidationen mit molekularem Sauerstoff, weshalb wir katalytische Studien mit dem Titelpolyanion planen. Zur Herstellung von **Au₄As₄**-Derivaten wollen wir die überdachenden Arsenatgruppen gegen Phosphat oder Vana-dat austauschen, um mithilfe von NMR-spektroskopischen Studien die Lösungsschemie der Polyoxoaurate zu erschließen. Ebenso könnten organofunktionalisierte überdachende Gruppen vom Typ RXO_3 ($\text{X} = \text{As}^{\text{V}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}; \text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) interessant sein, z. B. zur Fixierung von Polyoxoauraten auf Oberflächen. Des Weiteren wäre es hochinteressant, die Na^+ -Ionen in **Na₅Au₈As₈** durch Metallionen des d- und f-Blocks zu ersetzen. Nicht zuletzt sehen wir auch ein großes Potenzial der Edelmetallate als diskrete Vorstufen für höchstdispersierte Nanopartikel mit großer Katalyseaktivi-tät.

Experimentelles

Synthese von **1**: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (0.210 g, 0.618 mmol) wurde in 5 mL 2 M wässriger NaOAc-Lösung gelöst. Anschließend wurde der pH-Wert der resultierenden, gelben Lösung durch Zugabe von 6 M NaOH-Lösung auf 11.5 eingestellt. Während der tropfenweise Zugabe von NaOH veränderte sich die Farbe des Lösungsgemisches von Tiefgelb nach Orange und dann Hellgelb. Nach 15 min wurde unter starkem Rühren AgNO_3 (0.425 g, 2.50 mmol) zugegeben, um die Cl^- -Ionen zu entfernen (der pH-Wert des Reaktionsgemisches sollte mithilfe einer NaOH-Lösung während der Zugabe von AgNO_3 und Fällung von AgCl konstant gehalten werden). Der erhaltene weiße Niederschlag von AgCl sowie eine kleine Menge von braunem $\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Filtration entfernt. Im Anschluss wurde das hellgelbe Filtrat mit $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.195 g, 0.625 mmol) versetzt. Nach Auflösen des Dinatriumhydrogenarsenats wurde der pH-Wert des Reaktions-gemisches durch tropfenweise Zugabe von 6 M HNO_3 sorgfältig auf 7.8 eingestellt. Während der Säurezugabe änderte sich die Farbe der Reaktionslösung nach Tiefgelb oder sogar Orange. Die erhaltene Lösung wurde bei Raumtemperatur 40 min lang gerührt und an-schließend filtriert, um eine kleine Menge von festem $\text{Au}(\text{OH})_3$ zu entfernen. Langsames Verdampfen des Filtrates bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß resultierte in gelben, blockförmigen Kri-stallen innerhalb von sechs Wochen. Während des Verdampfungs-prozesses mussten von Zeit zu Zeit kleine Mengen von $\text{Au}(\text{OH})_3$ und schwarzem Au^0 durch Filtration entfernt werden. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Filtration isoliert und an der Luft getrocknet. Ausb.: 0.070 g (22 % basierend auf Au). IR (2 %-KBr-Tablette): $\tilde{\nu} = 3446$ (sh), 2220 (sh), 1649 (s), 1384 (s), 882 (s), 781 (s), 667 (m), 570 (m), 537 cm^{-1} (m). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{Na}_{13}[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]\text{Na}_5[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}] \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (**1**): Na 10.03, Au 38.2, As 14.5, N 0.68, H 2.10; gef.: Na 9.84, Au 38.0, As 14.3, N 0.70, H 2.20. Das Thermogramm (25–1200 °C) von **1** ist in den Hintergrundinforma-tionen gezeigt.

Eingegangen am 6. Oktober 2009,
veränderte Fassung am 23. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 17. Februar 2010

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektrochemie · Gold · Clusterverbindungen · Polyoxometallate

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; b) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCarthy, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455; c) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *98* (Sonderausgabe zu Polyoxometallaten, (Hrsg.: C. L. Hill); d) A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 153–166; e) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448; f) L. Cronin in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 1–57; g) C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 2–6; h) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315–2327; i) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *34* (Sonderausgabe zur Polyoxometallaten; Hrsg.: U. Kortz).
- [2] J. Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, *6*, 369–380.
- [3] E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546.
- [4] a) N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7504–7506; b) N. V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, G. B. Jameson, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2009**, 9385–9387; c) M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew.*

- Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170; d) M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 912–915.
- [5] J. C. Goloboy, W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3614–3616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3562–3564, zit. Lit.
- [6] a) *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals* (Hrsg.: A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1988**; b) R. J. Madix, J. T. Roberts in *Surface Reactions* (Hrsg.: R. J. Madix) Springer, New York, **1994**, S. 5–53; c) R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, New York, **1997**; d) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 41–50; e) P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2647–2657; f) M. Haruta, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 27–36; g) A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1546–1548.
- [7] a) G.-J. Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636–1639; b) I. A. Weinstock, E. M. G. Barbuzzi, M. W. Wemple, J. J. Cowan, R. S. Reiner, D. M. Sonnen, R. A. Heintz, J. S. Bond, C. L. Hill, *Nature* **2001**, *414*, 191–195; c) R. Neumann in *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, Vol. 2, 2. Aufl. (Hrsg.: C. Bolm, M. Beller), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 415–426; d) *Catalysis by Gold*, Vol. 291 (Hrsg.: G. J. Hutchings, M. Haruta), Elsevier, New York, **2005**; e) A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Krieger Publishing Company, Malabar, **1993**; f) G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, *Science* **2004**, *303*, 993–997; g) W. B. Kim, T. Voith, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, *Science* **2004**, *305*, 1280–1283; h) M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209–225.
- [8] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold* (Hrsg.: R. J. H. Clark), Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [9] a) M. Agostina Cinellu, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Chem. Commun.* **1998**, 2397–2398; b) M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1261–1265; c) M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1735–1741; d) M. A. Cinellu, G. Minghetti, *Gold Bull.* **2002**, *35*, 11–20; e) M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Chem. Commun.* **2004**, 1618–1619; f) A. Singh, P. R. Sharp, *Dalton Trans.* **2005**, 2080–2081; g) *Gold Chemistry. Current Trends and Future Directions* (Hrsg.: F. Mohr), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [10] a) R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonikina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11118–11133; b) A. Bagno, R. Bini, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1101–1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1083–1086.
- [11] a) M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7052–7055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892–6895; b) A. Corma, I. Domínguez, A. Doménech, V. Fornés, C. J. Gómez-García, T. Ródenas, M. J. Sabater, *J. Catal.* **2009**, *265*, 238–244.
- [12] a) B. I. Peshchevskii, V. I. Belevantsev, S. V. Zemskov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1978**, *2*, 24–29; b) I. V. Mironov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2005**, *50*, 1204–1209; c) G. Jander, G. Krien, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *304*, 154–163.
- [13] Kristalldaten und Details der Röntgenstrukturexperimente werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-421084 (1), -421085 (2) und -421086 (3) angefordert werden.
- [14] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [15] P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 804–805.
- [16] a) M. G. Miles, G. E. Glass, R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5738–5744; b) G. E. Glass, J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton, R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1131–1138; c) S. J. Harris, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2259–2264.