

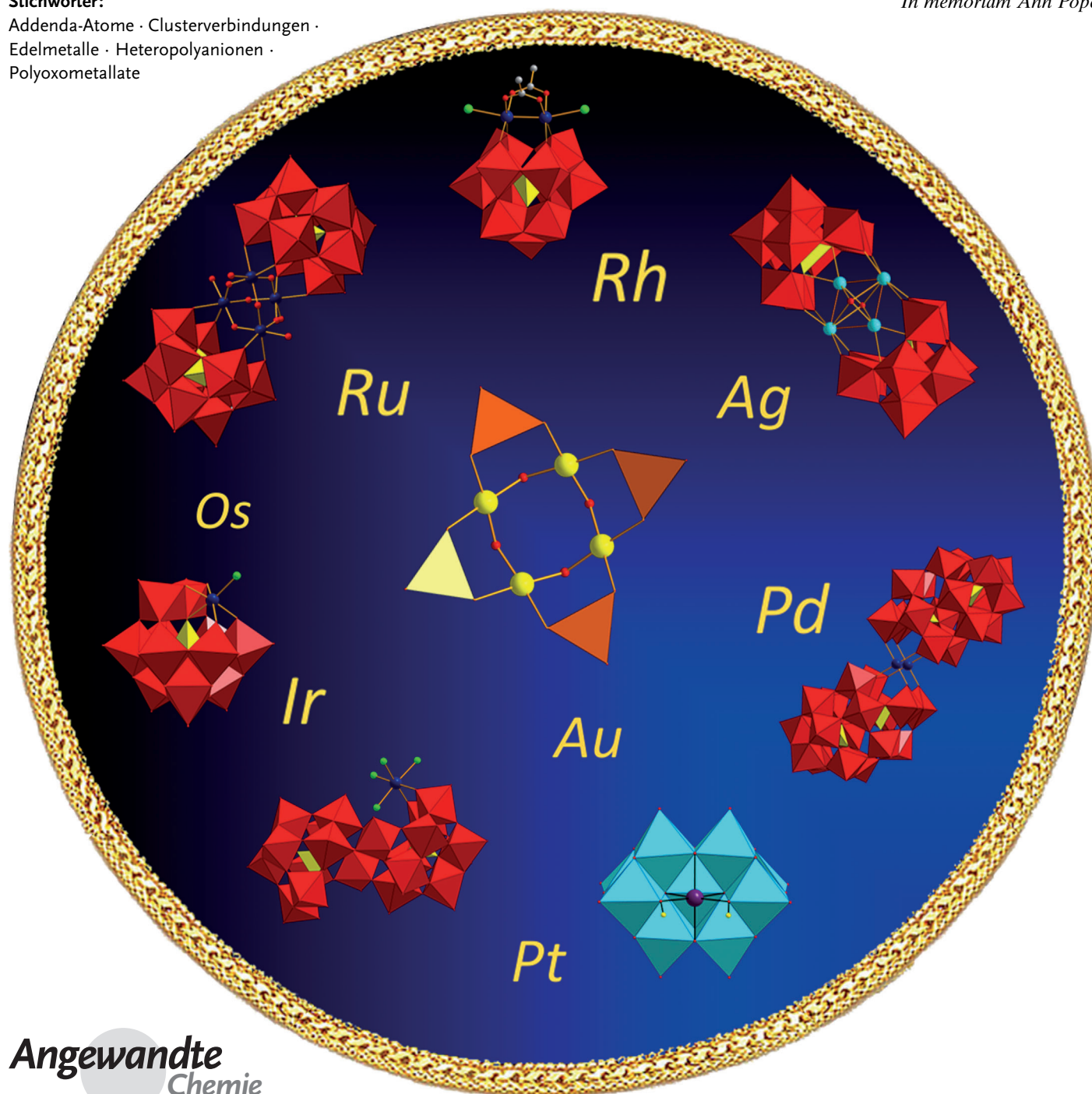
Edelmetalle in Polyoxometallaten

Natalya V. Izarova,* Michael T. Pope* und Ulrich Kortz*

Stichwörter:

Addenda-Atome · Clusterverbindungen ·
Edelmetalle · Heteropolyanionen ·
Polyoxometallate

In memoriam Ann Pope



Polyoxometallate, die Edelmetallionen wie Ruthenium, Osmium, Rhodium, Palladium, Platin, Silber und Gold enthalten, bilden eine strukturell reichhaltige Klasse von Verbindungen. Hierzu gehören sowohl klassische Heteropolyanionen (Vanadate, Molybdate, Wolframate), in denen die Edelmetalle als Heteroatome vorliegen, als auch die erst kürzlich entdeckte Klasse der Polyoxometallate mit Edelmetallen als „Addenda“-Atomen. Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt auf Komplexen, die in Lösung als diskrete Moleküle vorliegen und somit von Interesse für zukünftige Synthesen und Entwicklungen in der Reaktivität sind und potenzielle Anwendungen haben, z. B. in der Katalyse und den Nanowissenschaften.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9631
2. Polyoxovanadate, -molybdate und -wolframate	9632
3. Polyoxopalladate, -platinate und -aurate	9643
4. Schlussbemerkungen	9644

1. Einleitung

Polyoxometallate (POMs, hauptsächlich Molybdate und Wolframate) sind dafür bekannt, die meisten Elemente des Periodensystems – Metalle wie Nichtmetalle – als Heteroatome zu inkorporieren. Der Erwartung zufolge sollten die harten σ -Donor-Eigenschaften der in den POM-Matrices vorhandenen Sauerstoffatome, die die Heteroatome umgeben, den Einbau von oxophilen (harten) Metallkationen favorisieren. Jedoch hat sich herausgestellt, dass die unbesetzten d-Orbitale passender Symmetrie, die von den an das Heteroatom angrenzenden Metallatomen zur Verfügung gestellt werden, es der POM-Matrix ermöglichen, als ein π -Akzeptor-Ligand zu fungieren. Die Fähigkeit, als π -Akzeptor-Ligand zu fungieren, ist abhängig von der lokalen Symmetrie und dem Redoxpotentialen der Addenda-Atome (Mo, W).

Das Koordinationsverhalten der acht Elemente der zweiten und dritten Reihe aus den Gruppen 8–11 (Ruthenium bis Gold) liegt nahe der ungenügend definierten Grenze zwischen harten Säuren (Klasse **a**) und weichen Säuren (Klasse **b**), was zweifellos zur bekannten katalytischen Aktivität von POMs dieses Typs beiträgt. In der Vergangenheit wurde diesem POM-Typ relativ wenig Aufmerksamkeit geschenkt, doch mit fortschreitenden Studien, beflügelt durch mögliche Anwendungen in der Katalyse, offenbarte sich eine neue, unerwartete Strukturchemie.

Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über diskrete POM-Ionen, die die oben genannten acht Elemente enthalten. In Abschnitt 2 werden POMs behandelt, die die Edelmetalle als Heteroatome enthalten. POMs dieses Typs können als konventionelle Heteropolyanionen bezeichnet werden (Vanadate, Molybdate, Wolframate). Abschnitt 3 widmet sich der erst kürzlich entdeckten Klasse von POMs, die Edelmetalle (bis dato Pd, Pt und Au) als Addenda-Atome enthalten. Unser Hauptaugenmerk liegt auf Komplexen, die im Prinzip als diskrete (und damit potentiell reaktive) Spezies in Lösung vorliegen, obwohl diese Eigenschaft nicht in allen hierzu relevanten Veröffentlichungen demonstriert wurde. Wir haben beschlossen, folgende Teilaspekte der POM-Chemie in diesem Aufsatz nicht zu berücksichtigen: a) metallorganische Derivate der Polywolframate, -molybdate, und -vanadate,^[+] sowie b) zwei- und dreidimensional verknüpfte Polyoxo-

metallat-Anionen, da diese im Interessenbereich der Festkörperchemie und Nanochemie liegen.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen zeigt die Abbildung 1 die Zahl an Veröffentlichungen, die für diesen Aufsatz relevant waren. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Identifizierung und Charakterisierung dieser speziellen POMs nicht immer eindeutig war und auch eine große Herausforderung für die (frühen) Forscher darstellte. Seit kurzem gibt es Beweise für Fehlannahmen und Fehlinterpretationen in der Vergangenheit.

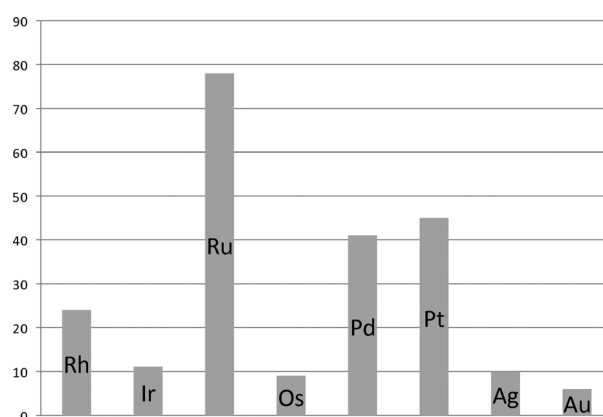


Abbildung 1. Zahl der Veröffentlichungen mit Bezug zu den in diesem Aufsatz behandelten Komplexen.

[*] Dr. N. V. Izarova,^[+] Prof. U. Kortz
Jacobs University, School of Engineering and Science
P.O. Box 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
n.izarova@jacobs-university.de

Prof. M. T. Pope
Department of Chemistry, Georgetown University
Box 571227, Washington, DC 20057 (USA)
E-Mail: popem@georgetown.edu

[†] Permanente Adresse: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,
Prospekt Lavrentyeva 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

[++]

Eine ausgezeichnete Einführung in diese Chemie: P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 77–111; siehe auch: A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009–6048; P. Putaj, F. Lefebvre, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1642–1685.

2. Polyoxovanadate, -molybdate und -wolframate

Anstatt die in der Literatur ständig steigende Zahl der Strukturen zu katalogisieren, beschränken wir unsere Diskussion auf vier Strukturtypen, die sich hinsichtlich der lokalen Umgebungen der Heteroatome unterscheiden lassen.

2.1. E-Strukturen

E-Strukturen enthalten eingebettete („Embedded“) Heteroatome. Beispiele sind die bekannten Keggin- und Anderson-Evans-Anionen,^[1] z. B. $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ und $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ (Abbildung 2). Das Heteroatom in dieser Struktur hat keine freien Koordinationsstellen, und die Reaktivität solcher Komplexe beschränkt sich auf Elektronen- und Pro-

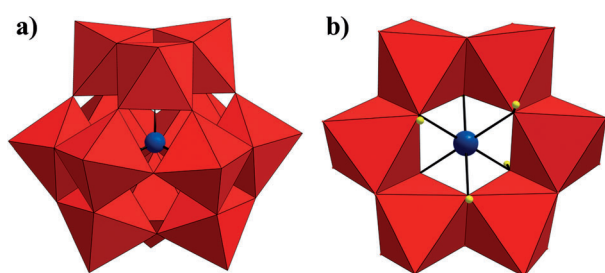
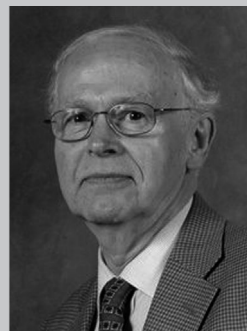


Abbildung 2. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung a) des Keggin-Polyoxoanions $[\text{MW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ und b) des Anderson-Evans-Polyoxoanions $[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$. $\{\text{WO}_6\}$ und $\{\text{MoO}_6\}$ rot, M blau, H gelb.



Natalya V. Izarova, geboren in Novosibirsk, Russland, studierte Chemie an der Novosibirsk State University und promovierte dort 2006 bei Prof. Maxim N. Sokolov und Prof. Vladimir P. Fedin am Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC), einschließlich eines Forschungsaufenthaltes an der Universität Karlsruhe bei Prof. Dieter Fenske. Nach einem Postdoktorat an der NIIC wechselte sie 2008 in die Forschungsgruppe von Prof. Ulrich Kortz an der Jacobs University in Bremen. Ihre Forschungsinteressen gelten der anorganischen Synthese, insbesondere

der Chemie der Polyoxometallate und mehrkernigen Metall-Aqua/Hydroxo-Komplexe, sowie der Kristallographie.



Michael Thor Pope, geboren in Exeter, England, studierte und promovierte an der Oxford University (D.Phil. bei R. J. P. Williams). Nach einem Postdoktorat an der Boston University (L. C. W. Baker) und einer dreijährigen Tätigkeit bei Laporte Industries Ltd. nahm er 1962 einen Lehrstuhl an der Georgetown University an, wo er bis zum Ende seiner akademischen Laufbahn blieb. Seine Forschungen galten allen Aspekten der Chemie, Strukturen und Anwendungen von Polyoxoanionen früher Übergangsmetalle.

tonenübertragungsprozesse. Bis heute wurden nur vier Edelmetalle in solchen Strukturen identifiziert.

2.1.1. Rhodium

Ammonium- und Kaliumsalze des Anderson-Evans-Anions $[\text{Rh}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ (Abbildung 2b) wurden vor fast einem Jahrhundert als „ $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ “ erstmals beschrieben und als Analoga der früher entdeckten Al^{III} -, Fe^{III} -, Cr^{III} - und Co^{III} -Derivate erkannt.^[2] Dies konnte nachfolgend durch die Kristallstrukturanalyse der Ammonium- und Galliumsalze bewiesen werden.^[3,4]

Etlliche andere Heteropolymolybdorhodate und -wolframatrhodate mit den empirischen Formeln „ $[\text{RhM}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ “ (entspricht der wasserfreien Version des Anderson-Anions), „ $[\text{RhM}_{10}\text{O}_{35}]^{7-}$ “ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und „ $[\text{RhMo}_8\text{O}_{28}]^{5-}$ “, über die berichtet wurde, basieren auf unvollständigen und unzuverlässigen experimentellen Beweisen. Ähnliche Zweifel sind bei den Keggin-artigen Spezies „ $[\text{RhM}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ “ und „ $[(\text{RhO}_4)\text{W}_{11}\text{O}_{35}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ “ angebracht.^[5-7]

2.1.2. Palladium

Die kürzlich beschriebene Kristallstruktur des $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{3.75}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_{3.5}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ zeigt ein „Dimer“ der Anderson-Struktur, das durch eine $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{-O} \cdots \text{H} \cdots \text{O-Pd}^{\text{IV}}$ -Wasserstoffbrücke verknüpft ist. Die Oxidationsstufe des Palladiums wurde durch Bindungswertsummenanalyse bestimmt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) belegte die Anwesenheit von Pd^{II} als auch Pd^{IV} , wobei sich die Intensität des Pd^{IV} -Signals während der Bestrahlung verminderte.^[8] Die diamagnetischen Kristalle wurden nach 1–3 Monaten mit einer Ausbeute von 24–40 % aus einer wässrigen Lösung von Natriummolybdat und $\text{K}_2[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ isoliert. In Abwesenheit jeglicher Oxidationsmittelzusätze wurde eine Oxidation an der Luft vermutet, die aber eher unwahrscheinlich ist und eine unabhängige Bestätigung der Substanz wünschenswert macht.

In dem in Abbildung 3a gezeigten Vanadopalladat(II)-Anion $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{V}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, das in Acetonitril hergestellt wurde, weist der Pd^{II} -stabilisierte Hexametavanadat-Ring eine Boot-Form auf. Die starre Struktur in Lösung (keine Beweise für



Ulrich Kortz, geboren in Wetzlar, studierte Chemie und Chemieingenieurwesen in Gießen und Darmstadt (1982–1989) und promovierte bei Michael T. Pope an der Georgetown University in Washington D.C. (1995). Nach Forschungsaufenthalten bei Dante Gatteschi in Florenz sowie André Tézé und Gilbert Hervé in Versailles begann er 1997 seine unabhängige akademische Laufbahn an der American University in Beirut. 2002 wurde er Associate Professor an der neu gegründeten International University Bremen (jetzt Jacobs University), 2007 erfolgte die Berufung zum Full Professor. Seine Forschungen gelten der anorganischen und metallorganischen Synthese, der anorganischen Strukturchemie, Polyoxometallaten, der Katalyse, magnetischen Materialien und der Elektrochemie.

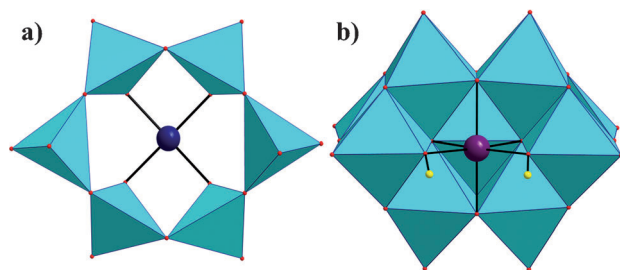


Abbildung 3. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von a) $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{V}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ und b) $[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]^{5-}$. $\{\text{VO}_4\}$ und $\{\text{VO}_6\}$ türkis, Pd blau, Pt violett, O rot, H gelb.

eine Boot-Stuhl-Umwandlung) wurde durch temperaturabhängige ^{51}V - und ^{17}O -NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie bestätigt.^[9]

Die Reaktion des kubischen Heterometallclusters $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}^0(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}]^{3+}$ mit dem dreifach vakanten $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ -Ion in wässrigem Medium resultierte in der vierteiligen Anordnung $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}^0(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{20-}$, die die doppelkubische Einheit $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}-\text{PdS}_4\text{Mo}_3\}^{8+}$ enthält (Abbildung 4).^[10] Jedes Pd ist mit der

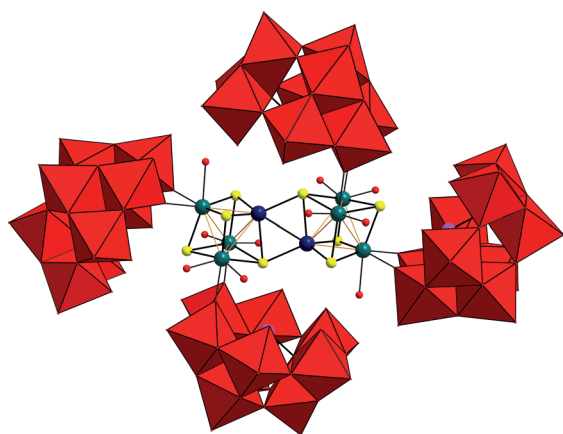


Abbildung 4. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{20-}$. $\{\text{WO}_6\}$ rot, Pd blau, Mo grün, As rosa, S gelb, O rot.

gegenüberliegenden $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ -Einheit über Pd-Pd-Bindungen (2.77 Å) und eine Pd-S-Bindung verknüpft. Die Struktur dieses Polyanions kann auch als ein supramolekularer Käfig $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{33})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-}$ beschrieben werden, in dessen Inneren sich ein $\{\text{Pd}-\text{Pd}\}$ -Kern befindet. ^{183}W -NMR- und UV/Vis-Studien zeigten, dass die molekulare Struktur des $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{20-}$ -Ions in Lösung erhalten bleibt. Durch Zugabe von exogenen Liganden L (z. B. I^- oder Pyridin) dissoziiert das Ion in seine Monomere mit Pd-L-Koordination.^[10]

2.1.3. Platin

In einer Serie von zwanzig Veröffentlichungen zwischen den Jahren 1983 und 2010 berichteten Lee und Mitarbeiter über die Kristallstrukturen verschiedener Salze der Hexa-

molybdo- und Hexawolframatoptatinat(IV)-Anionen mit unterschiedlichen Protonierungs- und Hydratisierungsgraden und Wasserstoffbrückennetzwerken.^[12,13] Die Verbindungen wurden durch die Reaktion von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]^{2-}$ mit Molybdat oder Wolframat unter variierenden Bedingungen (Säure, Gegenionen) synthetisiert. Bis auf zwei Fälle hatte das Polyanion die erwartete planare Anderson-Struktur. Die beiden Ausnahmen, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[12a,c,f] und $\text{K}_4[\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12e] isoliert bei einem pH von ca. 5.4, wiesen die „gefaltete“ (C_{2v}) Heptamolybdatstruktur auf, die zuerst von Lindqvist beschrieben wurde.^[14] Es gibt aber keinen Beweis dafür, dass für das Molybdoplatinat(IV) in Lösung die Lindqvist-Struktur unter jeglichen pH-Bedingungen erhalten bleibt.^[12e] In einigen Kristallstrukturen des Polyanions mit D_{3d} -Symmetrie bildet es über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimere der Formel $[(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_2\text{H}_n]^{(16-n)-}$.^[12b,f,j,l,13d,g] Erst kürzlich gelang es Day, Klemperer et al., die trimeren und tetrameren Homologen von $[(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_3\text{H}_n]^{(24-n)-}$ und $[(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_4\text{H}_{23}]^{9-}$ zu kristallisieren.^[15] Die Thermolyse des auf MgO, SiO_2 oder Al_2O_3 immobilisierten Hexamolybdoplatinats(IV) lieferte Katalysatoren für die Alkan-Dehydrierung, die Ethen-Hydrierung und die Ethan-Hydrogenolyse.^[16]

Mit der gleichen Platin(IV)-Quelle, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, erhielten Lee, Kortz et al. das abgeleitete Decavanadatsalz $\text{Na}_5[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 3b). Die zwei Protonen sind auf den Sauerstoffatomen lokalisiert, die Pt und V verbrücken und zu einer Wasserstoffbrücke zwischen den Anionen beitragen, die ein dimeres Assoziat im Feststoff erzeugt.^[17a] Ähnliche Dimere wurden bereits beim Decavanadat beobachtet.^[18] Lösungen des Vanadoplatinat(IV)-Anions zeigten das erwartete ^{51}V -NMR-Spektrum mit vier Linien. Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum wurde ein gut aufgelöstes Signal bei 3832 ppm beobachtet, das sich vom Signal für $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ (bei 3294 ppm) unterscheidet.^[17a] Die chemischen Verschiebungen für $[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]^{5-}$ in den ^{51}V - und ^{195}Pt -NMR-Spektren konnten in DFT-Rechnungen korrekt modelliert werden.^[19] Über die Kristallstruktur des Guanidinsalzes $(\text{CH}_6\text{N}_3)_5[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]$ wurde erst kürzlich berichtet.^[17b]

2.1.4. Silber

Einige Beispiele von Silber-zentrierten E-Strukturen sollten ebenfalls als Kryptate diskutiert werden, da sie durch Einschluss von Ag^+ in vorgefertigte POM-Verbindungen hergestellt wurden. So zeigten Sokolov, Cadot et al., dass die Zugabe von Ag^+ zu einer wässrigen Lösung des supramolekularen Assoziats $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{33})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-}$ das Anion $[(\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{33})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{16-}$ generiert, in dem die zwei Ag^+ -Ionen jeweils an die Sauerstoffatome der $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheiten und die S-Atome der zwei $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ -Cluster koordinieren, die im supramolekularen Ausgangsassoziat in unterschiedlichen monomeren Einheiten vorliegen.^[11] Der Einbau erfolgt in zwei aufeinander folgenden Schritten, wie durch potentiometrische Titration nachgewiesen wurde. ^{183}W -NMR-Spektroskopie bestätigte zudem ein schnelles Hopping der zwei eingeschlossenen Ag^+ -Ionen zwischen zwei äquivalenten Positionen.

Für das zuerst von Mizuno et al.^[20] beschriebene Polyanion $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{8-}$ wurde gezeigt, dass es als Kryptand größenselektiv Ag^+ -Ionen sowie auch andere Metallionen einschließen kann.^[21] Die Struktur des Ag-haltigen Anions im Tetraethylammoniumsalz zeigt eine kristallographische Verzerrung des Ag^+ -Ions im Zentrum (Abbildung 5 a).

Xue et al. berichteten über ein käfigartiges Polyoxyomolybdat $[\text{AgAs}_2\text{Mo}_{15}\text{O}_{54}]^{11-}$, das aus $[\text{AsMo}_6\text{O}_{27}]^{15-}$ - und $[\text{AsMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$ -Untereinheiten besteht, die über drei MoO_4 -Tetraeder und ein zentrales Ag^+ verknüpft sind. Das Ag^+ -Ion besetzt eine trigonal-pyramidale Koordinationsstelle, die durch zwei freie Elektronenpaare der beiden As^{III} -Atome (Bindungswinkel As–Ag–As 180°) und drei μ_3 -Oxo-Gruppen des MoO_4 -Tetraeders erzeugt wird (Abbildung 5 b). ESI-MS- und UV/Vis-Studien belegen eine langsame Zersetzung des $[\text{AgAs}_2\text{Mo}_{15}\text{O}_{54}]^{11-}$ in wässriger Lösung über eine $\{\text{AgAs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{18}\}^{11-}$ -Spezies.^[22]

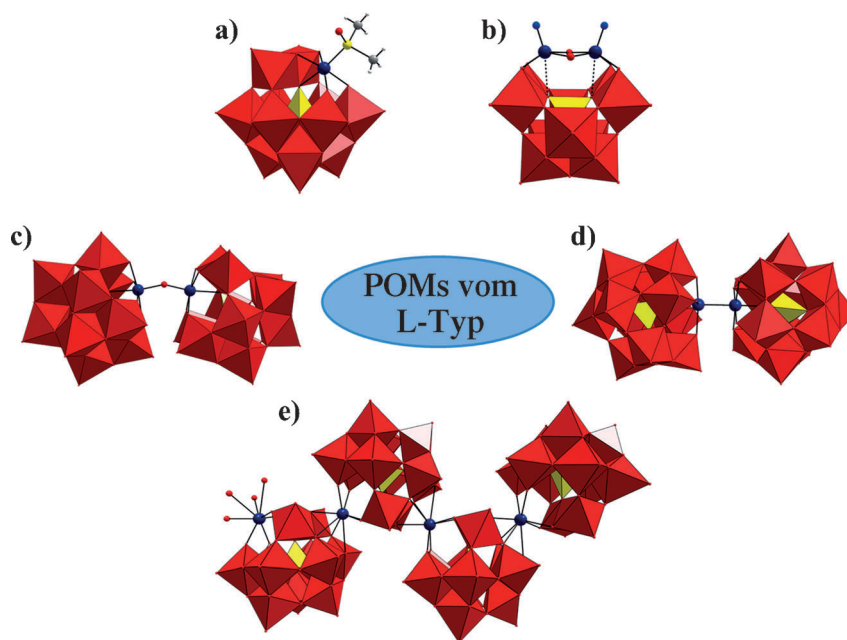


Abbildung 6. Beispiele für Polyanionen mit L-Struktur, abgeleitet von Keggin-artigen monolacunaren $\alpha\text{-}[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ - und dilacunaren $\gamma\text{-}[\text{XW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ -Einheiten: a) $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{dmsO})]^{5-}$, b) $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{38}(\text{RuN})_2]^{6-}$, c) $\{[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III/IV}}]_2\text{O}\}^{11-}$, d) $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{I}})_2]^{10-}$, e) $\{[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ag}]^{6-}\}_n$.

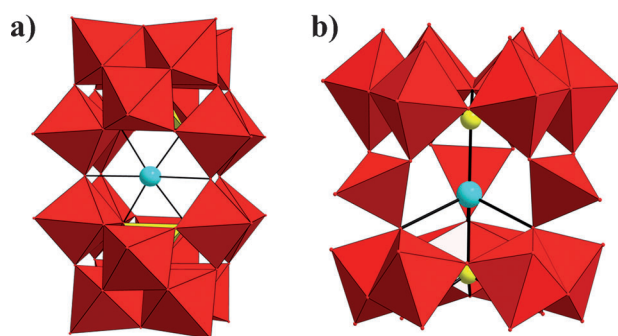


Abbildung 5. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von a) $[\text{Ag}\{(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4\}]^{7-}$ und b) $[\text{AgAs}_2\text{Mo}_{15}\text{O}_{54}]^{11-}$. $\{\text{WO}_6\}$, $\{\text{MoO}_6\}$, $\{\text{MoO}_4\}$ rot, Ag türkis, As gelb.

2.2. L-Strukturen

Von lakunaren Anionen abgeleitete („Lacunary anion-derived“) POMs weisen Strukturen auf, in denen die sekundären (Addenda-ähnlichen) Heteroatome einen einzigen externen Liganden tragen. Beispiele sind $\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{OH}_2)]^{5-}$ und $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{38}(\text{RuN})_2]^{6-}$ (Abbildung 6). Diese Spezies werden durch die Reaktion von diskreten lakunaren Anionen (denen eines oder mehrere Addenda-Atome, gewöhnlich Mo oder W, der E-Struktur „fehlen“) mit einem geeigneten Komplex des Heteroatoms hergestellt. Komplexe mit L-Struktur wurden aber auch aus anderen Reaktionsgemischen isoliert, d.h. ohne dass die vorangegangene Bildung eines lakunaren Anions vermutet wurde. Die Mehrzahl der L-Komplexe enthält sechsfach koordinierte Hetero-

atome, wobei jedes ein potenziell austauschbarer Ligand bleibt.^[*]

Die meisten Berichte über Edelmetalle in POMs betreffen Anionen mit L-Struktur. Allerdings fehlt in vielen Fällen die eindeutige Charakterisierung der eingeforderten Spezies, insbesondere in Hinsicht auf die Zuordnung der terminalen Liganden und die Abtrennung der isostrukturellen Nebenprodukte aus dem Gemisch.

2.2.1. Ruthenium

Frühe Erfolge beim Einbau von Ruthenium in POMs basierten auf der Reaktion von $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ mit hydratisiertem Ruthenium(III)-chlorid, „ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “. Diese Reaktion ergab eine Substanz, die katalytische Aktivität in der Oxidation von Alkanen in flüssiger Phase zeigte und als $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ formuliert wurde.^[23] Später deuteten cyclovoltammetrische Studien darauf hin, dass es sich um ein Gemisch von undefinierten Produkten handeln könnte,^[24,25] da das kommerziell erhältliche hydratisierte RuCl_3 ein Gemisch aus Chloro- und Oxo-Spezies des Rutheniums in unterschiedlichen Oxidationsstufen (II bis IV) ist. Nachfolgende Berichte aus anderen Laboratorien beschreiben den Gebrauch von „ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “ (manchmal „aktiviert“ durch die Behandlung mit HCl), um die L-Strukturen des Keggin- und Wells-Dawson-POM-Typs herzustellen. Jedoch ist eine unabhängige Verifizierung der Oxidationsstufen des Ru und seiner terminalen Liganden

[*] Anzumerken ist, dass in Komplexen mit L-Struktur, die große sekundäre Heteroatome (Lanthanoide und Actinoide) enthalten, die Zahl der freien Koordinationsstellen bis auf vier ansteigt. Solche Spezies sind für diesen Aufsatz nicht relevant.

nicht immer evident, wenngleich die hergestellten Produkte eine katalytische Aktivität aufweisen.^[26–28] Die Umsetzung von substitutionslabileren Ru^{II}-Spezies wie [Ru(H₂O)₆]²⁺^[24] oder [Ru(dmsO)₄Cl₂]^[29] (dmsO = Dimethylsulfoxid) – oder auch [Ru^{III}(acac)₃] (acac = Acetylacetonat) unter hydrothermischen Bedingungen^[30] – mit geeigneten lakunaren Anionen führte zu gut charakterisierten und reinen Produkten mit terminalen Aqua- oder Sulfoxid-Liganden. Bonchio et al. schlugen Mikrowellenbestrahlung als eine effektive Aktivierungsmethode für die Reaktion einer POM-Vorstufe mit [Ru(dmsO)₄Cl₂] vor.^[31a] Izzet et al. ergänzten die Methode später bei der Umsetzung von [Ru(dmf)₆]³⁺ (dmf = Dimethylformamid) mit entweder [PW₁₁O₃₉]^{7–} oder [P₂W₁₉O₆₉(H₂O)]^{14–} zur Herstellung des Ru^{III}-Aquakomplexes.^[31b] Der Sulfoxid-Ligand in [XW₁₁O₃₉Ru(dmsO)]^{4–} bindet über das Schwefelatom an Ruthenium, wie durch ³¹P-NMR-^[24] und EPR-Spektroskopie^[32] (X = P) sowie Einkristall-Röntgenbeugung (X = Si, siehe Abbildung 6a)^[33] und DFT-Rechnungen^[34] nachgewiesen wurde. Eine detaillierte elektrochemische Untersuchung^[24] von [PW₁₁O₃₉Ru^{III}(H₂O)]^{4–} – sowie nachfolgend auch des Si-zentrierten Analogons^[30b] – belegte, dass die Oxidationsstufen II, III, IV, und V des Rutheniums (IV und V mit terminalem Hydroxo- bzw. Oxo-Liganden) reversibel zugänglich sind. Die elektronischen Eigenschaften von [PW₁₁O₃₉Ru^{III}(H₂O)]^{4–} und oxidierter Derivate davon wurden mit theoretischen Methoden untersucht.^[35] Mit Liganden wie Sulfoxid, Pyridin und η²-Alkenen, hergestellt durch direkte Substitution am Aqua-Ruthenium-Derivat, konnte für das P-zentrierte Polyanion nur das Ru^{III/III}-Redoxpaar beobachtet werden, wohingegen die Ru^{II/III}- und Ru^{III/IV}-Redoxpaare für [SiW₁₁O₃₉Ru(L)]^{5–} beobachtet wurden (L steht für Pyridin oder eines seiner Derivate).^[24,31a,33,36] Etliche Argumente, die auf vergleichenden Messungen (chemische Verschiebungen im ¹⁸³W-NMR-Spektrum, Redoxpotentiale, Elektronenspektren usw.) basieren, sprechen dafür, dass in solchen L-Strukturen der POM-„Ligand“ mittels seiner Reduzierbarkeit sowohl als eine π-Säure wie auch als ein „harter“ σ-Donor fungiert.^[24] Das Polyanion [PW₁₁O₃₉Ru^{II}(dmsO)]^{5–} zeigt eine bemerkenswerte katalytische Aktivität bei der Oxidation von Cycloocten und Adamantan durch NaIO₄ und KHSO₅.^[31a] Unter Mikrowellenbestrahlung katalysiert Li₅[PW₁₁O₃₉Ru^{II}(dmsO)] den selektiven Oxo-Transfer von O₂ zu dmsO in Wasser unter quantitativer Bildung des Sulfons.^[37a] Ein Komplex mit einer nicht-planaren Mo^V-Porphyrin-Einheit, [(Mo(dpp)(O))₂(H₂SiW₁₁O₃₉Ru(dmsO))]^{3–} (dpp^{2–} = Dodecaphenylporphyrin), wirkt als ein effizienter Katalysator für die Oxidation von Benzylalkoholen mit C₆H₅I in CDCl₃ bei Raumtemperatur.^[37b] Kürzlich wurde gezeigt, dass [PW₁₁O₃₉Ru^{II}(dmsO)]^{5–}^[38] und [XW₁₁O₃₉Ru^{III}(H₂O)]^{5–} (X = Si, Ge)^[39] die Wasserspaltung mit Ce^{IV} als Oxidationsmittel katalysieren. Für die letztgenannten Polyanionen zeigten Analysen des Reaktionsmechanismus, dass die Verbindung eine Zwei-Elektronen-Oxidation am Rutheniumzentrum erfährt und so in einen Ru^V=O-Komplex überführt wird. Die elektrophile terminale Oxo-Gruppe wird durch das Lösungsmittel Wasser attackiert und geht eine O-O-Kupplung ein.^[39]

Erhöht man die Konzentration bei der hydrothermischen Reaktion von [SiW₁₁O₃₉]^{8–} mit [Ru^{III}(acac)₃] oder erhitzt man die basischen wässrigen Lösungen von [SiW₁₁O₃₉Ru^{II}(H₂O)]^{6–}, wird das Oxo-verbrückte Produkt [(SiW₁₁O₃₉Ru^{III/IV})₂O]^{11–} erhalten.^[30b] Das Polyanion [(SiW₁₁O₃₉Ru^{III/IV})₂O]^{11–} kann reversibel zum Ru^{IV}-O-Ru^{IV}-Paar oxidiert und zu den Ru^{III}-O-Ru^{III}- und Ru^{III}-O-Ru^{II}-Paaren reduziert werden.^[30b,40] Der Ru^{IV}-O-Ru^{IV}-Komplex wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung in Form des Rb-Hydratsalzes Rb₁₀[(SiW₁₁O₃₉Ru^{IV})₂O]·9.5 H₂O charakterisiert (Abbildung 6c). Das ¹⁸³W-NMR-Spektrum (sechs Linien) deutet auf eine schnelle Rotation um die nicht-lineare Ru-O-Ru-Achse in Lösung hin.^[40]

Längere hydrothermische Reaktion (5 Tage) von [SiW₁₁O₃₉]^{8–} mit [Ru^{III}(acac)₃] ergab [SiW₁₁O₃₉Ru^{II}CO]^{6–}, das in Form des Caesiumsalzes mittels ¹⁸³W- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elektrochemie charakterisiert wurde. Die elektrochemischen Messungen zeigten auf, dass das Ru^{II}(CO)-POM reversibel zum – unerwartet stabilen – Ru^{III}(CO)-Derivat oxidiert werden kann.^[41] Die Photoreduktion von CO₂ zu CO in einer Toluol-Lösung von Et₃N und dem Tetrahexylammoniumsalz von [SiW₁₁O₃₉Ru(H₂O)]^{6–}, das vorher unter Argonfluss dehydratisiert wurde, wurde anhand von EPR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen mit der Bildung eines schwach gebundenen [SiW₁₁O₃₉Ru(CO₂)]^{6–}-Komplexes erklärt.^[42] Ebenfalls basierend auf DFT-Rechnungen wurde [PW₁₁O₃₉Ru^{II}(H₂O)]^{5–} als potenzielles Reagens für die Aktivierung von N₂O durch Bildung von [PW₁₁O₃₉Ru^{II}(N₂O)]^{5–} mit einer starken Ru-NNO-Bindung vorgeschlagen.^[43] Es wurde gezeigt, dass Nitridoderivate wie [PW₁₁O₃₉Ru^{VI}N]^{4–}, hergestellt in nichtwässriger Lösung, einen N-Atom-Transfer durchlaufen, z. B. von Triphenylphosphan zu [Ph₃PNPPh₃]⁺.^[44] Die Reaktivität verschiedener beobachteter und hypothetischer [XW₁₁O₃₉M^{VI}N]^{n–}-Spezies (M = Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os) wurde ebenfalls in vergleichenden DFT-Studien untersucht.^[45]

Andere POMs mit L-Struktur wurden vom divakanten lakunaren Anion γ-[SiW₁₀O₃₆]^{8–} und seinem Ge-Analogon abgeleitet (Abbildung 6b). Im Fall des Rutheniums wurden die beiden Einheiten {(H₂O)Ru^{III}(μ₂-OH)₂Ru^{III}(H₂O)}⁴⁺^[46] und {NRu^{VI}(μ₂-O)₂Ru^{VI}N}²⁺^[47] beschrieben. Zwar konnte bislang nur die Nitrido-Struktur kristallographisch bestätigt werden, DFT-Rechnungen sprechen aber dafür, dass das Aqua-Derivat eine analoge Struktur aufweist.^[48] In weiteren theoretischen Studien wurden die elektronischen Strukturen und Reaktivitäten der hypothetischen Al^{III}-, P^V- und S^{VI}-zentrierten Anionen sowie der entsprechenden Molybdate untersucht.^[49] Die chemische Reduktion des Nitridokomplexes γ-[SiW₁₀O₃₆(RuN)₂]^{6–} mit vier Äquivalenten [PW^VW^{VI}₁₁O₄₀]^{4–} setzte nahezu quantitativ NH₃ frei und bildete das erwartete γ-[SiW₁₀O₃₆(Ru^{IV}O)₂]^{8–}.^[47]

2.2.2. Osmium

Osmiumkomplexe mit L-Struktur beschränken sich bislang auf Osmium(VI)-Nitridospezies. Ein sehr früher Bericht über [PW₁₁O₃₉OsN]^{4–}^[50] wurde durch eine detaillierte Studie von Maatta, Proust et al.^[51] bestätigt, die das Anion – zu-

sammen mit den beiden α_1 - und α_2 -Isomeren von $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{OsN}]^{7-}$ – durch Multikern-NMR-Spektroskopie und weitere spektroskopische Methoden charakterisierten. Ganz generell haben POM-Nitridospezies das Interesse der Theoretiker geweckt. In einer DFT-Studie wurde die hypothetische Os^{VIII} -Spezies $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{OsN}]^{2-}$ mit den entsprechenden Re^{VII} -, Re^{VI} - und Re^{V} -Komplexen verglichen.^[52] Eine neuerliche DFT-Analyse des $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}^{\text{VI}}\text{N}]^{4-}$ -Ions ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Mo}, \text{W}$) erbrachte, dass hexavalente Mn- und Fe-Analoga durch lakunare Polywolframate stabilisiert werden könnten.^[45b] Ein weiterer Bericht diskutiert die Möglichkeit, die Stickstofftransfer-Reaktivität durch Variieren des Metalls M ($\text{Ru}, \text{Os}, \text{Re}$) oder des Atoms im Tetraeder ($\text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) zu verändern.^[45c]

2.2.3. Rhodium

1979 wurde erstmals über die Reaktion von Rhodium(III) mit lakunaren Heteropolywolframaten berichtet.^[53] Die Produkte wurden als „ $[\text{Rh}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ “ und „ $[\text{Rh}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ “ formuliert, was allerdings voraussetzen würde, dass Rh^{III} achtfach koordiniert ist, was sehr unwahrscheinlich ist. Die Ergebnisse konnten in einer späteren Studie von Zonnevillje und Tourné, in der Salze von Komplexen wie $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ mit sechs unterschiedlichen lakunaren Polywolframaten beschrieben wurden, nicht reproduziert werden.^[54] Die Studien stützten sich auf Elementaranalysen, Elektronenspektroskopie und Titrationsverfahren, aber die ^{183}W -NMR-Spektroskopie wurde leider nicht verwendet. Es wurde gefolgert, dass der Aqua-Ligand am Rhodium deprotoniert werden kann, um die Hydroxo- und Oxo-Derivate zu bilden, die isoliert und analysiert wurden. Die Bestätigung dieses Verhaltens wäre von beträchtlichem Interesse, vor allem auch mit Blick auf Berichte von Hill et al. über terminale Oxo-Komplexe von isoelektrischem, tetravalentem Palladium und Platin (siehe Abschnitt 2.3.6). In den Fällen, in denen Rhodium als RhCl_3 oder $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ anstelle von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ eingebracht wurde, bleiben jedenfalls Zweifel an der Identität des terminalen Liganden. Trotz dieser Zweifel erwies sich das Zonnevillje-Anion „ $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ “ als katalytisch aktiv in der Oxidation von Alkanen durch *tert*-Butylhydroperoxid, wenn es in eine Lösung von *n*-Hexylammoniumbromid in Benzol überführt wurde.^[26c] Die Absorption von Kohlenmonoxid durch ein als „ $\text{K}_3[\text{SiW}_{11}\text{RhO}_{39}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ “ beschriebenes Material (enthält wahrscheinlich das Aqua-Derivat, wurde aber nicht weiter charakterisiert) wurde durch Infrarot-Spektroskopie bei diffuser Reflexion bei Temperaturen bis 900 K verfolgt.^[55]

Synthesen mit hohen Ausbeuten von $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{III}}\text{X}]^{5-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gelangen durch hydrothermische Reaktion lakunarer Polywolframate mit RhCl_3 in Gegenwart überschüssiger Halogenidionen.^[56] Salze dieser Komplexe wurden durch Elementaranalyse sowie ^{31}P - und ^{183}W -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die elektrolytische Reduktion des Chloro-Derivats bei kontrolliertem Potential führte zum dimeren Anion $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{II}})_2]^{10-}$, dessen Identität durch analytische Ultrazentrifugation und Röntgenstrukturanalyse des Kaliumsalzes (Abbildung 6d) bestätigt wurde. Lösungen des Dimers bieten eine bequeme Route zu anderen

$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{III}}\text{X}]^{n-}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{I}, \text{CN}, \text{H}_2\text{O}, \text{Acetat}, \text{Pyridin}, \text{dmsO}$), die sich anhand ihrer chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum unterscheiden lassen. Obwohl nicht so aktiv wie die analogen Rh^{II} -Porphyrin-Dimere, reagierte eine Lösung von $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{II}})_2]^{10-}$ und Benzylbromid in Aceton bei längerer Photolyse (5 h) bei Raumtemperatur zu $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{III}}\text{Br}]^{5-}$ und Dibenzyl.^[56] Es wurden keine Benzylrhodium-Spezies unter den Produkten der Photolyse gefunden, allerdings wurde die Bildung einer Rhodium-Kohlenstoff-Bindung bei der hydrothermischen Reaktion der wässrigen Lösungen von lakunaren Heterowolframaten mit RhCl_3 in 0.5 M Acetatspuffer beobachtet. Die Produkte $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{COOH}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}$) wurden in hohen Ausbeuten erhalten (> 90 %) und durch Multikern-NMR-Spektroskopie und Strukturanalyse des Si-zentrierten Anions vollständig charakterisiert.^[57a] Die Amide von $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5]^{5-}$ wurden als Cäsiumsalze mit 60 % Ausbeute isoliert.^[57a] Eine weitere attraktive Methode zur Synthese von Derivaten mit Rh-C-Bindung ist das Erhitzen von $[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{RhCl}]^{5-}$ mit diversen organischen Substraten (z. B. Phenylacetat, Malonat, Me_3SnCl) in Acetonitril (basierend auf ESI-MS-Studien).^[57b]

2.2.4. Iridium

Liu et al. berichteten über die Synthese der Tetra-*n*-butylammonium-Salze der Anionen $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$),^[58] $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ^[59] und α_2 - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ ^[28a] durch Reaktion von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ mit dem geeigneten lakunaren Polyoxoanion. Es sind keine überzeugenden Kristallstrukturen erhältlich, und die gezeigten ^{31}P - und ^{183}W -NMR-Spektren dieser paramagnetischen Spezies sind unklar oder von einer Qualität, die für eine verlässliche strukturelle Charakterisierung nicht ausreichend ist. Trotz der Unsicherheiten bezüglich der Strukturen haben Folgestudien gezeigt, dass diese Iridiumspezies elektrokatalytische Aktivität in der Nitrit-Reduktion^[60] und katalytische Aktivität in der Epoxidierung von Allylalkoholen durch H_2O_2 in einem Zweiphasensystem^[28b] aufweisen. Kürzlich konnten Sokolov et al. zeigen, dass $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ in nahezu quantitativer Ausbeute aus dem lakunaren Anion und $\text{K}_2[\text{IrF}_6]$ unter hydrothermischen Bedingungen hergestellt werden kann.^[61] Das Produkt wurde durch Kristallstrukturanalyse, ^{31}P - und ^{183}W -NMR-Spektroskopie, ESI-MS und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

2.2.5. Palladium

Die Interaktion zwischen monolakunaren Keggin- und Dawson-artigen Polyoxowolframaten α - $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}$ und P^{V}) und α_2 - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ mit $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ oder PdCl_2 wurde von unterschiedlichen Arbeitsgruppen unter wässrigen und nicht-wässrigen Bedingungen untersucht und mit einer Vielzahl spektroskopischer Techniken (IR-, UV/Vis-, ^{17}O -, ^{31}P -, ^{183}W -NMR-Spektroskopie) sowie Mikroanalysen untersucht.^[28, 58, 59, 62–70] Leider wurde keines der erhaltenen Produkte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, sodass das Auftreten von L-Strukturen in diesen Verbindungen nicht überzeugend bestätigt werden kann. Die

meisten Studien wurden mit den P-zentrierten lakunaren Spezies durchgeführt, und die Produkte wurden oftmals als $[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) und $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$ formuliert, was aber unübliche paramagnetische oktaedrische oder quadratisch-pyramidale Pd^{II} -Zentren zur Folge hätte. Jüngste Studien schlagen eine andere Erklärung für die Resultate vor, nämlich das Auftreten von S-Strukturen, wie sie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben werden. Berichte über die Aktivität der unvollständig charakterisierten Produkte in homogener oder biphasischer Lösung oder auf Al_2O_3 -Träger umfassen die katalytische Oxidation von Allylalkohol,^[28b] die Hydrierung von Arenen,^[67] die Benzol-Oxidation,^[63,69] die Reduktion von Stickoxiden durch Methan^[64] und die elektrokatalytische Reduktion von Nitrit und H_2O_2 .^[65,66] Metall-Nanopartikel, die durch die Reduktion von „ $\text{K}_5[\text{PPdW}_{11}\text{O}_{39}]$ “ mit H_2 hergestellt wurden, erwiesen sich als effiziente Katalysatoren für C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen von Brom- und Chlorarenen nach Suzuki, Heck und Stille.^[70]

2.2.6. Platin

Pt-haltige POMs wurden bis jetzt relativ wenig erforscht, insbesondere im Vergleich zu den Pd-POMs. Die Reaktion von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ mit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ in wässriger Lösung wurde mit UV/Vis-, IR- und NMR-Spektroskopie (^{31}P , ^{195}Pt) untersucht.^[63] Bei pH 4 zeigte die erhaltene Lösung zwei ^{31}P -NMR-Signale bei -10.9 und -13.2 ppm, von denen das erste 80 % der integrierten spektralen Intensität ausmacht und dem nichtumgesetzten lakunaren Anion zugeordnet werden kann. Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 3347 ppm, im Vergleich zu 2909 ppm für $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Die Autoren folgerten daraus, dass das Produkt $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Pt}]^{5-}$ sein muss, jedoch fehlte dafür jeglicher analytischer Beweis.^[63]

Die Reaktion von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit dem lakunaren Anion $\alpha_2-[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ führte laut Bericht zu $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH}_2)]^{6-}$, das als Tetra-*n*-butylammoniumsalz isoliert wurde.^[71] NMR-Spektroskopie des Produkts ergab nur ein ^{31}P - und sieben ^{183}W -Signale anstatt der zwei bzw. neun zu erwartenden Linien. Das Fehlen der übrigen Linien wurde Relaxationseffekten zugeschrieben, verursacht durch das „paramagnetische“ Pt^{IV} -Zentrum, was aber eher unwahrscheinlich erscheint.^[71] Über die Struktur des Guanidiniumsalzes von $[\text{SiW}_{10}\text{Pt}^{\text{IV}}_2\text{O}_{40}]^{8-}$ wurde berichtet,^[72] aber die Existenz dieser Verbindung wurde angezweifelt.^[73,74]

2.2.7. Silber

Die Verwendung von Silber in der POM-Chemie beschränkte sich bisher auf monovalentes Silber(I), das einen wesentlich größeren Ionenradius aufweist als andere (polyvalenten) Edelmetallkationen. Die Größe des Ag^{I} bedingt höhere Koordinationszahlen, und daher ist es nicht überraschend, dass in der Mehrzahl der Berichte POM-Strukturen mit zwei- und dreidimensionalen polymeren Verbänden beschrieben werden, und nicht etwa diskrete molekulare Spezies, die im Fokus dieses Aufsatzes stehen. Zum Beispiel ist in einem mutmaßlichen L-Komplex $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ag}]^{6-}$ (Abbildung 6e) das Silberkation außerhalb der Lücke positioniert (Ag-O ca. 2.4 \AA) und bindet an vier verbrückende Sauer-

stoffatome (Ag-O $2.56\text{--}3.00 \text{ \AA}$) eines benachbarten Komplexes.^[75] Das Ergebnis ist ein Kettenpolymer mit achtfach koordiniertem Silber in einer verzerrt quadratisch-antiprismatischen Umgebung, ähnlich wie es in den entsprechenden 1:1-Lanthanoid-POM-Komplexen beobachtet wurde.

Die einzigen, anscheinend diskreten, Ag-POMs mit L-Struktur basieren auf dem $[\text{As}^{\text{III}}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ -Ion, einem cyclischen Anion, das aus vier $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheiten besteht, die über vier WO_6 -Oktaeder verknüpft sind. Untersuchungen in Lösung offenbarten, dass das Anion $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\}$ bis zu vier Ag^+ -Ionen binden kann, aber nur zwei di- oder trivalente Kationen der Übergangsmetalle M^{n+} . Außerdem können die $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{M}_2\}$ -Komplexe zwei zusätzliche Silberkationen binden.^[76] Eine Kristallstrukturanalyse des Ammoniumsalzes des Dicobalt(II)-Derivats ließ vier „äquivalente“ Lücken erkennen (Abbildung 7), von denen zwei diagonal gegenüber-

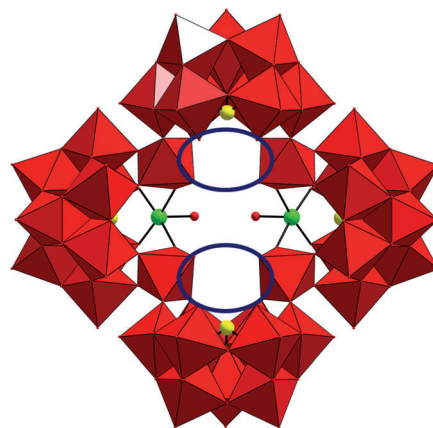


Abbildung 7. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{As}^{\text{III}}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{24-}$. Die vermuteten Positionen für Ag^+ -Koordination werden durch blaue Ellipsen angezeigt. $\{\text{WO}_6\}$ rot, As gelb, Co grün, O rot.

liegend mit Co^{II} und die zwei anderen mit Ammoniumionen besetzt sind. Es wurde argumentiert, dass die Anknüpfung des Co^{II} -Ions das Polyanion in eine Art Boot-Konformation faltet (Nutzung des WO_6 als „Scharnier“) und standardgemäße Co-O-Abstände von ca. 2.0 \AA generiert. Solche „alosterischen“ Faltungen dehnen die Öffnung der verbliebenen Lücken aus, sodass diese die Ammoniumionen (NH_4^+ , 2.8 \AA) aufnehmen können, die dann weiter durch Ag^+ substituiert werden können.^[77] Strukturuntersuchungen der $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{Ag}_4\}$ - und $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{M}_2\text{Ag}_2\}$ -Derivate wären wertvoll, um die genaue Koordinationsgeometrie des Ag-Zentrums zu klären.

2.3. S-Strukturen

„Sandwich“-Strukturen basieren weitgehend (aber nicht ausschließlich) auf trivakanten Derivaten des Keggin-Ions XW_9 und verkapseln drei oder vier Heterometallionen. Vier dieser Strukturtypen sind in Abbildung 8 gezeigt. Die eingekapselten blauen Atome stellen die möglichen Positionen der Heteroatome M dar, könnten aber auch ein, zwei oder mehr

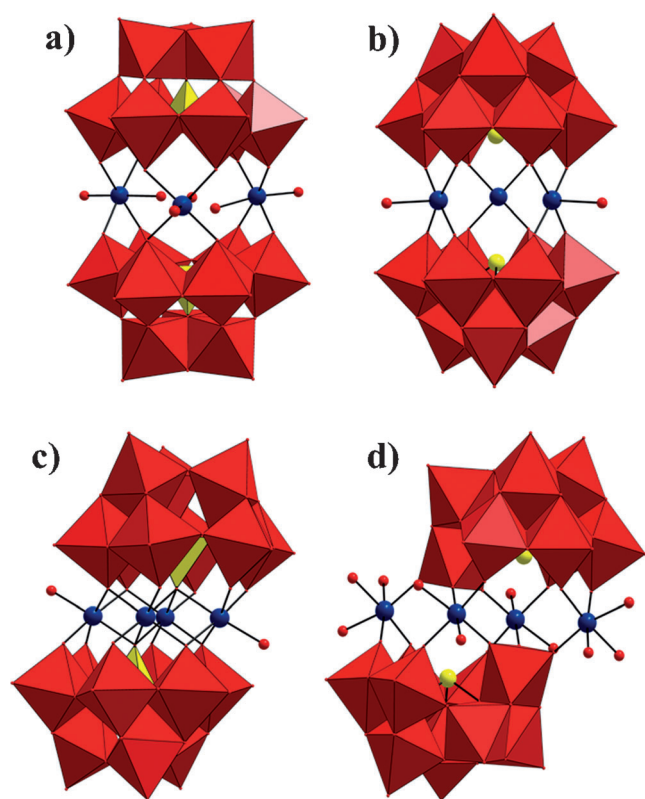


Abbildung 8. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von a) $[M_3(A-\alpha-XW_9O_{34})_2]^{n-}$, b) $[M_3(B-\alpha-XW_9O_{33})_2]^{n-}$, c) $[M_4(B-\alpha-XW_9O_{34})_2]^{n-}$, d) $[M_4(B-\beta-XW_9O_{33})_2]^{n-}$. $\{WO_6\}$ rot, $\{XO_4\}$ gelb, M blau, X gelb. Die roten Kugeln markieren die mögliche Lage der terminalen Liganden, die aber nicht zwangsläufig anwesend sein müssen. Einige M-Positionen könnten ebenso W^{VI} -Zentren oder unbesetzt sein (Details siehe Text).

W^{VI} -Zentren darstellen. Tatsächlich sind die „Stammverbindungen“ der Strukturen (a), (b) und (d) in Abbildung 8, in denen alle M-Zentren Wolframatome sind, bekannt. Es existieren auch lakunare Versionen von (a) und (b) mit nur einem oder zwei eingekapselten Wolframatomen. Je nach Identität und Koordinationsanforderungen der Atome M können diese null, einen, zwei oder drei terminale Liganden tragen (gewöhnlich Aqua- oder Hydroxo-Gruppen für $M = 3d$ -Metallionen und Oxo-Gruppen für $M = W^{VI}$).

2.3.1. Ruthenium

Es wurde berichtet, dass POMs mit S-Struktur, die auf zwei trivakanten Fragmenten der Keggin-Struktur vom Typ B $[XW_9O_{34}]^{n-}$ basieren (Abbildung 8c), zwei oder mehrere Rutheniumatome inkorporieren. Die erste dieser Spezies, hergestellt durch die Reaktion von $[Ru(dmsO)_4Cl_2]$ mit $[WZn_3(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{12-}$ in wässriger Lösung bei 90 °C, wurde als $[WZnRu^{III}_2(OH)(H_2O)(XW_9O_{34})_2]^{11-}$ ($X = Zn, Co^{II}$) formuliert.^[78,79] Für Komplexe der Tricaprylammoniumsalze, insbesondere für die Cobalt-freien Spezies, wurde herausgefunden, dass sie die Hydroxylierung von Adamantan an der tertiären Position mit Disauerstoff bei autogenem Druck katalysieren.^[79–81] Dieser Prozess wurde zunächst als

Dioxygenase-artig beschrieben, da beide Sauerstoffatome des O_2 in das Substratmolekül eingebaut werden,^[80] allerdings wurde diese Annahme später zugunsten eines klassischen Autoxidationsmechanismus verworfen.^[82] Für dieses POM wurde gezeigt, dass es eine Vielzahl von Epoxidations- und Oxidationsreaktionen in verschiedenen Medien und unter Zweiphasenbedingungen katalysieren kann.^[78,83] Allerdings offenbarten Studien anderer Forschungsgruppen an diesem Komplex, dass die Synthesen und Aktivitäten schwierig zu reproduzieren sind, und die genaue Identität und Verteilung der eingekapselten Atome wurde angezweifelt.^[29b,84,85] Über Komplexe wie $[Ru^{III}_4(P_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ und $[Ru^{IV}_4(P_2W_{15}O_{56})_2]^{9-}$, von denen eine eine zum obigen $\{M_4(XW_9)_2\}$ analoge S-Struktur erwartet werden könnte, wurde zwar berichtet, jedoch ohne überzeugende strukturelle Beweise.^[86]

Praktisch zeitgleich beschrieben drei Forschungsgruppen unabhängig voneinander Anionen mit S-Struktur basierend auf einem Tetraruthenium-Kern mit Adamantan-Struktur, der durch zwei $\{\gamma-SiW_{10}O_{36}\}$ -Liganden stabilisiert wird, nämlich $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ ^[87,88] (Abbildung 9) und $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_2(\mu-OH)_4Cl_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{12-}$ ^[89]

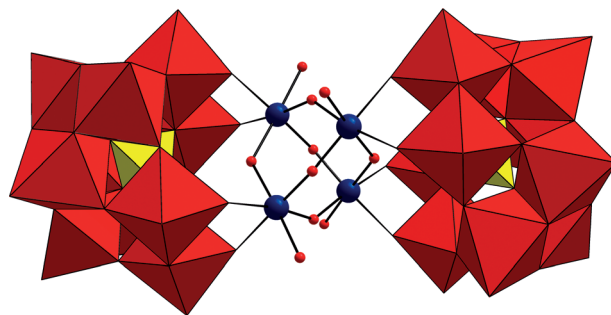


Abbildung 9. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$. $\{WO_6\}$ rot, $\{SiO_4\}$ gelb, Ru blau, O rot.

Elektrochemische Studien ergaben, dass die $Ru_4^{IV,IV,IV,IV}$ -Spezies einen stufenweisen reversiblen Redox- und Protonierungs/Deprotonierungsprozess zu $Ru_4^{V,V,V,V}$ und $Ru_4^{III,III,II,II}$ durchläuft.^[46b,88,90] Die Aqua-Derivate wurden intensiv untersucht, da sich herausstellte, dass sie – über ein $Ru_4^{V,V,V,V}$ -Intermediat – als aktive und effiziente Katalysatoren für die Wasseroxidation zu Disauerstoff wirken. Unter sauren Bedingungen mit Ce^{IV} als Oxidationsmittel beträgt die Turnover-Frequenz (TOF) $450\ h^{-1}$, mit einer Ausbeute von 90 % bezüglich dem eingesetzten Oxidationsmittel.^[88,90] In Gegenwart von elektrochemisch regeneriertem $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ (bpy = Bipyridin) bei pH 7 variierte die Ausbeute an Disauerstoff abhängig von der Menge an eingesetztem Katalysator, bei einer Maximalausbeute von ca. 75 %.^[87] Derzeit gibt es beachtliche Forschungsaktivitäten mit dem Ziel, Ru_4 -POM in effiziente Funktionseinheiten für die Wasseroxidation und andere Anwendungen zu integrieren.^[92–95] In Kombination mit einem vierkernigen dendrimernen Ru^{II} -Photosensibilisator und $S_2O_8^{2-}$ als Oxidationsmittel zeigt $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich und produziert O_2 mit einem Wirkungs-

grad von 30 %.^[93] Ein Ru₄-POM-Katalysator, der auf der Oberfläche einer Halbleiteranode basierend auf mehrwandigen, mit Polyamidoamin-Dendronen funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren immobilisiert wurde, zeigte Wasserspaltung bei niedrigem Überpotential von nur 0.35 V mit TOFs, die den Werten in Lösung nahekommen.^[95a] Theoretische Studien ergaben Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften und die strukturelle Evolution der katalytischen Tetraruthenium-Einheit.^[46b,88,96,97] Ebenfalls berichtet wurde über die Katalase-artige Aktivität von [Ru^{IV}₄(μ-O)₄(μ-OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]¹⁰⁻ bei der Zersetzung von H₂O₂ zu H₂O und O₂.^[98] und die elektrokatalytische Aktivität in der Nitrit-Reduktion sowie in der Oxidation verschiedener Substrate.^[99] Das analoge Anion, das auf dem weniger stabilen γ-[PW₁₀O₃₆]⁷⁻ basiert, wurde hergestellt und auf seine katalytische Aktivität getestet.^[100a] Kürzlich wurde nachgewiesen, dass zwei Adamantan-ähnliche Tetraruthenium(IV)-Einheiten [Ru₄O₆(H₂O)₉]⁴⁺ auch in den Polyanionen [(Ru^{IV}₄O₆(H₂O)₉)₂Sb₂W₂₀O₆₈(OH)₂]⁴⁻ und [(Ru^{IV}₄O₆(H₂O)₉)₂{Fe(H₂O)₂}[β-TeW₉O₃₃]₂H]⁻ stabilisiert werden können, mit einer Topologie wie in Abbildung 8d gezeigt. Eines der Ru^{IV}-Ionen in jeder Tetraruthenium-Einheit ist in einer externen Position an das Polyanion gebunden, und die anderen drei Ru^{IV}-Ionen sind durch drei terminale Wasserliganden koordiniert, die alle gut zugänglich sind, was diese Komplexe für katalytische Anwendungen interessant macht.^[100b]

Die strukturelle Charakterisierung der Komplexe [(ClRu^{IV}ORu^{IV}Cl)(α₂-P₂W₁₇O₆₁)₂]¹⁶⁻^[25] und [(HORu^{IV}O-Ru^{IV}OH)(PW₁₁O₃₉)₂]¹⁰⁻ ergab das Vorhandensein linearer Ru^{IV}-O-Ru^{IV}-Einheiten, die zwischen monovakanten lakunaren Anionen eingekapselt sind.^[101] Für [(HORu^{IV}ORu^{IV}OH)(PW₁₁O₃₉)₂]¹⁰⁻ wurde gezeigt, dass ein reversibler Redoxprozess von Ru^{III,III}- und Ru^{IV,V}-Derivaten durchläuft, über andere Aktivitäten wurde jedoch nicht berichtet. Für einen als „[(H₂ORu^{IV}ORu^{IV}OH₂)(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]¹⁰⁻“^[102] formulierten Komplex wurde eine ähnliche Struktur vorgeschlagen, was aber in Anbetracht der Abmessungen des Polywolframat-Liganden und aufgrund fehlender experimenteller Beweise eher unwahrscheinlich ist.

2.3.2. Rhodium

Tourné et al. berichteten über Komplexe [WM₃(H₂O)₂-(MW₉O₃₄)₂]¹²⁻ (M = Zn, Co^{II}) mit S-Struktur, in denen zwei der eingekapselten M-Kationen durch verschiedenste divalente Übergangsmetalle, einschließlich Pd^{II} und Pt^{II} ersetzt werden können.^[103] Neumann et al. beschrieben ebenfalls trivalente Rh- und Ru-Derivate. Die Dirhodium(III)-Spezies zeigten katalytische Aktivität in der Epoxidation von Alkenen mit H₂O₂.^[83a,104a] Kürzlich berichteten Sokolov und Mitarbeiter über das Polyanion [(Rh₄(μ³-O)₂(H₂O)₂)-(H₂W₉O₃₃)₂]¹²⁻, das einen Tetrarhodium(III)-Oxo-Kern [(Rh₄(μ³-O)₂(H₂O)₂)] enthält, der von zwei trivakanten {H₂W₉O₃₃]¹⁰⁻-Einheiten eingeschlossen ist. Das Polyanion ist laut ¹⁸³W-NMR-Spektroskopie stabil in wässriger Lösung und zeigt Aktivität in der elektrokatalytischen Wasseroxidation.^[104b]

2.3.3. Palladium

Mit der Ausnahme von [Pd^{II}₂(W₅O₁₈)₂]⁸⁻ (Abbildung 10), über die Angus-Dunne et al. 1994 berichteten,^[105] basierten bis vor kurzem alle Pd-POMs mit S-Struktur auf den in Ab-

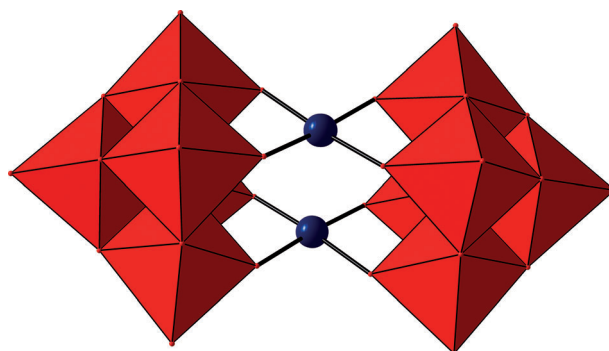


Abbildung 10. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von [Pd^{II}₂(W₅O₁₈)₂]⁸⁻. {WO₆} rot, Pd blau.

bildung 8a oder b illustrierten Gerüsten mit vermuteter oder bewiesener quadratisch-planarer Koordination der eingekapselten Pd^{II}-Zentren. 1986 berichteten Knoth et al. über die Synthese und Charakterisierung verschiedener [M₃-(PW₉O₃₄)₂]¹²⁻-Komplexe, in denen M divalentes Mn, Fe, Cu, Zn, Pd oder eine Kombination dieser Metalle ist. Basierend auf der Röntgenstrukturanalyse des Cu^{II}-Komplexes wurden analoge Strukturen für die anderen Derivate vermutet^[106] und durch Detusheva et al. sowie Villanneau et al. in ³¹P- und ¹⁸³W-NMR-Studien bestätigt.^[107,108] Letztere Studie behandelte auch Strukturen von [(Pd₂WO(H₂O))(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ und [(PdWO(H₂O))₂(PW₉O₃₄)₂]⁸⁻, die aus den entsprechenden lakunaren {P₂W₁₉}- und {P₂W₂₀}-Anionen hergestellt wurden.^[108] Die Existenz von Dimetall-Analoga mit eingekapselten {Pd^{II}₂Cu^{II}}-, {Pd^{II}₂Fe^{III}}- und {Pd^{II}Fe^{III}}-Einheiten wurde in NMR-Studien bestätigt.^[107] Andere strukturell verwandte Komplexe wie [(Pd₂WO(H₂O))(SiW₉O₃₄)₂]¹²⁻,^[109] [NaPdWO(H₂O)(α-AsW₉O₃₃)₂]¹¹⁻,^[110] [Pd₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ (X = As, Sb)^[110] und [Pd₃(Te^{IV}W₉O₃₃)₂]¹⁰⁻ wurden ebenfalls charakterisiert.^[111] Darüber hinaus berichteten Detusheva et al. über eine Reihe von disubstituierten Wolframatoarsenaten(III) mit der allgemeinen Formel [M⁺Pd^{II}As₂W₁₉O₆₇-(H₂O)₂]^{(12-z)-} (M = Pd^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Ti^{IV}, V^V), hergestellt durch Interaktion von {As^{III}₂W₁₉} mit Pd^{II} und M^{z+}-Ionen im Verhältnis 1:1:1. Eine genauere Charakterisierung dieser Komplexe steht noch aus.^[112] Die Angabe, dass das [Pd₄-(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ (Abbildung 8c) aus der Reaktion von PdCl₂ mit thermolysiertem Na₈[HPW₉O₃₄] entsteht (um es in die B-Form umzuwandeln), wurde nicht bestätigt und scheint nicht plausibel.^[113]

Über die Anwendung verschiedener Pd-haltiger POMs mit S-Struktur als Oxidationskatalysatoren wurde berichtet, allerdings ist für einige der Spezies die genaue Koordinationsgeometrie der Pd-Atome nicht vollständig charakterisiert.^[69,78,83]

Kürzlich wurde gezeigt, dass die Reaktion von Pd^{II} mit den monovakanten Polyoxowolframat α-[PW₁₁O₃₉]⁷⁻ und

α_2 -[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ zu den S-Strukturen [Pd₂(PW₁₁O₃₉)₂]¹⁰⁻ und [Pd₂(α_2 -P₂W₁₇O₆₁H_n)₂]⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾⁻ führt^[114] – und nicht, wie vorher vermutet wurde, zu POMs mit L-Struktur, in denen das Pd^{II} in die vakante Stelle eingebaut ist (siehe Abschnitt 2.2.5).^[28,58,59,62-70] In diesen Polyanionen sind zwei monolacunare Keggin- oder Wells-Dawson-Einheiten über zwei quadratisch-planar koordinierte Pd^{II}-Zentren verknüpft, analog zur Verknüpfung in [Pd₂(W₅O₁₈)₂]⁸⁻.^[105] Das [Pd₂(α_2 -P₂W₁₇O₆₁H_n)₂]⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾⁻-Polyanion kann als *anti*- und *syn*-Isomer in Bezug auf die relative Orientierung des POM-Liganden existieren (Abbildung 11). ³¹P- und ¹⁸³W-NMR-Studien belegen, dass alle drei POMs in wässrigen und organischen Medien stabil sind und keine leicht erkennbare *syn-anti*-Isomerisierung eingehen.

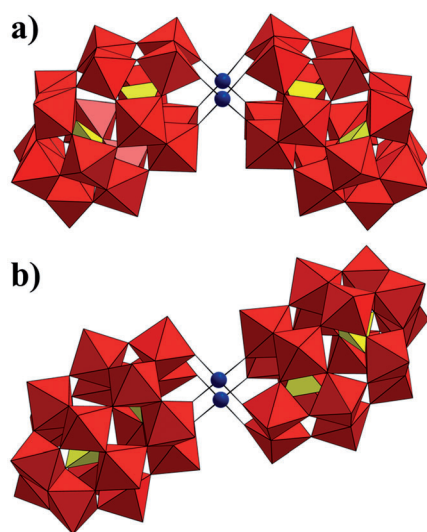


Abbildung 11. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung des *syn*- (a) und *anti*-Isomers von [Pd₂(α_2 -P₂W₁₇O₆₁H_n)₂]¹⁶⁻. (b). {WO₆} rot, {PO₄} gelb, Pd blau.

2.3.4. Platin

Platin-haltige Polyanionen mit S-Struktur werden durch die oben erwähnten [ZnWpT^{II}₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻-Komplexe repräsentiert, die aber noch nicht vollständig charakterisiert sind.^[103] Über ihre katalytische Aktivität in Reaktionen verschiedenster organischer Substrate wurde berichtet.^[78,83]

2.3.5. Silber

Drei Komplexe mit S-Struktur sind bekannt, die Silberionen enthalten. Gouzerh et al. beschrieben das Polyanion [Ag₂[Mo₅O₁₃(OMe)₄(NO)]₂⁴⁻, das als Tetra-*n*-butylammonium-Salz isoliert wurde.^[115] Die Struktur ist mit dem [Pd₂(W₅O₁₈)₂]⁶⁻-Ion verwandt, mit jedoch einigen signifikanten Unterschieden. Während im Polywolframat der Pd-Pd-Vektor senkrecht zu den PdO₄-Ebenen steht, ist der Ag-Ag-Vektor um 40.5° bezüglich der entsprechenden AgO₄-Ebenen gekippt. Darüber hinaus sind die Ag-Atome um 0.23 Å aus den Ebenen verschoben, was in einem kleineren Ag-Ag-Abstand von 2.87 Å als ein Indiz für argentophile Wechsel-

wirkungen resultiert. Ein größerer Silbercluster, {Ag₄(dmsO)₂}⁴⁺ (Ag-Ag-Abstände 2.96–3.07 Å), stabilisiert durch zwei { γ -SiW₁₀O₃₆}-Einheiten (Abbildung 12), wurde kürzlich von Mizuno et al. beschrieben.^[116] Dieses Polyanion wurde

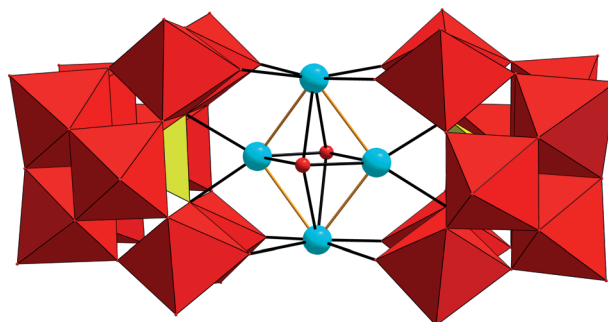


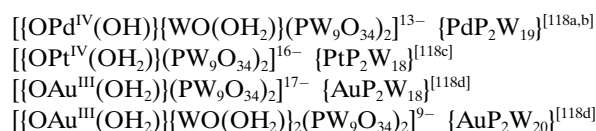
Abbildung 12. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von [Ag₄(DMSO)₂(γ -H₂SiW₁₀O₃₆)₂]⁸⁻. {WO₆} rot, {SiO₄} gelb, Ag türkis. Die O-Atome des dmsO-Moleküls sind rot, die S- und C-Atome des dmsO-Moleküls wurden der Übersicht halber weggelassen.

aus einer Acetonlösung als Tetrabutylammoniumsalz isoliert und ist ein aktiver Katalysator für die hydrolytische Oxidation von Silanen zu Silanolen.

Es wurde auch über die Struktur einer dreigliedrigen Anordnung berichtet, formuliert als [Bi^{III}₂Ag₃Na(W₃O₁₀)(α -Bi^{III}W₉O₃₃)₃]¹⁹⁻ bestehend aus drei {BiW₉O₃₃}-Einheiten, die eine zentrale {W₃O₁₀}-Gruppe umschließen. Das Produkt wurde aus einer siedenden Lösung von Na₉[BiW₉O₃₃] und AgNO₃ in einem Acetatpuffer synthetisiert und in Form des Natriumhydratsalzes isoliert. Drei Ag^I, zwei Bi^{III} und ein Natrium-Kation agieren als verbrückende Kationen zwischen drei {BiW₉O₃₃}-Gruppen. Stabilität und tatsächliche Struktur des POM in Lösung wurden allerdings nicht diskutiert.^[117]

2.3.6. Terminale Pd^{IV}-, Pt^{IV}- und Au^{III}-Oxo-Komplexe

Wir schließen unsere Diskussion von S-Strukturen mit Edelmetall-Heteroatomen mit den von Hill et al. beschriebenen terminalen Oxo-Palladium-, Oxo-Platin- und Oxo-Gold-Spezies ab. Vier Komplexe wurden beschrieben:



Basierend auf Daten aus der Röntgen- und Neutronenbeugung schienen diese eine S-Struktur aufzuweisen (Abbildung 8a). Das Edelmetallatom besetzte eine quasi-oktaedrische Koordinationsstelle (mit nominell lokaler C_{4v}-Symmetrie) mit einem terminal Oxo-Liganden *trans* zur Hydroxo- oder Aqua-Gruppe. Die Position der verbleibenden zwei eingekapselten Atome ist entweder vakant oder durch Oxo-wolfram(VI) besetzt. Ein sechsfach koordiniertes d⁶- oder d⁸-Metallzentrum mit einer terminalen Oxo-Gruppe ist beispieles und gänzlich unerwartet. Aufgrund der Besetzung der d_{xz,yz}-Orbitale des Metalls, welche andernfalls die π -Dichte

des terminalen Liganden aufnehmen würden, haben die Originalveröffentlichungen beachtliches anfängliches Interesse, Kommentare, aber auch Skepsis geweckt.^[74,121] Trotz dieser Aufmerksamkeit gab es keine nachträgliche Bestätigung dieser Komplexe durch andere Laboratorien und daher beunruhigende Gründe zu der Annahme, dass die ursprünglichen experimentellen Daten möglicherweise falsch interpretiert wurden. Zum Beispiel wurden die Pd- und Pt-Komplexe aus *divalenten* Vorstufen, mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel (eher unwahrscheinlich) synthetisiert, doch bis jetzt gab es keine direkte experimentelle Bestätigung des tetravalenten Zustands, und somit konnte die Anwesenheit von Pd^{II} und Pt^{II} im Produkt, wie es in analogen POMs mit S-Struktur beobachtet wurde, nicht ausgeschlossen werden.^[106–112] Dagegen bestätigten verschiedene Techniken (die überzeugendste ist XANES (Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie)) das Vorliegen von Au^{III} in {AuP₂W₁₈} und {AuP₂W₂₀}, was eine weitere Frage aufwarf: Da die Synthese der Komplexe von AuCl₃ als Goldquelle ausging, verblieb das Rätsel, woher der terminale Oxo-Ligand (formal O²⁻) in den Produkten stammt, da kein Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Kürzlich durchgeführte relativistische DFT-Rechnungen sagen chemische Verschiebungen und Linienbreiten im ¹⁷O-NMR-Spektrum voraus, die stark von den experimentellen Daten abweichen, die dem terminalen Gold-Oxo-Liganden zugeschrieben wurden.^[19b] Die Autoren haben kürzlich die Originalveröffentlichungen zurückgezogen^[119] und berichten jetzt,^[120a] dass die „Pt^{IV}- und Au^{III}-Komplexe“ lediglich Salze des lange bekannten 19-Wolframato-2-phosphats [{WO(OH₂){PW₉O₃₄}]¹⁴⁻ sind,^[120b] mit kristallographisch nicht-detektierbaren, farbigen Pt- und Au-Verunreinigungen, und dass der „Pd^{IV}-Komplex“ eine fehlgeordnete Form des Pd^{II}-Derivats ist.^[108]

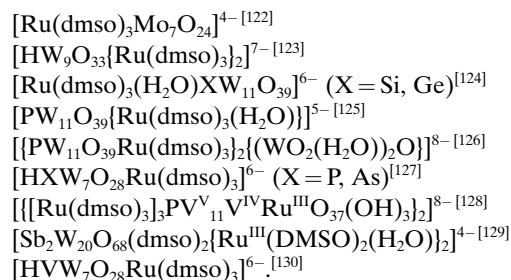
2.4. F-Strukturen

F-Strukturen sind POMs mit oberflächengebundenen („surface-attached“) sekundären Heteroatomen. Die meisten Vertreter dieses Typs betreffen die Anknüpfung von metallorganischen Gruppen und bleiben in diesem Aufsatz deshalb ausgeklammert, aber es gibt auch einige rein anorganische Beispiele. Aus letzterer Gruppe wollen wir nur diejenigen Fälle diskutieren, bei denen die sekundären Heteroatome über zwei oder drei Bindungen an die Sauerstoffatome auf der Oberfläche des POM gebunden sind, da diese Spezies in Lösung stabil sind (oder es sich zumindest vermuten lässt). Aus der Vielzahl von berichteten Kristallstrukturen gibt es bisher noch keine überzeugenden Beweise, dass solche POMs, die über eine einzige Bindung mit einem sekundären Heteroatom verbunden sind, in Lösung stabil sind.

2.4.1. Ruthenium

Zusätzlich zu den beiden Ru₄-haltigen Komplexen mit S-Struktur,^[100b] die in Abschnitt 2.3.1 beschrieben werden, und die ebenfalls diesem F-Strukturtyp zugeordnet werden können, wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl von Komplexen mit F-Struktur beschrieben, die *fac*-{Ru^{II}-

(dmsO)₃}- oder *cis*-{Ru^{III}(dmsO)₂(H₂O)}-Einheiten in Kombination mit einem bekannten POM-Gerüst enthalten. Hierzu gehören:



Eine ungewöhnliche, offene Polyvanadat-Struktur [[{Ru(dmsO)₃}₃PV^V₁₁V^{IV}Ru^{III}O₃₇(OH)₃]₂]⁸⁻, die sich in geringer Ausbeute aus dem Gemisch von [Ru(dmsO)₄Cl₂], NaVO₃ und NaH₂PO₄ bildete, und enthält ebenfalls einen Ru^{III}O₆-Oktaeder, der stark antiferromagnetisch mit dem benachbarten V^{IV}-Zentrum koppelt.^[128]

2.4.2. Osmium

Osmium-Analoga der Ruthenium-POMs mit F-Struktur vom Typ [Ru^{II}(dmsO)₃Mo₇O₂₄]⁴⁻ zeigen ähnliche katalytische Aktivitäten für die Luftoxidation von Alkoholen zu Ketonen und Aldehyden.^[122] Eine ähnliche Form der Anheftung von Os wird in Strukturen wie [PW₁₁O₃₉{Os(dmsO)₃(H₂O)}]⁵⁻^[125] und [HAsW₇O₂₈Os(dmsO)₃]⁶⁻^[131] beobachtet, die strukturelle Analoga der Ruthenium-Spezies sind.

2.4.3. Rhodium

Die Reaktion von Dirhodium(II)-tetracarboxylat mit [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ unter hydrothermischen Bedingungen ergibt die in Abbildung 13 gezeigten Komplexe [PW₁₁O₃₉Rh₂(RCOO)₂L₂]ⁿ⁻ (R = CH₃, L = dmsO, n = 5; R = CH₃, CH₂Cl,

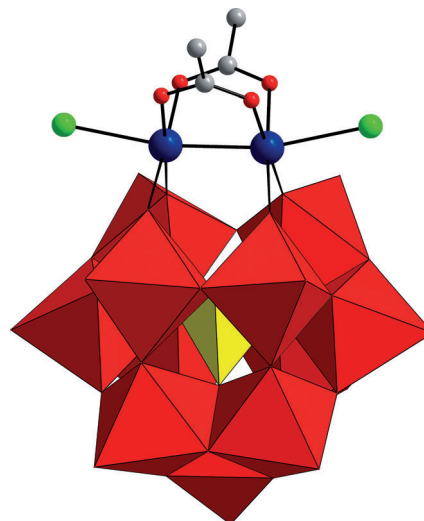


Abbildung 13. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von [PW₁₁O₃₉{Rh₂(CH₃COO)₂Cl₂}]⁷⁻. {WO₆} rot, {PO₄} gelb, Rh blau, O rot, Cl grün, C grau.

CH_2OH , C_3H_7 , o -/ p - $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{L} = \text{Cl}$, $n = 7$).^[132,133] Komplexe dieser Art bieten neue Methoden der Derivatisierung von Polyoxoanionen, die beständig gegenüber Hydrolysen bei neutralem pH sind und sich für Anwendungen als Biomarker eignen.^[133] Während das Rhodiumacetat ein effizienter Katalysator für die Cyclopropanierung ist, scheint das POM-Derivat weniger aktiv in dieser Reaktion zu sein. In neueren Arbeiten wurden solche Derivate eingesetzt – einschließlich solcher, die auf den entsprechenden Molybdophosphaten basieren –, um Feststoffelektroden für elektrokatalytische Oxidationen zu modifizieren.^[134]

2.4.4. Iridium

Über ein Iridium(III)-haltiges Polywolframat mit F-Struktur berichteten Hill et al.^[135] Die Reaktion von IrCl_3 mit einem Gemisch der Kaliumsalze von α_2 - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ und WO_4^{2-} in wässriger Lösung ergab das POM $[(\text{IrCl}_4)\text{KP}_2\text{W}_{20}\text{O}_{72}]^{14-}$ (Abbildung 14). Das Polyanion disso-

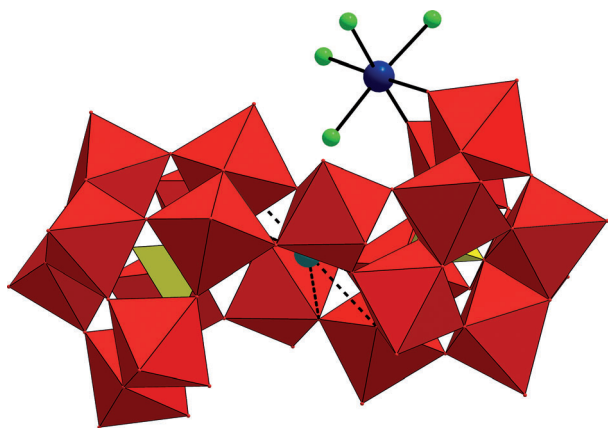


Abbildung 14. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von $[(\text{IrCl}_4)\text{KP}_2\text{W}_{20}\text{O}_{72}]^{14-}$. $\{\text{WO}_6\}$ rot, $\{\text{PO}_4\}$ gelb, Ir blau, Cl grün, K dunkelgrün.

ziiert langsam in Lösung, hauptsächlich zu $[\text{KP}_2\text{W}_{20}\text{O}_{72}]^{13-}$ und $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Das erwartete ^{31}P -NMR-Spektrum (zwei Linien) wurde beobachtet, ebenso wie das $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$ -Redoxpaar bei +0.785 V. Der Komplex katalysierte die Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ unter gleichzeitiger Oxidation des Lösungsmittels Wasser.

2.4.5. Platin

Für den Komplex α - $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]^{3-}$, hergestellt in wässriger Lösung durch die Reaktion von $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ mit cis - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$,^[136a] wurde basierend auf ^1H - und ^{183}W -NMR-Spektroskopie eine F-Struktur vorgeschlagen. Diese Vermutung wurde kürzlich bestätigt durch eine Röntgenstruktur von $\text{Cs}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_3\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, welche aufzeigte, dass die cis - $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3]$ -Gruppen ähnlich an das lakunare Polyanion gebunden sind wie in dem oben beschriebenen Polyanion $[\text{Pd}_2(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ mit einer S-Struktur. Das Pt-haltige

Wolframatophosphat ist ein aktiver Katalysator für die Wasserreduktion.^[136b]

2.5. Unbekannte oder unbestätigte Strukturen

2.5.1. Ruthenium

Es wurden etliche Ru-haltige POMs beschrieben, deren Struktur nicht bestätigt wurde. In einigen Fällen ist sogar die Formel anzuzweifeln.

1. Die Reaktion der α - und β -Isomere von $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ (mutmaßlich vom B -Typ) mit überschüssigem „ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “ ergab die Kaliumsalze der α - bzw. β - $[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\{\text{Ru}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\}]^{7-}$ -Anionen.^[137a] Es wurden keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Vorgeschlagen wurde eine analoge Struktur zum bekannten $[\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_3\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ mit einem kuboiden Ni_4 -Baustein in der B -Form des $\{\text{PW}_9\}$ -Anions.^[137a] Dies ist sehr ungewöhnlich, da $\{\text{XW}_9\text{O}_{34}\}$ -Anionen vom B -Typ, die eine terminale $\text{X}=\text{O}$ -Gruppe enthalten, nur für $\text{X}=\text{P}^{\text{V}}$ bekannt sind.^[139] Die für die Spezies mit $\text{X}=\text{Si}$ ausgearbeiteten Synthesen führen zu Vorstufen vom A -Typ mit C_{3v} - (α) und C_s -Symmetrie (β). Bei dem Versuch, $[\text{B-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\{\text{Ru}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\}]^{7-}$ zu reproduzieren, erhielten Patzke und Mitarbeiter ein Polyanion, das mit der Formel $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\{\text{Ru}^{\text{IV}}_2\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\}]^{7-}$ beschrieben wurde. Eine Einkristall-Röntgenstruktur wurde nicht erhalten, aber man fand auf der Grundlage von ESI-MS-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und DFT-Rechnungen, dass eine $\{(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl})_2(\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))\text{O}_3\}$ -Einheit in eine trilakunare $\{\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\}$ -Keggin-Einheit eingebaut ist. Es wurde gezeigt, dass das Polyanion als Katalysator in der photokatalytischen Wasseroxidation mit sichtbarem Licht fungiert.^[137b]
2. Über unvollständig charakterisierte Produkte aus der Reaktion von $\text{K}[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ mit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ mit nachfolgender elektrolytischer Umwandlung zu den vermuteten Ru^{II} -, Ru^{III} - und Ru^{V} -Derivaten wurde berichtet. Die Ru^{IV} -Spezies zeigten katalytische Aktivität in der Oxidation von primären Alkoholen mit KClO_3 .^[140]
3. Ein kristallines Produkt mit der empirischen Formel $\text{Na}_4(\text{NH}_4)[\text{RuMo}_7\text{O}_{25}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das aus unerfindlichen Gründen als „ $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ “ identifiziert wurde, zeigte katalytische Aktivität in der Oxidation von Alkohol mit Peroxiden und Disauerstoff.^[141]

2.5.2. Platin

Die ersten Berichte über Pt-haltige POMs sind bereits im späten 19. Jahrhundert erschienen. Gibbs beschrieb verschiedene Molybdate und Wolframate mit Formeln wie $4\text{M}_2\text{O} \cdot \text{PtO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$, K , NH_4) und $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{PtO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3$,^[142] aber wahrscheinlich handelt es sich um Gemische. Rosenheim vermochte die Wolframate nicht zu reproduzieren und beschrieb stattdessen ein Material der Zusammensetzung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PtO}_2 \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, von dem er annahm, dass es sich um ein Doppelsalz handelt, das Natriumparawolframat beinhaltet.^[143]

3. Polyoxopalladate, -platinate und -aurate

Erst kürzlich wurde eine völlig neue Klasse von Polyoxoanionen entdeckt, in denen die Edelmetallatome Pd, Pt und Au nicht als Heteroatomen, sondern als „Addenda“ fungieren. Die Zahl solcher Komplexe wächst derzeit schnell.

3.1. Palladium

Während der letzten vier Jahre haben Kortz et al. eine Strategie für die Synthese von wasserlöslichen Polyoxoanionen bestehend aus quadratisch-planar koordinierten d⁸-Metallzentren (Pd^{II}, Au^{III}) entwickelt. Ihre Bildung erfolgt durch Kondensation von Tetra-Aqua/Hydroxo-Komplexen dieser Metalle in der Gegenwart einer Heterogruppe. Die Heterogruppe terminiert den Kondensationsprozess und ermöglicht die Isolierung diskreter Spezies.

Nach diesem Ansatz erhielt man drei Heteropolyoxopalladate(II) mit der allgemeinen Formel [Pd^{II}₁₂O₈(LXO₃)₈]ⁿ⁻ (X = As^V, L = O, Ph; X = Se^{IV}, L = freies Elektronenpaar) aus der Reaktion von Pd^{II}-Salzen mit As₂O₅, PhAsO₃H₂ oder SeO₂ in wässriger Lösung (pH 4.8–7.5). Diese Polyanionen haben die Form eines verzerrten Würfels und sind aus einem zentralen Pd^{II}-Ion aufgebaut, das von 12 Pd^{II}-Ionen umgeben ist, die durch acht „innere“ Oxo-Liganden und acht „äußere“, tetraedrische Heterogruppen LXO₃ verknüpft sind (Abbildung 15a).^[144,145] Interessanterweise beeinflusst die Zusammensetzung der externen Heterogruppe die Symmetrie der {Pd^{II}₁₂O₈(LXO₃)₈}-Hülle und führt zu ungewöhnlichen Koordinationszahlen von 6 und 8 für das zentrale Pd^{II} in den Se^{IV}- und As^V-Ph-Derivaten.^[145]

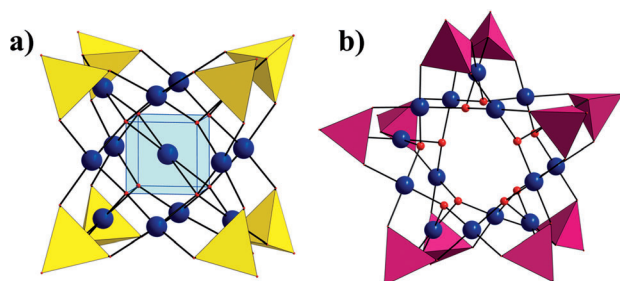


Abbildung 15. Kombinierte Kugel-Stab-/Polyeder-Darstellung von a) [Pd^{II}₁₃O₈(AsO₄)₂(AsO₃(OH))₈]⁸⁻ und b) [Pd^{II}₁₅O₁₀(PO₄)₁₀]²⁰⁻. {AsO₄} gelb, {PO₄} rosa, Pd blau, O rot.

Das zentrale Pd^{II}-„Gastkation“, das im {Pd₁₂}-Nanowürfel eingebettet ist, kann durch eine Vielzahl von Lanthanoiden (Ln) und Übergangsmetallen (M) ersetzt werden (Tabelle 1). Die Synthesen werden in neutraler oder leicht saurer Lösung in Gegenwart der entsprechenden Lanthanoid- oder Übergangsmetallsalze durchgeführt.^[146–149] Das zentrale „Gastkation“ ist in allen [MPd₁₂O₈(LXO₃)₈]ⁿ⁻-Polyanionen achtfach koordiniert, mit einer fast perfekten oder leicht verzerrten (im Falle des Cu^{II}/PO₄³⁻-Derivats und einiger anderer M²⁺/SeO₃²⁻-Derivate) Würfelsymmetrie. EPR-Studien am Na₉[Mn^{II}Pd^{II}₁₂P^V₈O₃₅(OH)₅]₃₂H₂O offenbarten, dass der

Tabelle 1: Übergangsmetall- und Lanthanoid-zentrierte Polyoxopalladate [MPd₁₂O₈(LXO₃)₈]ⁿ⁻.

LX	M	n	Lit.
PhAs ^V	Pr ^{III} , Nd ^{III} , Sm ^{III} , Eu ^{III} , Gd ^{III} , Tb ^{III} , Dy ^{III} , Ho ^{III} , Er ^{III} , Tm ^{III} , Yb ^{III} , Lu ^{III} , Sc ^{III} , Y ^{III} , Fe ^{III}	5	[146]
PhAs ^V	Mn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	6	[149]
PhP ^V	Cu ^{II} , Zn ^{II}	6	[149]
Se ^{IV}	Fe ^{III} , Lu ^{III}	5	[149]
Se ^{IV}	Mn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	6	[148, 149]
OP ^V	Fe ^{III}	13	[147]
OP ^V	Mn ^{II} , Co ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	14	[147]

zentrale {MnO₈}-Würfel, der in Röntgenstrukturanalysen symmetrisch erscheint, auf der schnellen Zeitskala der EPR-Spektroskopie stark verzerrt ist.^[147] Die Ln-O-Bindungslänge im „inneren“ {LnO₈}-Würfel nimmt entsprechend dem erwarteten Trend von Ln = Pr zu Lu ab, was auf eine gewisse Flexibilität der {Pd₁₂O₈(PhAsO₃)₈}-Hülle hinweist, die sich der Größe des eingekapselten „Gastkations“ anpassen kann.^[146] Die Stabilität in Lösung des diamagnetischen [MPd₁₂O₈(LXO₃)₈]ⁿ⁻-Polyanions wurde durch ³¹P- bzw. ⁷⁷Se-NMR-Messungen an den Se-, PhP- und P-überkappten, Zn^{II}- und Lu^{III}-zentrierten Derivaten bestätigt.^[147,149] Massenspektrometrische Messungen an einigen der Se^{IV}- und PhAs^V-überkappten POMs ergaben, dass sie in Lösung als Assoziate mit Na-Gegenionen und Protonen existieren.^[148,149]

Die Reaktion von Pd^{II}, PO₄³⁻ und Cu^{II} unter leicht basischen Bedingungen (pH 6.9–7.5) führte zum bis heute größten Polyoxopalladat. Im erhaltenen Anion [Cu^{II}Pd^{II}₂₂P₁₂O₆₀(OH)₈]²⁰⁻ sind zwei identische {Cu^{II}Pd^{II}₁₁P₆O₃₀(OH)₂}-Fragmente über vier Hydroxo-Brücken verknüpft. Jeder {Cu^{II}Pd^{II}₁₁P₆O₃₂}-Baustein kann aus der Würfelstruktur des {CuPd₁₂P₈} durch Verlust einer {PdP₂O₈}-Ecke abgeleitet werden. Magnetische Studien an Na₂₀[Cu^{II}Pd^{II}₂₂P₁₂O₆₀(OH)₈]₅₈H₂O ergaben eine magnetische Austauschwechselwirkung von J = -4.0(1) K, ein Wert, der in Anbetracht des großen Abstandes zwischen den beiden Cu^{II}-Ionen von 7.4 Å unerwartet groß ist.^[150]

Das pentagonale, sternförmige Polyoxopalladat [Pd₁₅O₁₀(PO₄)₁₀]²⁰⁻ ([Pd₁₅P₁₀], Abbildung 15b) wurde aus der Reaktion von Pd^{II} mit PO₄³⁻ in Abwesenheit jeglicher Übergangsmetallionen (das {Pd₁₃O₈(PO₄)₈}-Anion ist bisher unbekannt) isoliert. Das Selen(IV)-Analogon wurde durch Umsetzung von Pd(CH₃COO)₂ mit Na₂SeO₃ in CH₃CN/H₂O (5:1) und anschließende Umkristallisation des Natriumsalzes in Wasser^[152] oder durch direkte Selbstorganisation von Pd-(CH₃COO)₂ mit SeO₂ in Natriumacetatpuffer^[145,149] hergestellt.

Cronin et al. gelang der Einbau von zwei Pd^{II}-Ionen in die innere Kavität des {Pd₁₅P₁₀}-Assoziats (mit einer Bindungskonstante von ca. 1.2 × 10³) unter Bildung von [Pd^{II}₂C(H₇Pd^{II}₁₅O₁₀(PO₄)₁₀)]⁹⁻.^[153] Die Stabilität des sternförmigen Polyanions in Lösung wurde durch ³¹P-NMR-Spektroskopie^[151,153] und Massenspektrometrie bestätigt.^[149,152,153]

Obgleich auch ein konventionelles POM der Vanadopal-ladate bekannt ist (Abbildung 3a),^[9] führt die Reaktion des Pd(OAc)₂ mit Ortho- oder Metavanadat in 2 M KOAc zu dem

gemischtmetallischen, schalenförmigen Polyoxoanion $[\text{Pd}^{\text{II}}_7\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]^{6-}$, das aus sieben quadratisch-planaren $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_4$ -, vier tetraedrischen $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ - und zwei quadratisch-pyramidalen $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_5$ -Addendagruppen besteht.^[154] Temperaturabhängige ^{51}V -NMR-Spektren bestätigen, dass die Polyanionen in wässriger Lösung stabil bleiben und ihre Struktur behalten. DFT-Rechnungen der chemischen Verschiebungen im ^{51}V -NMR-Spektrum lassen auf das Vorliegen kationischer Ionenpaare $[\text{K}_{7-x}\text{Na}_x\text{HPd}_7\text{V}_6\text{O}_{25}(\text{OH})]^+$ ($x=0-2$) mit einer relativ dichten, positiv geladenen Hülle von Gegenkationen schließen, die die negativ geladene Polyanion-„Schale“ umgibt. Die Entstehung und genaue Zusammensetzung solcher Assoziate wurden durch ESI-MS-Messungen bestätigt.^[154]

$\text{Na}_8[\text{Pd}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_{12}[\text{Pd}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}\text{H}_{6,6}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$ zeigten katalytische Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol durch Disauerstoff in wässriger Lösung.^[144,151] $\text{Na}_9[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}\text{P}_8\text{O}_{36}(\text{OH})_4]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_{10}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}\text{P}_8\text{O}_{36}(\text{OH})_4]\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ waren geeigneten Präkatalysatoren für die Hydrierung von Olefinen.^[147]

3.2. Platin

Platin-Analoga der Polyoxopalladate(II) sind bisher nicht beschrieben worden. Allerdings entdeckten Pley und Wickleder 2004 das erste POM, das ausschließlich aus d⁷-Edelmetallzentren aufgebaut ist, und das durch die Reaktion von $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ mit konzentrierter H_2SO_4 in einer abgeschlossenen Röhre bei 350 °C hergestellt und in Form des Ammoniumsalzes $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}^{\text{III}}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ isoliert wurde. Die Pt-Atome befinden sich an den Ecken eines Ikosaeders, der aus sechs $\{\text{Pt}_2\}^{6+}$ -Einheiten (Pt–Pt 2.53 Å) mit Pt···Pt-Abständen von 3.45 Å zwischen benachbarten $\{\text{Pt}_2\}$ -Gruppen aufgebaut ist. Jedes Pt^{III} -Zentrum ist durch fünf Sauerstoffatome (zwei aus den Oxo-Gruppen und drei aus den SO_4^{2-} -Gruppen) koordiniert.^[155] Das gemischte Cesium-Kalium-Salz des gleichen Polyanions wurde ebenfalls beschrieben.^[156] Bezüglich der Topologie ist interessant, dass die ikosaedrische Anordnung der Pt-Zentren der Anordnung der Metallzentren in den konventionellen Heteropolymolydaten $[\text{X}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ ($\text{X} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$) mit einer ähnlichen Verteilung kleiner und großer (Sauerstoff-verbrückter) Mo···Mo-Abstände von 3.18 bzw. 3.84 Å entspricht.^[157]

3.3. Gold

Die alkalische Hydrolyse von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ mit anschließender Kondensation der resultierenden $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen in Gegenwart von AsO_4^{3-} (unter Erniedrigung des pH-Wertes auf 5.0–7.8) ergab das Polyoxoaurat(III) $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$.^[158] Es weist eine tetramere Struktur mit vier quadratisch-planar koordinierten Au^{III} -Ionen auf, die durch vier verbrückende Oxo- und Arsenat-Liganden verknüpft sind (Abbildung 16). Im Festkörper sind zwei Heteropoly-4-aurate(III) mit einem Gürtel aus 5 Na-Gegenanionen verknüpft, wodurch das kubische polyanionische Assoziat $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2\text{Na}_5\text{Au}_8\text{As}_8\text{O}_{40}]^{13-}$ resultiert, das an die Struktur des oben beschrie-

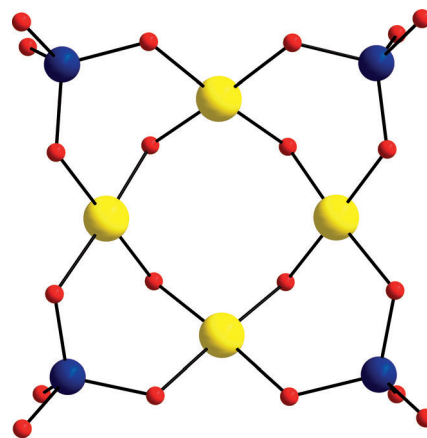


Abbildung 16. Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_4]^{8-}$. Au gelb, As blau, O rot.

benen $[\text{MPd}^{\text{II}}_{12}\text{O}_8(\text{LXO}_3)_8]^{n-}$ erinnert. Kürzlich wurde auch das Se^{IV} -Analogon $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{O}_4(\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3)_4]^{4-}$ hergestellt.^[158b] Lösungsstudien mit ^{77}Se -NMR-Spektroskopie und ESI-MS bestätigten die Struktur des Polyanions in wässriger Lösung, allerdings wird die Spezies unter Freisetzung von Selenit langsam abgebaut (30 % in zwei Tagen).

4. Schlussbemerkungen

Das Gebiet der Edelmetall-POMs (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au) hat in den letzten zwei Jahrzehnten einen beträchtlichen Aufschwung erfahren (siehe Abbildung 1). Neben dem rein akademischen Interesse waren auch die katalytischen Eigenschaften dieser Komplexe eine wichtige Triebfeder dieser Forschungen.

Wir können drei allgemeine Rollen der Edelmetalle in POMs unterscheiden: 1) als individuell isolierte Zentren, wie im $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)]^{5-}$ und anderen Anionen mit L-Struktur, 2) als oligomere Cluster, wie in $[\text{Ru}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$, und 3) als Addenda-Atome mit externen Heteroatomen, wie in $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$. Historisch gesehen erhielten POMs des Typs (1) die meiste Aufmerksamkeit, da sie als anorganische oxidationsresistente Analoga der Metallporphyrine mit Potenzial für katalytische Anwendungen, insbesondere in Oxidationen unter Elektronen- oder Atomtransfer, erkannt wurden. Allerdings ist anzumerken, dass die vollständige und zweifelsfreie Identifizierung und strukturelle Charakterisierung spezifischer POMs stets eine Herausforderung war und man trotz der modernen Gerätetechnik auch heute noch Gefahr läuft, falsche Rückschlüsse über die Struktur und Zusammensetzung von Präkatalysatoren zu ziehen.

Es gibt zweifellos noch einige Entwicklungsmöglichkeiten für diese Chemie. Zum Beispiel sind Osmium- und Iridium-POMs bisher wenig untersucht. Das gezielte Modifizieren („Tunen“) der π -Akzeptor-Eigenschaften der POM-Matrix durch partielle Reduktion bietet interessante Möglichkeiten, ebenso wie der Ersatz von W durch Mo oder V. Auch die erst kürzlich entdeckten Verbindungen des Typs (2) und (3) bieten aufregende Perspektiven. Man kann sich die Frage stellen, ob

außer den offensichtlichen Platin- und Gold-Analoga auch andere Arten von Oxometallclustern des Typs (3) existieren, und ob es Zwischenstufen zwischen Clustern vom Typ (2) und (3) mit größeren Assoziaten von Edelmetall-Heteroatomen gibt. Eine mögliche Route zu solchen Assoziaten umfasst die Beteiligung großer cyclischer Polywolframat-Template wie $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, in das 20 Cu^{II} - und 16 Fe^{III} -Kationen eingebaut werden können.^[159] Wir glauben auch, dass gemischte Edelmetall-Polyanionen vom Typ (3) hergestellt werden können. Diese Klasse von POMs könnte eventuell auch erweitert werden, indem man mehrkernige kationische Koordinationskomplexe als zentrale Template einsetzt, um die herum eine Edelmetall-Oxo-Hülle konstruiert wird. Auf diesem Weg könnten Assoziat zugänglicher sein, die größer als alle bisher bekannten POMs sind.

Insgesamt gibt es gute Gründe anzunehmen, dass der derzeitige Stand der „Edelmetalle in Polyoxometallaten“ eine weitere Entwicklung erfahren wird – mit erwarteten und unerwarteten Derivaten mit faszinierenden Strukturen und Eigenschaften.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-IZ-60/I-1 und DFG-KO-2288/9-1) und der Jacobs University für die finanzielle Unterstützung. M.T.P. dankt der Graduate School der Georgetown University für Unterstützung. Wir danken Andreas Suchopar für die deutsche Übersetzung dieses Aufsatzes. Alle Strukturabbildungen wurden mit Diamond Version 3.2 (Crystal Impact GbR) erstellt. Die Vortitelgrafik wurde mit dem Programm GIMP erstellt.

Eingegangen am 10. April 2012

Online veröffentlicht am 21. August 2012

- [1] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908–909; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, *144*, 75–100; c) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850; d) H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291–1292.
- [2] G. A. Barbieri, *Atti Accad. Linc.* **1914**, *23*, 334–340.
- [3] Y. Ozawa, Y. Hayashi, K. Isobe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 637–638.
- [4] G. Z. Kaziev, S. O. Quinones, V. K. Bel'skii, V. E. Zavodnik, I. V. Osminkina, *Russ J. Inorg. Chem.* **2002**, *47*, 14–18.
- [5] A. Botar, M. Rusu, S. Ridi, *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem.* **1981**, *26*, 15–19.
- [6] R. Vatulescu, I. Pal, T. Budiu, R. Grecu, *Rev. Roum. Chim.* **1995**, *40*, 343–350.
- [7] R. Vatulescu, T. Budiu, I. Pal, *Rev. Roum. Chim.* **1997**, *42*, 183–187.
- [8] S. Angus-Dunne, R. C. Burns, D. C. Craig, G. Lawrance, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 727–734.
- [9] T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524–2530.
- [10] S. Duval, J. Marrot, C. Simonnet-Jégat, I. M. Mbomekallé, M. Sokolov, E. Cadot, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3174–3184.
- [11] S. Duval, M.-A. Pilette, J. Marrot, C. Simonnet-Jégat, M. Sokolov, E. Cadot, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3457–3466.
- [12] PtW₆-Strukturen: a) U. Lee, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1984**, 1297–1300; b) U. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 256–257; c) K.-M. Park, U. Lee, *Chem. Lett.* **1989**, 1943–1946; d) U. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1657–1659; e) H.-C. Joo, K.-M. Park, U. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1659–1661; f) U. Lee, Y. Sasaki, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 37–45; g) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, e311–e312; h) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, i241–i243; i) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, i231–i233; j) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, i11–i13; k) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *66*, i8–i9; l) U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *66*, i25.
- [13] PtW₆-Strukturen: a) U. Lee, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 817–819; b) U. Lee, H. Ichida, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 5–7; c) U. Lee, Y. Sasaki, *Taehan Hwahakhoe Chi* **1987**, *31*, 118–120; d) U. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, i130–i132; e) U. Lee, S. J. Jang, H.-C. Joo, K.-M. Park, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m116–m118; f) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, i86–i88; g) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, i33–i36; h) U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, i55–i57.
- [14] I. Lindqvist, *Ark. Kemi* **1950**, *2*, 325–341.
- [15] V. W. Day, J. C. Goloboy, W. G. Klemperer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5079–5087.
- [16] a) T. Liu, K. Asakura, U. Lee, Y. Matsui, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **1992**, *135*, 367–385; b) D. I. Kondarides, K. Tomistligc, Y. Nagasawa, U. Lee, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *111*, 145–165.
- [17] a) U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjjo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 805–808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 793–796; b) H.-C. Joo, K.-M. Park, U. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2011**, *67*, m1801–m1802.
- [18] V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991–3002.
- [19] a) N. Vankova, T. Heine, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5102–5108; b) A. Bagnio, R. Bini, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1101–1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1083–1086.
- [20] A. Yoshida, M. Yoshimura, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1990–1994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1956–1960.
- [21] A. Yoshida, Y. Nalagawa, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7189–7192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7055–7058.
- [22] Y. Zhang, L. Li, T. Sun, B. Liu, H. Hu, G. Xue, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2613–2618.
- [23] a) R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1324–1325; b) R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6025–6031; c) R. Neumann, M. Levin in *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: L. I. Simandi), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 121.
- [24] C. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932–2938.
- [25] W. J. Randall, T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1068–1071.
- [26] α -[XW₁₁O₃₉Ru(H₂O)]ⁿ⁻: a) E. Steckhan, C. Kanzia, *Synlett* **1992**, 139–140; b) K. Filipek, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 237–239; c) Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 161–168; d) W. Sun, Y. Xie, H. Liu, J. Kong, S. Jin, G. Xie, J. Deng, *Indian J. Chem. Sect. A* **1997**, *36*, 1023–1030; e) X. Lin, J. Xu, H. Liu, B. Yue, S. Jin, G. Xie, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *161*, 163–169; f) P. Shringarpure, A. Patel, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3796–3800.
- [27] α -[PMo₁₁O₃₉Ru(H₂O)]⁵⁺: a) R. Neumann, M. Dahan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3557–3564; b) R. Neumann, M. Dahan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 171–172.
- [28] α -[P₂W₁₇O₆₁Ru(H₂O)]⁷⁻: a) H. Liu, B. Yue, W. Sun, Z. Chen, S. Jin, J. Deng, G. Xie, Q. Shao, T. Wu, *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 321–325; b) A. J. Stapleton, M. E. Sloan, N. J. Napper, R. C. Burns, *Dalton Trans.* **2009**, 9603–9615; c) Lit. [23e].

- [29] a) M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *J. Mol. Catal.* **1992**, 77, 283–288; b) K. Nomiya, H. Torii, K. Nomura, Y. Sato, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1506–1512.
- [30] a) M. Higashijima, *Chem. Lett.* **1999**, 1093–1094; b) M. Sadakane, M. Higashijima, *Dalton Trans.* **2003**, 659–664.
- [31] a) A. Bagno, M. Bonchio, A. Sartorel, G. Scorrano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 17–20; b) C. Besson, S. W. Chen, R. Villanneau, G. Izzet, A. Proust, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 1042–1044.
- [32] C. C. Rong, H. So, M. T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5211–5214.
- [33] M. Sadakane, D. Tsukuma, M. H. Dickman, B. S. Bassil, U. Kortz, M. Higashijima, W. Ueda, *Dalton Trans.* **2006**, 4271–4276.
- [34] a) A. Bagno, M. Bonchio, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, S79–S87; b) A. Bagno, M. Bonchio, A. Sartorel, G. Scorrano, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 517–519.
- [35] C.-G. Liu, W. Guan, L.-K. Yan, Z.-M. Su, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2967–2974.
- [36] a) J. C. Bart, *Electrochem. Soc. Interface* **1994**, 3, 51–52; b) J. C. Bart, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 390, 11–19; c) M. Sadakane, S. Moroi, Y. Iimuro, N. V. Izarova, U. Kortz, S. Hayakawa, K. Kato, S. Ogo, Y. Ide, W. Ueda, T. Sano, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1331–1339.
- [37] a) M. Bonchio, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, U. Kortz, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 251, 93–99; b) A. Yokoyama, K. Ohkubo, T. Ishizuka, T. Kojima, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2012**, DOI: 10.1039/C2DT30424D.
- [38] M. Sadakane, N. Rinn, S. Moroi, H. Kitatomi, T. Ozeki, M. Kurasawa, M. Itakura, S. Hayakawa, K. Kato, M. Miyamoto, S. Ogo, Y. Ide, T. Sano, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1467–1474.
- [39] M. Murakami, D. Hong, T. Suenobu, S. Yamaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11605–11613.
- [40] a) M. Sadakane, D. Tsukuma, M. H. Dickman, B. S. Bassil, U. Kortz, M. Capron, W. Ueda, *Dalton Trans.* **2007**, 2833–2838; b) U. Kortz in *Activating Unreactive Substrates* (Hrsg.: C. Bolm, F. E. Hahn), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, Kap. 13.
- [41] M. Sadakane, Y. Iimuro, D. Tsukuma, B. S. Bassil, M. H. Dickman, U. Kortz, Y. Zhang, S. Ye, W. Ueda, *Dalton Trans.* **2008**, 6692–6698.
- [42] A. M. Khenkin, I. Efremenko, L. Weiner, J. M. L. Martin, R. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1356–1364.
- [43] C.-G. Liu, W. Guan, L.-K. Yan, Z.-M. Su, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 489–494.
- [44] a) V. Lahootun, C. Besson, R. Villanneau, F. Villain, L. M. Chamoreau, K. Boubekeur, S. Blanchard, R. Thouvenot, A. Proust, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7127–7135; b) C. Besson, Y. V. Geletii, F. Villain, R. Villanneau, C. L. Hill, A. Proust, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9436–9443; c) C. Besson, J.-H. Mirebeau, S. Renaudineau, S. Roland, S. Blanchard, H. Vezin, C. Courillon, A. Proust, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2501–2506.
- [45] a) C. G. Liu, W. Guan, L. K. Yan, P. Song, Z. M. Su, *Dalton Trans.* **2009**, 6208–6213; b) Y. V. Geletii, C. Besson, Y. Hou, Q. S. Yin, D. G. Musaev, D. Quinonero, R. Cao, K. I. Hardcastle, A. Proust, P. Kögerler, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17360–17370.
- [46] a) D. Quiñonero, Y. Wang, K. Morokuma, L. A. Khavrutskii, B. Botar, Y. V. Geletii, C. L. Hill, D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 170–173; b) Y. V. Geletii, C. Besson, Y. Hou, Q. S. Yin, D. G. Musaev, D. Quinonero, R. Cao, K. I. Hardcastle, A. Proust, P. Kögerler, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17360–17370.
- [47] C. Besson, D. G. Musaev, V. Lahootun, R. Cao, L.-M. Chamoreau, R. Villanneau, F. Villain, R. Thouvenot, Y. V. Geletii, C. L. Hill, A. Proust, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10233–10243.
- [48] D. Quiñonero, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, D. G. Musaev, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 262, 227–235.
- [49] a) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029–4030; b) X. Yang, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7476–7485; c) A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma, D. G. Musaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6844–6854; d) A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma, D. G. Musaev, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 130, 197–207.
- [50] a) P. A. Bushey, *M.S. Thesis*, Georgetown University, **1974**; b) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**, S. 94.
- [51] C. Dablemont, C. G. Hamaker, R. Thouvenot, Z. Sojka, M. Che, E. A. Maatta, A. Proust, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9150–9160.
- [52] L. K. Yan, Z. Don, W. Guan, S. Q. Shi, Z. M. Su, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5126–5129.
- [53] G. Marcu, I. Ciogolas, *Rev. Roum. Chim.* **1979**, 24, 1049–1052.
- [54] F. Zonneville, C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2751–2757.
- [55] P. A. Korovchenko, R. A. Gazarov, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 1174–1177.
- [56] X. Wei, R. E. Bachman, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10248–10253.
- [57] a) X. Wei, M. H. Dickman, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10254–10255; b) M. N. Sokolov, S. A. Adonin, P. L. Sinkovich, C. Vicent, D. A. Mainichev, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2012**, DOI: 10.1039/C2DT30655G.
- [58] H. Liu, W. Sun, B. Yue, S. Jin, J. Deng, G. Xie, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, 27, 551–566.
- [59] H.-Z. Liu, J.-Y. Xu, W.-L. Sun, X.-R. Lin, X.-Y. Jin, *Wuji Huaxue Xuebao* **2000**, 16, 310–314.
- [60] W. Sun, H. Liu, J. Kong, G. Xie, J. Deng, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 437, 67–76.
- [61] M. N. Sokolov, S. A. Adonin, D. A. Mainichev, C. Vicent, N. F. Zakharchuk, A. M. Danilenko, V. P. Fedin, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7833–7835.
- [62] G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, K. I. Matveev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 551–555.
- [63] N. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, V. A. Likhobolov, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 114, 131–139.
- [64] a) R. A. Gazarov, V. A. Shirokov, P. A. Petrov, V. A. Dyatlov, Yu. A. Egorov, Patent of Russian Federation 2064828, **1996**; b) I. V. Vorontsova, P. A. Korovchenko, R. A. Gazarov, *Mendelev Chem. J.* **1998**, 42, 242–247.
- [65] D.-L. Duan, Z.-Z. Wang, Y.-W. Gu, A.-M. Yang, *Yunnan Xuebao Ziran Kexueban* **2001**, 23, 447–453.
- [66] a) Y. Xie, W. L. Sun, H. Z. Liu, J. L. Kong, G. Y. Xie, J. Q. Deng, *Chem. Res. Chin. Univ.* **1998**, 14, 87–89; b) Y. Xie, W. L. Sun, H. Z. Daxue Liu, J. L. Kong, G. Y. Xie, J. Q. Deng, *Anal. Lett.* **1998**, 31, 2009–2024.
- [67] V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Neumann, *New J. Chem.* **2002**, 26, 272–274.
- [68] N. A. Vladimirov, P. A. Korovchenko, R. A. Gazarov, L. M. Kustov, A. V. Ivanov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 2382–2385.
- [69] N. I. Kuznetsova, L. I. Kuznetsova, *Kinet. Catal.* **2009**, 50, 1–10.
- [70] V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3529–3532.
- [71] H. Liu, W. Sun, P. Li, Z. Chen, S. Jin, J. Deng, G. Xie, Q. Shao, S. Chen, *Fudan Xuebao Ziran Kexueban* **1997**, 36, 449–456.
- [72] U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, T. Ozeki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, 59, m152–m155.
- [73] R. Cao, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, P. Kögerler, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9520–9522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9380–9382.

- [74] U. Kortz, U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, M. H. Dickman, G. B. Jameson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9523–9524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9383–9384.
- [75] H. I. S. Nogueira, F. A. A. Paz, P. A. F. Teixeira, J. Klinowski, *Chem. Commun.* **2006**, 2953–2955.
- [76] M. Leyrie, G. Hervé, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 233–237.
- [77] F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, A. Tézé, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1746–1752.
- [78] R. Neumann, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5753–5760.
- [79] R. Neumann, A. M. Khenkin, M. Dahan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1740–1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1587–1589.
- [80] R. Neumann, M. Dahan, *Nature* **1997**, *388*, 353–355.
- [81] R. Neumann, M. Dahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11969–11976.
- [82] C. X. Yin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4175–4188.
- [83] a) R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 169–183; b) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, S. Sloboda-Rozner, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1721–1728; c) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Seebach, A. Beck, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8222–8231.
- [84] a) A. R. Howells, A. Sankarraj, C. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12258–12259; b) „Di-ruthenium-substituted polyoxometalate electrocatalyst and method of oxygen generation“: C. G. Shannon, A. R. Howells, U.S. Pat. Appl. Publ., US 20050112055A1 20050526, **2005**.
- [85] A. M. Morris, O. P. Anderson, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4411–4420.
- [86] J.-Y. Xu, S.-L. Jin, B. Yue, X.-R. Lin, M.-X. Li, G.-Y. Xie, *Fudan Xuebao Ziran Kexueban* **2001**, *40*, 424–428.
- [87] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960–3963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899.
- [88] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [89] S. Yamaguchi, K. Uehara, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 328–329.
- [90] A. Sartorel, P. Miro, E. Salvadori, S. Romain, M. Carraro, G. Scorrano, M. Di Valentin, A. Llobet, C. Bo, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16051–16053.
- [91] G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5972–5974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5888–5890.
- [92] Y. V. Geletii, Z. Q. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Q. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522–7523.
- [93] M. Orlandi, R. Argazzi, A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio, F. Scandola, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3152–3154.
- [94] F. Puntoriero, G. La Ganga, A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4725–4727.
- [95] a) F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, B. R. Gonzalez, H. Amenitsch, T. Da Ros, L. Casalis, A. Goldoni, M. Marcaccio, G. Scorrano, G. Scoles, F. Paolucci, M. Prato, M. Bonchio, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 826–831; b) A. Llobet, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 804–805.
- [96] D. Quiñero, A. L. Kaledin, A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. Besson, C. L. Hill, D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 535–542.
- [97] S. Piccinin, S. Fabris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7666–7674.
- [98] A. Sartorel, M. Truccolo, S. Berardi, M. Gardan, M. Carraro, F. M. Toma, G. Scorrano, M. Prato, M. Bonchio, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1716–1718.
- [99] H. Ma, S. Shi, Z. Zhang, H. Pang, Y. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648*, 128–133.
- [100] a) C. Besson, Z. Huang, Y. V. Geletii, S. Lense, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, T. Lian, A. Proust, C. L. Hill, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2784–2786; b) I. V. Kalina, N. V. Izarova, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7442–7444.
- [101] S. W. Chen, R. Villanneau, Y. L. Li, L. M. Chamoreau, K. Boubekeur, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2137–2142.
- [102] J.-Y. Xu, P. Li, X.-R. Lin, M.-X. Li, S.-L. Jin, G.-Y. Xie, W.-L. Sun, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2001**, *22*, 520–523.
- [103] C. M. Tourné, G. F. Tourné, F. Zonneville, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 143–155.
- [104] a) R. Neumann, A. M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 169–180; b) M. N. Sokolov, S. A. Adonin, P. A. Abramov, D. A. Mainichev, N. F. Zakharchuk, V. P. Fedin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6666–6668.
- [105] S. J. Angus-Dunne, R. C. Burns, D. C. Craig, G. A. Lawrance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 523–524.
- [106] W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577–1584.
- [107] L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, V. A. Likholobov, L. S. Dovlitova, A. A. Vlasov, V. V. Malakhov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 838–845.
- [108] R. Villanneau, S. Renaudineau, P. Herson, K. Boubekeur, R. Thouvenot, A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 479–488.
- [109] L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, H. Borrmann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8367–8372.
- [110] a) L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, L. Daniels, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3034–3041; b) L.-H. Bi, M. Reicke, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, R. Clark, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3915–3920.
- [111] B. Krebs, E. Droste, M. Piepenbrink in *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**, S. 89–99.
- [112] L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, N. I. Kuznetsova, L. S. Dovlitova, A. A. Vlasov, V. A. Likholobov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 690–695.
- [113] C. Ratiu, D. Macarovici, T. Budiu, R. Vătulescu, *Rev. Chim.* **1998**, *49*, 497–500.
- [114] N. V. Izarova, A. Banerjee, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10379–10386.
- [115] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **1998**, 1491–1492.
- [116] Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2484–2487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2434–2437.
- [117] L. Zeng, Y. Q. Chen, G. C. Liu, J. X. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2009**, *930*, 176–179.
- [118] a) T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948–11949; b) T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2877 (addition/correction); c) T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* **2004**, *306*, 2074–2077; d) R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kogerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11118–11133.

- [119] a) T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjó, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9533–9533; b) T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* **2012**, *337*, 290–290; c) R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9532–9532.
- [120] a) K. P. O'Halloran, C. Zhao, N. S. Ando, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, P. M. B. Piccoli, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. Bobyr, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Stein, T. M. Anderson, R. Cao, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, W. A. Neiwert, X. Fang, K. Morokuma, S. Wu, P. Kögerler, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7025–7031; b) C. M. Tourné, G. M. Tourné, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1211–1220.
- [121] a) *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 32–34; b) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2305–2308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2270–2273; c) C. L. Hill, L. Delannoy, D. C. Duncan, I. A. Weinstock, R. F. Renneke, R. S. Reiner, R. H. Atalla, J. W. Han, D. A. Hillesheim, R. Cao, T. M. Anderson, N. M. Okun, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 305–312; d) R. Cao, J. W. Han, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, K. Hardcastle, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, M. L. Kirk, D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Adv. Inorg. Chem.* **2008**, *60*, 245–272.
- [122] A. M. Khenkin, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3331–3339.
- [123] L. Bi, F. Hussain, U. Kortz, M. Sadakane, M. H. Dickman, *Chem. Commun.* **2004**, 1420–1421.
- [124] L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjó, *Dalton Trans.* **2004**, 3184–3190.
- [125] D. Laurencin, R. Villanneau, H. Gerard, A. Proust, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6345–6355.
- [126] D. Laurencin, R. Thouvenot, K. Boubekeur, P. Gouzerh, A. Proust, *C. R. Chim.* **2012**, *15*, 135–142.
- [127] L.-H. Bi, M. H. Dickman, U. Kortz, I. Dix, *Chem. Commun.* **2005**, 3962–3964.
- [128] L.-H. Bi, S. S. Mal, N. H. Nsouli, M. H. Dickman, U. Kortz, S. Nelluta, N. S. Dalal, M. Prinz, G. Hofmann, M. Neumann, *J. Cluster Sci.* **2008**, *19*, 259–273.
- [129] L. H. Bi, B. Li, S. Bi, L. X. Wu, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1401–1407.
- [130] L. H. Bi, B. Wang, G. F. Hou, B. Li, L. X. Wu, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3511–3514.
- [131] L. H. Bi, B. Li, L. X. Wu, K. Z. Shao, Z. M. Su, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 83–88.
- [132] X. Wei, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 130–131.
- [133] N. N. Sveshnikov, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2721–2727.
- [134] a) M. E. Tess, J. A. Cox, *Electroanalysis* **1998**, *10*, 1237–1240; b) J. A. Cox, S. D. Holmstrom, M. E. Tess, *Talanta* **2000**, *52*, 1081–1086; c) A. M. Kijak, R. K. Perdue, J. A. Cox, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 376–380; d) K. M. Wiaderek, J. A. Cox, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3537–3542.
- [135] R. Cao, H. Y. Ma, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5596–5598.
- [136] a) M. Kato, C. N. Kato, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 982–985; b) C. N. Kato, Y. Morii, S. Hattori, R. Nakayama, Y. Makino, H. Uno, *Dalton Trans.* **2012**, DOI: 10.1039/C2DT30915G.
- [137] a) J. A. F. Gamelas, H. M. Carapuca, M. S. Balula, D. V. Evtuguin, W. Schlindwein, F. G. Figueiras, V. S. Amaral, A. M. V. Cavaleiro, *Polyhedron* **2010**, *29*, 3066–3073; b) P.-E. Car, M. Guttentag, K. K. Baldrige, R. Alberto, G. R. Patzke, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1680–1688.
- [138] U. Kortz, A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2038–2042.
- [139] G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, *Polyoxometalate Molecular Science, NATO Sci. Ser. II* (Hrsg.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope), **2003**, S. 33–54.
- [140] a) L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, V. A. Likhonolobov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1294–1300; b) L. I. Kuznetsova, V. A. Likhonolobov, L. G. Detusheva, *Kinet. Catal.* **1993**, *34*, 914–916.
- [141] a) T. Oonaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Y. Matsubara, Y. Kera, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2005**, *48*, 178–179; b) T. Oonaka, K. Takenouchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Y. Kera, Y. Matsubara, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2007**, *50*, 16–22; c) T. Oonaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Y. Matsubara, Y. Kera, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2006**, *49*, 43–44; d) T. Oonaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Y. Kera, Y. Matsubara, *Catal. Today* **2006**, *111*, 354–360.
- [142] a) W. Gibbs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1384; b) W. Gibbs, *Am. Chem. J.* **1895**, *17*, 73–91.
- [143] A. Rosenheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 2397–2400.
- [144] a) E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjó, 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; b) J. C. Goloboy, W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3614–3616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3562–3564.
- [145] N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjó, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7504–7506.
- [146] M. Barsukova, N. V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjó, V. Ramachandran, N. S. Dalal, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9076–9085.
- [147] M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, R. Barrett, Z. Wang, J. van Tol, H. W. Kroto, N. S. Dalal, B. Keita, D. Heller, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6167–6171.
- [148] Z.-G. Lin, B. Wang, J. Cao, B.-K. Chen, Y.-Z. Gao, Y.-N. Chi, C. Xu, X.-Q. Huang, R.-D. Han, S.-Y. Su, C.-W. Hu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4435–4437.
- [149] M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, R. Barrett, Z. Wang, J. van Tol, H. W. Kroto, N. S. Dalal, P. Jiménez-Lozano, J. J. Carbó, J. M. Poblet, M. von Gerner, T. Drewello, P. de Oliveira, B. Keita, U. Kortz, eingereicht.
- [150] M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjó, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2688–2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2639–2642.
- [151] 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.
- [152] M. Delferro, C. Graiff, L. Elviri, G. Predieri, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4479–4481.
- [153] F. Xu, R. A. Scullion, J. Yan, H. N. Miras, C. Busche, A. Scandurra, B. Pignataro, D.-L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4684–4686.
- [154] N. V. Izarova, N. Vankova, A. Banerjee, G. B. Jameson, T. Heine, F. Schinle, O. Hampe, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7975–7980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7807–7811.
- [155] M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170.
- [156] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 912–915.
- [157] a) D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3589–3590; b) D. D. Dexter, *Ph.D. Thesis*, Georgetown University, **1968**.

- [158] a) N. V. Izarova, N. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjö, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886–1889; b) Y. Xiang, N. V. Izarova, F. Schinle, O. Hampe, B. Keita, U. Kortz, *Chem Commun.* **2012**, DOI: 10.1039/C2CC33795A.
- [159] a) S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3843–3846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3777–3780; b) S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, A. Müller, S. Nellutla, N. Kaur, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjö, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1186–1195.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



HANS R. KRICHELDORF

Menschen und ihre Materialien

Von der Steinzeit bis heute

ISBN: 978-3-527-33082-9

September 2012 248 S. mit 31 Abb. und 10 Tab.

Gebunden € 24,90

Ob es die Gewinnung der ersten Erze war, die Erfindung des Papiers oder die Synthetisierung moderner Kunststoffe – die Geschichte der Menschheit ist auch die Geschichte der von ihr verwendeten Materialien. Nicht von ungefähr wurden ganze Entwicklungsepochen wie die Stein- oder Eisenzeit nach einzelnen Werkstoffen benannt.

Für gewöhnlich stellt die Geschichtsschreibung politische und philosophische Konzepte in den Vordergrund – Hans R. Kricheldorfs Streifzug macht dem Leser jedoch deutlich, wie sehr unsere Zivilisationsgeschichte an die verfügbaren materiellen Grundlagen jeder Zeit gekoppelt ist. Ein aufschlussreiches Unterfangen: ohne Papier kein Buchdruck und ohne Stahl keine Industrialisierung, wie wir sie kennen.



WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2012