

Einbau von Platin(IV) in Polyoxometallate: Synthese von $[H_2Pt^{IV}V_9O_{28}]^{5-}$ und Charakterisierung durch ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie**

Uk Lee,* Hea-Chung Joo, Ki-Min Park, Sib Sankar Mal, Ulrich Kortz,* Bineta Keita und Louis Nadjo

Die Stoffgruppe der Polyoxometallate (POMs) umfasst kanten- und eckenverknüpfte $\{MO_6\}$ -Oktaeder mit Ionen der frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen (z.B. W^{VI} , V^V).^[1] POMs sind eigenständige molekulare Einheiten, die in den vergangenen 30 Jahren wegen ihrer vielfältigen Strukturen und Zusammensetzungen zunehmend an Interesse gewonnen haben. Da zusätzlich Löslichkeit, Redoxaktivität, Farbe, thermische Stabilität, Ladungsdichte und weitere Eigenschaften eingestellt werden können, eignen sich POMs potenziell für Anwendungen in Katalyse, Magnetismus, Bio- und Nanotechnologie, Medizin und Materialwissenschaften.^[2]

Die Polyoxovanadate (POVs), eine Unterklasse der POMs, zeigen ebenfalls vielfältige Strukturen,^[1,2] weil das Vanadiumzentrum unterschiedliche Koordinationsgeometrien annehmen kann (z.B. oktaedrisch, quadratisch-pyramidal und tetraedrisch). Darüber hinaus fällt die Reduktion von der

Oxidationsstufe + V nach + IV leicht, und als Ergebnis können gemischvalente POVs gebildet werden.^[3] Deshalb sind POVs sehr interessant für Redoxanwendungen in Katalyse und Materialwissenschaften.^[4]

POVs decken in Größe, Gestalt und Zusammensetzung einen großen Bereich ab, doch sie sind noch nicht so weitgehend untersucht worden wie Polyoxowolframate und -molybdate.^[2] Speziell Müller und Mitarbeiter haben einige reduzierte und gemischvalente Heteropolyoxovanadate beschrieben.^[5] Sie isolierten Clathrat-ähnliche POVs mit zahlreichen Heteroatomgruppen wie Cl^- , N_3^- , $HCOO^-$ oder NO_2^- und zeigten, dass die Gestalt des eingeschlossenen Anions die Form und die Größe des resultierenden POV vorbestimmt.

Das wichtigste Isopolyvanadat, das Dekavanadation $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ (V_{10}),^[6] kann in Verbindungen in ein- bis vierfach protonierter Form isoliert werden.^[7] Über den Einbau anderer Übergangsmetalle in diese Struktur ist bislang jedoch noch nicht berichtet worden. Insbesondere würde die Substitution eines oder mehrerer Vanadiumatome durch späte 4d- oder 5d-Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen (z. B. Pt^{IV} , Pd^{IV}) zu gemischmetallischen Derivaten mit vielversprechenden katalytischen Eigenschaften führen.

Bis heute sind nur wenige platinhaltige POMs bekannt; interessanterweise handelt es sich bei allen um Polyoxowolframate und -molybdate mit Anderson-Evans- oder Keggin-Struktur. Lee und Mitarbeiter berichteten 1983 über $[H_3Pt^{IV}W_6O_{24}]^{5-}$,^[8] und 1984 beschrieben Lee und Sasaki das α - und β -Isomer des Molybdänanalogs $[Pt^{IV}Mo_6O_{24}]^{8-}$.^[9] Lees Arbeitskreis hat in den letzten beiden Jahrzehnten Polyoxomolybdate und -wolframate des Typs $[H_xPt^{IV}M_6O_{24}]^{n-}$ ($M = Mo, W$) eingehend untersucht und zahlreiche Derivate mit unterschiedlichem Protonierungsgrad vorgestellt.^[10,11]

Lees Arbeitskreis berichtete 2003 auch über das Pt^{IV} -haltige Keggin-Ion $[\alpha\text{-Si}Pt^{IV}_2W_{10}O_{40}]^{8-}$, den ersten Oxokomplex eines späten Übergangsmetalls.^[12] Im Jahr 2004 publizierte Hill das Pt^{IV} -haltige Wolframatophosphat-Dimer $[O=Pt^{IV}(H_2O)(PW_9O_{34})_2]^{16-}$ vom Knoth-Typ, jedoch wurden weder ^{183}W - noch ^{195}Pt -NMR-Spektren gezeigt.^[13] Liu et al. beschrieben bereits 1997 das Pt^{IV} -haltige Wells-Dawson-Ion $[\alpha_2\text{-P}_2W_{17}Pt(OH_2)O_{61}]^{6-}$, aber die gezeigten ^{31}P - und ^{183}W -NMR-Spektren bestätigten diese Formel nicht.^[14]

Hier berichten wir über den Einbau von Pt^{IV} in das Dekavanadatgerüst. Das Polyanion $[H_2Pt^{IV}V_9O_{28}]^{5-}$ (**1**) wurde in einer simplen Eintopfreaktion aus stöchiometrischen Mengen an $Na_2[Pt(OH)_6]$ ^[15] mit $NaVO_3$ in wässriger Lösung bei pH 4.3 synthetisiert und als hydratisiertes Natriumsalz

[*] Prof. U. Lee

Department of Chemistry, Pukyong National University
599-1 Daeyeon-3dong, Nam-ku, Busan 608-737 (Südkorea)
Fax: (+ 82) 51-628-7432
E-Mail: uklee@pknu.ac.kr

S. S. Mal, Prof. U. Kortz

Jacobs University Bremen, School of Engineering and Science
P.O. Box 750 561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+ 49) 421-200-3229
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/schools/ses/ukortz/>

Dr. H.-C. Joo

Department of Chemistry, Dongeui University
San 24 Kaya-dong Busanjin-gu, Busan 614-714 (Südkorea)

Dr. K.-M. Park

The Research Institute of Natural Science
Gyeongsang National University, Jinju 660-701 (Südkorea)

Dr. B. Keita, Prof. L. Nadjo

Laboratoire de Chimie Physique
UMR 8000, CNRS, Equipe d'Electrochimie et Photoélectrochimie
Université Paris-Sud, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex (Frankreich)

** U.K. und U.L. danken den Forschungsgemeinschaften von Deutschland (DFG) und Korea (KOSEF) für die Unterstützung eines gemeinschaftlichen Projekts (KO-2288/6-1 und F03-2007-000-10024-0), durch das U.L. zwei Monate an der Jacobs University verbringen konnte. Wir danken Kazue Ishiwada (JEOL Germany GmbH) für Hilfe bei der Pt-NMR-Spektroskopie. Diese Arbeit wurde auch vom CNRS (UMR 8000) und von der Université Paris Sud 11 unterstützt. Abbildung 1 wurde mithilfe von Diamond Version 2.1e (Crystal Impact GbR) erstellt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$\text{Na}_5[\text{H}_2\text{PtV}_9\text{O}_{28}]\cdot 21\text{ H}_2\text{O}$ (**1a**) isoliert.^[16] Das Polyanion **1** zeigt die bekannte Dekavanadatstruktur, wobei eine der beiden zentralen Positionen nun regioselektiv durch Platin(IV) besetzt wird (Abbildung 1). Daher repräsentiert **1** das erste

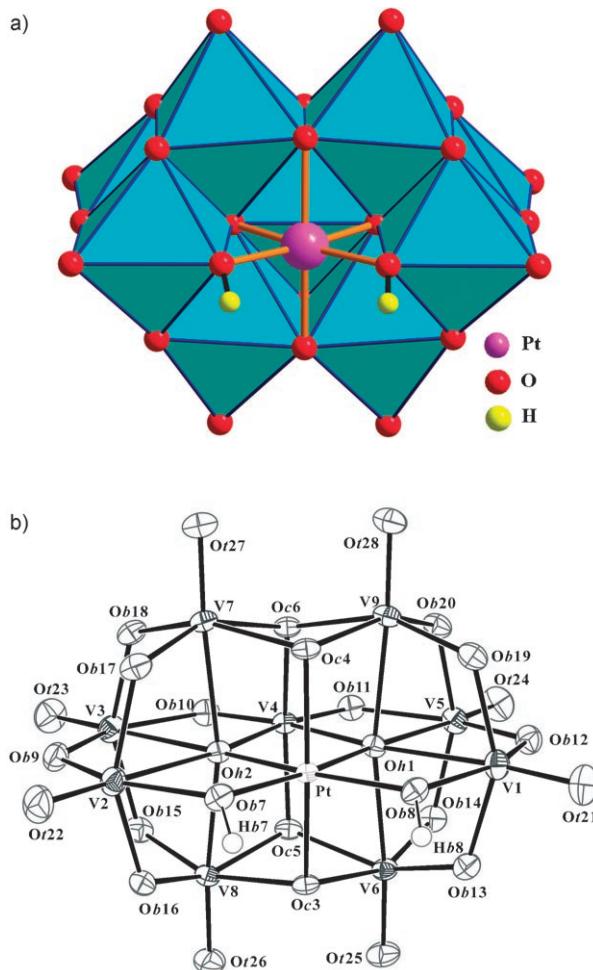


Abbildung 1. a) Polyederdarstellung von **1** ($\{\text{VO}_6\}$ -Oktader: hellblau). b) Kugel-Stab-Modell von **1** mit thermischen Ellipsoiden bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt-O_{h1} 1.985(3), Pt-O_{h2} 1.980(3), Pt-O_{c3} 2.020(3), Pt-O_{c4} 2.026(3), Pt-O_{b7} 2.027(3), Pt-O_{b8} 2.021(3); O_{h1}-Pt-O_{b7} 173.1(1), O_{h2}-Pt-O_{b8} 173.3(1), O_{c3}-Pt-O_{c4} 168.4(1), O_{h1}-Pt-O_{h2} 85.3(1), O_{h2}-Pt-O_{b7} 88.0(1), O_{h1}-Pt-O_{b8} 88.1(1), O_{b7}-Pt-O_{b8} 98.7(1).

Übergangsmetallsubstituierte Dekavanadatderivate und das erste Platin(IV)-haltige Polyoxyvanadat. Interessanterweise zeigt **1** keine Fehlordnung des Platin(IV)-Ions über die anderen acht Dekavanadatpositionen, die alle einen terminalen Oxoliganden tragen. Demnach bevorzugt das Pt^{IV}-Ion eine Koordinationsumgebung, die ausschließlich aus verbrückenden Oxoliganden besteht. Die Bindungslängen um das oktaedrisch koordinierte Platinzentrum sind sehr ähnlich (1.980(3)-2.027(3) Å, siehe Abbildung 1).

Das Polyanion **1** weist eine idealisierte C_{2v} -Symmetrie auf. Beide an **1** gebundene H-Atome (siehe Abbildung 1) wurden nicht nur durch eine Berechnung von Bindungsvalenzsummen (BVS),^[17] sondern auch aufgrund der Elektronendich-

teverteilung identifiziert, und die O···H-Bindung wurde mit der Distanz von 0.85(10) Å verfeinert. Diese Protonen sind besonders wichtig, weil sie im Festkörper durch die Bildung von vier O-H···O-Wasserstoffbrücken zwei Anionen zu einem Dimer $[\text{H}_4(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28})_2]^{10-}$ verknüpfen (siehe die Hintergrundinformationen). Wir haben auch Derivate von **1** mit unterschiedlichen Protonierungsgraden – $[\text{H}_x\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]^{(7-x)-}$ ($x = 2.5, 3, 4, 5$) – hergestellt und durch Einkristallröntgendiffraktometrie nachgewiesen. Da das $\{\text{PtO}_6\}$ -Oktaeder bedeutend größer ist als die neun $\{\text{VO}_6\}$ -Oktaeder, sollte in **1** einige Spannung vorliegen. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass **1** im Festkörper und in Lösung recht stabil ist.

Zur Ergänzung unserer Röntgenbeugungsuntersuchungen am Festkörper haben wir ^{51}V - und ^{195}Pt -NMR-Spektren von **1a** in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (RT, 5-mm-Röhrchen) mit Resonanzfrequenzen von 105.155 bzw. 85.941 MHz an einem 400 MHz JEOL ECX aufgenommen. Als Bezugswerte dienten die chemischen Verschiebungen von unverdünntem VOCl_3 und einer wässrigen 2 M $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ -Lösung; chemische Verschiebungen hin zum Tieffeld im Vergleich zu diesen Bezugssubstanzen werden mit positiven Werten angegeben. Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt nur drei breite Signale ($\delta = -371.4$, -450.3 und -475.1 ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von ungefähr 1:2:6 anstelle der erwarteten vier Signale mit relativen Intensitäten von 1:2:2:4. Nach Erwärmung der Lösung auf 60°C beobachteten wir allerdings eine Aufspaltung des sehr starken mittleren Signals (Intensität 6) in zwei Signale (2:4), was zu exakt dem erwarteten Spektrum führte ($\delta = -368.3$, -443.0, -446.9 und -471.5 ppm; Abbildung 2).

Aufgrund der relativen Intensitäten kann das größte Signal bei $\delta = -446.9$ ppm den vier äquivalenten Vanadiumzentren zugewiesen werden (blau, Abbildung 2), und das

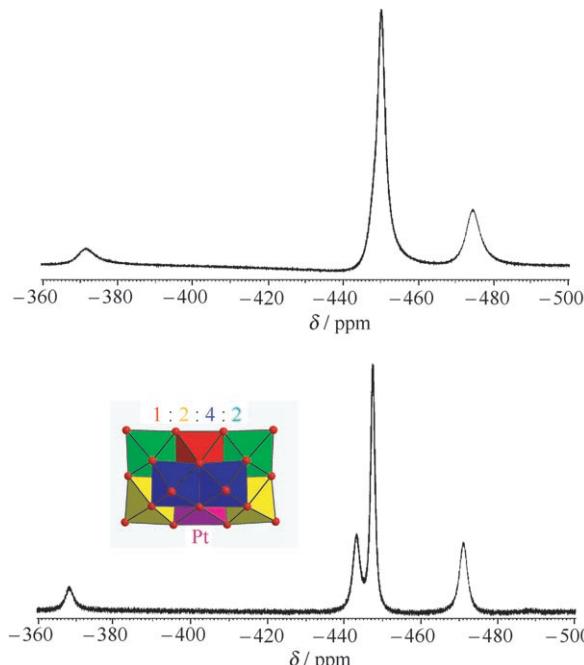


Abbildung 2. ^{51}V -NMR-Spektren einer Lösung von **1a** in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ bei 293 K (oben) und 333 K (unten).

kleinste Signal bei $\delta = -368.3$ ppm entspricht dem einzelnen Vanadiumion (rot). Die Situation ist etwas komplizierter bei den gelb und grün markierten Vanadiumzentren. Auf der Grundlage struktureller Erwägungen schlagen wir die folgende Zuordnung vor: $\delta = -443.0$ (gelb) und -471.5 ppm (grün).

Interessanterweise ist die temperaturinduzierte Veränderung des ^{51}V -NMR-Spektrums vollständig reversibel, denn nach Abkühlen der Lösung von **1** auf Raumtemperatur wurde wieder das Dreilinienspektrum beobachtet (Abbildung 2, oben). Mögliche Gründe für dieses Phänomen sind eine Abnahme der Halbwertsbreite des NMR-Signals mit steigender Temperatur und/oder eine Tieffeldverschiebung des NMR-Signals mit steigender Temperatur (um etwa 3 ppm). Außerdem könnte die Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers aus zwei Molekülen **1** wie im Festkörper von Bedeutung sein. Möglicherweise entspricht das NMR-Spektrum bei 293 K tatsächlich diesem schwach gebundenen Dimer, während die Temperaturerhöhung auf 333 K zum Zerfall in das Monomer **1** führt. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die Aufnahme des ^{51}V -NMR-Spektrums mehrere Stunden dauert. Wir planen daher eine Untersuchung der thermodynamischen Stabilität des Dimers mit Größenausschlusschromatographie, Ultrazentrifugieren oder Kryo-Massenspektrometrie.

Bereits vor über 30 Jahren untersuchten Pope und O'Donnell das Dekavanadation **V₁₀** durch ^{51}V -NMR-Spektroskopie in Lösung, und sie entdeckten eine pH-Abhängigkeit der chemischen Verschiebung.^[18] Seitdem haben auch andere Arbeitskreise ^{51}V - und ^{17}O -NMR-Studien an **V₁₀** durchgeführt,^[7a, 19] aber unseres Wissens sind keine Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von **V₁₀** veröffentlicht worden. Unsere Resultate zeigen, dass solche Untersuchungen interessant sein könnten, insbesondere für unterschiedlich stark protonierte Derivate von **V₁₀**.

Als nächstes untersuchten wir in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ gelöstes **1a** mithilfe von ^{195}Pt -NMR-Messungen. Diese Methode wurde zuvor erst einmal in der POM-Chemie eingesetzt, für $[\alpha\text{-SiPtW}_{11}\text{O}_{40}]^{6-}$ wurde dabei jedoch kein Signal beobachtet.^[20] Wir fanden das erwartete Singulett für **1** bei $\delta = 3832$ ppm (Abbildung 3). Das ^{195}Pt -NMR-Signal für den Vorstufe $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ erschien bei viel höherem Feld (3294 ppm). Die Resultate von ^{51}V - und ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie sind kon-

sistent mit der Struktur von **1** im Festkörper und belegen damit zweifelsfrei das Vorliegen des Polyanions auch in Lösung. Somit ist dies der erste Bericht über einen erfolgreichen Einsatz der ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie in der POM-Chemie.

Die Cyclovoltammogramme (CVs) von **1** und **V₁₀** zeigen jeweils ein Redoxpaar mit nahe zusammenliegenden Reduktionspotentialen (siehe Abbildung 4 sowie die

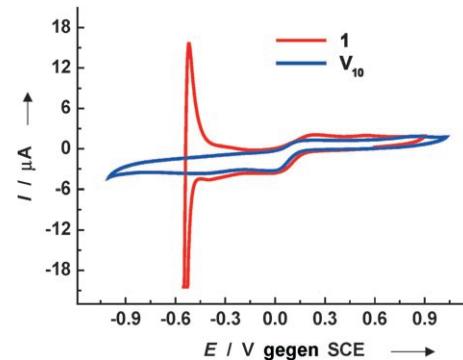


Abbildung 4. Überlagerung der Cyclovoltammogramme von **1** und **V₁₀** (2×10^{-4} M-Lösungen in 0.4 M $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{H}^+$ bei pH 5). Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: SCE. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mVs^{-1} .

Hintergrundinformationen für Details der elektrochemischen Messungen). Eine Elektrolyse bei konstantem Potential von $+0.03$ V an der Glaskohlenstoffelektrode zeigt einen Verbrauch von 8 Elektronen pro Molekül für beide Substanzen. Dieses Paar ist auf die Reduktion der V^{V} -Zentren zurückzuführen. Die anderen Wellen im CV von **1**, die bei Untersuchungen mit **V₁₀** nicht auftreten, sind der Reduktion des Pt^{IV} -Zentrums zuzuschreiben, einschließlich einem Nukleationsprozess mit anschließender Reduktion von Protonen am abgelagerten Pt^0 -Film. Nach Potentialumkehr wird die Oxidation des gebildeten Wasserstoffs beobachtet. Die Wasserstoffentwicklung läuft bei einem sehr geringen Überpotential ab, und die zugehörigen Tafel-Parameter passen gut zu den besten für Platinelektroden. Der abgelagerte Platinfilm zeigt auch eine gute Leistung bei der elektrochemischen Oxidation von CH_3OH . Wegen seiner definierten Zusammensetzung und Hydrolysebeständigkeit in Abwesenheit von Chlorid ist das molekulare Polyanion **1** ein guter Kandidat zur Entwicklung hoch aktiver Platinnanopartikel auf Kohlenstoffträgern.

Zusammenfassend haben wir ein Platin(IV)-Derivat des Dekavanadations synthetisiert und strukturanalytisch charakterisiert. Das Polyanion **1** repräsentiert das erste Pt^{IV} -haltige Polyoxovanadat und seine Charakterisierung mithilfe von ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie ist beispiellos in der POM-Chemie. Die einfache und direkte Synthese von **1** und die aussagekräftige ^{195}Pt -NMR-spektroskopische Analyse in Lösung sind wahrscheinlich auch auf laktäre Polyoxowolframate anwendbar und könnten daher die Synthese von Pt^{IV} -haltigen Heteropolywolframaten erleichtern. Wir haben bereits Lösungs- und Festkörperuntersuchungen an substituierten Wolframatosilicaten mit zwei Pt^{IV} -Atomen und

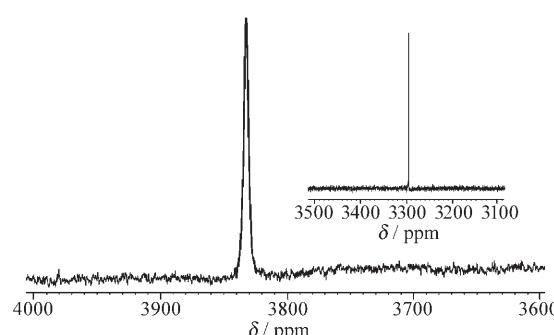


Abbildung 3. ^{195}Pt -NMR-Spektren von **1a** und der Vorstufe $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (Einschub) in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ bei 293 K.

Keggin- (wie $[\text{SiPt}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$) oder Anderson-Evans-Struktur (wie $[\text{H}_x\text{Pt}^{\text{IV}}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(8-x)-}$; M = W^{VI}, Mo^{VI}) durchgeführt. Momentan sind wir dabei, Pt^{IV}-Zentren in Heteropolywolframate mit freien Elektronenpaaren einzubauen, z. B. in die Krebs-Struktur. Wir sind ebenfalls an der Synthese von Pt^{IV}-haltigen Wolframatoephosphaten interessiert. Wir erachten die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie (und, falls anwendbar, auch ¹⁸³W-NMR-Spektroskopie) in Lösung als eine entscheidende analytische Methode für solche Projekte. Die beschriebenen Pt^{IV}-haltigen Polyanionen sind interessante Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen mit niedrigem Platingehalt. Wir planen deshalb elektrochemische-/katalytische sowie homogen- und heterogenkatalytische Untersuchungen.

Experimentelles

1a: $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (0.20 g, 0.67 mmol; synthetisiert nach Lit. [21]) wurde in 10 mL wässriger NaOH-Lösung (pH 11) gelöst und mit einer Lösung aus NaVO_3 (0.73 g, 6.0 mmol) in 20 mL H_2O versetzt. Anschließend wurde 30 Minuten im Wasserbad erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3 M Salpetersäure auf pH 4.3 eingestellt. Die Lösung wurde auf einem Wasserbad auf etwa 15 mL eingeengt. Nach einem Tag bildeten sich bei Raumtemperatur rotbraune hexagonal-prismatische Kristalle von **1a**, die durch Filtration isoliert und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 0.65 g (61%). IR für **1a**: $\tilde{\nu} = 988(\text{s}), 976(\text{s}), 846(\text{s}), 750(\text{s}), 648(\text{w}), 591(\text{sh}), 527(\text{m}), 431(\text{w}), 419 \text{ cm}^{-1} (\text{w})$. Elementaranalyse (%) ber. für **1a**: Na 7.2, V 28.7, Pt 12.2; gef.: Na 6.9, V 28.9, Pt 12.0.

Das Diagramm einer Thermoanalyse (20–900°C) und das IR-Spektrum von **1a** werden in den Hintergrundinformationen gezeigt.

Eingegangen am 11. Juli 2007,
veränderte Fassung am 18. Oktober 2007

Stichwörter: Anorganische Synthesen · NMR-Spektroskopie · Platin · Polyoxometallate · Röntgenbeugung

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [2] *Polyoxometalate Molecular Science* (Hrsg.: J. J. Borras-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **2004**.
- [3] M. Ishaque Khan, S. Ayesh, R. J. Doedens, M. H. Yu, C. J. O'Connor, *Chem. Commun.* **2005**, 4658–4660, zit. Lit.
- [4] a) A. M. Khenkin, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9988–9989; b) T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2524–2530.
- [5] a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328–2361; b) A. Müller, *Nature* **1991**, 352, 115.
- [6] H. T. Evans, Jr., *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 967–977.
- [7] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2991–3002; b) U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, 60, i22–i24, zit. Lit.
- [8] U. Lee, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 817–819.
- [9] U. Lee, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1984**, 1297–1300.
- [10] U. Lee, H.-C. Joo, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, i11–i13, zit. Lit.
- [11] U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, 60, i55–i57, zit. Lit.
- [12] U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, T. Ozeki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, 59, m152–m155.
- [13] 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.
- [14] H. Liu, W. Sun, P. Li, Z. Chen, S. Jin, J. Deng, G. Xie, Q. Shao, S. Chen, *Ziran Kexueban* **1997**, 36, 449–456.
- [15] Wir konnten das Guanidiniumsalz $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ der Pt^{IV}-Vorstufe $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ röntgenographisch untersuchen (kübisch, $F\bar{4}3m$, $a = 10.5763(2)$ Å). Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ ist in Abbildung 3 als Einschub gezeigt.
- [16] Kristalldaten für **1a**: Ein dunkelbrauner Block von **1a** ($0.42 \times 0.35 \times 0.21$ mm³) wurde an einen Glasfaden geklebt und zwecks Indizierung und Datensammlung bei 298 K mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) auf einem Stoe-STADI4-Einkristalldiffraktometer montiert. Von den 9856 einzigartigen Reflexen ($2\theta_{\max} = 54.94^\circ$), wurden 8957 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.000$) als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$). Direkte Methoden wurden eingesetzt, um die Struktur zu lösen und um die Platin- und Vanadiumatome zu lokalisieren (SHELXS-97). Die übrigen Atome wurden sukzessive aufgrund ihrer Elektronendichte zugeordnet (SHELXL-97). Der abschließende Verfeinerungszyklus einschließlich der Bestimmung der Atomkoordinaten und anisotropen Thermalparametern von Pt-, V-, Na- und O-Atomen konvergierte bei $R = 0.034$ und $R_w = 0.086$ ($I > 2\sigma(I)$). Die beiden Wasserstoffatome Hb7 und Hb8, die über Ob7 bzw. Ob8 kovalent an **1a** gebunden sind, wurden aufgrund ihrer Elektronendichte identifiziert, und die Koordinaten wurden frei verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome des Kristallwassers wurden dagegen berechnet und mithilfe eines Reitermodells verfeinert, d.h. die thermischen Parameter wurden strikt mit denjenigen des jeweiligen Sauerstoffatoms korreliert, hier $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$. Min./max. Restelektronendichte: $-2.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (0.78 Å von H18A) und $2.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (1.21 Å von H18A). Routinemäßige Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet, und eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (Programm X-SHAPE, Stoe, 1996). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-418364 angefordert werden.
- [17] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247.
- [18] S. E. O'Donnell, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2290–2297.
- [19] a) M. A. Fedotov, R. I. Maksimovskaya, *J. Struct. Chem.* **2006**, 47, 952–978; L. P. Kazansky, T. Yamase, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6437–6448; b) O. W. Howarth, M. Jarrold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 503–506.
- [20] H. Nakajima, I. Honma, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A135–A137.
- [21] U. Lee, Y. Sasaki, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, 15, 37–45.