

# Selbstorganisation eines Heteropolyoxopalladat-Nanowürfels, [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>As<sup>V</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup>\*\*

Elena V. Chubarova, Michael H. Dickman, Bineta Keita, Louis Nadjo, Frédéric Miserque, Maria Mifsud, Isabel W. C. E. Arends und Ulrich Kortz\*

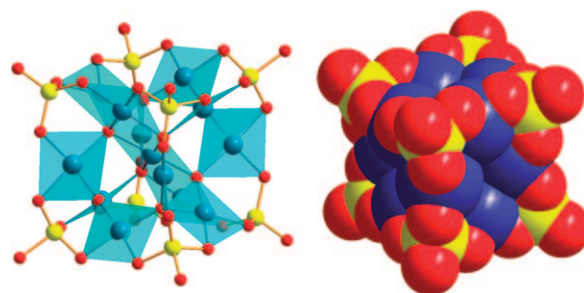
Die Bildung großer diskreter anionischer Metalloxidcluster durch selbstorganisierte Kondensation kleiner Metalloxidionen ist von stetig wachsendem Interesse.<sup>[1]</sup> Polyoxometallate (POMs) sind von den Metallen der Gruppen 5 und 6 (V, Nb, Ta, Mo und W) in ihren höheren Oxidationsstufen bekannt. POMs werden wegen ihrer Robustheit und oxidativen Stabilität vor allem als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen verwendet. Ihre Fähigkeit zur Bindung von Übergangsmetallen ermöglicht die Feinabstimmung ihrer Redoxeigenschaften.<sup>[2]</sup>

Palladiumoxid enthaltende Materialien haben während der letzten Jahre als Katalysatoren große Beachtung gefunden.<sup>[3]</sup> Zum Beispiel wurde ein Pd-Perowskit-Katalysator zur Verringerung von Fahrzeugemissionen eingesetzt.<sup>[3a]</sup> Dieser „intelligente Katalysator“ regeneriert sich selbst und weist eine außerordentlich lange Lebensdauer auf. Die Kombination von POMs (anionischen Übergangsmetalloxidclustern) und Palladium könnte sowohl für die homogene und heterogene oxidative Katalyse als auch für säurekatalysierte Reaktionen vielversprechend sein.<sup>[2a]</sup> Ein Gemisch aus einer bekannten Keggin-Heteropolysäure und einem Palladiumkatalysator wurde zur industriellen Synthese von Essigsäure aus Ethylen eingesetzt.<sup>[3c]</sup> Der Einbau von Palladiumionen in ein Polyoxowolframatgerüst war ein sehr schwieriger Syntheseschritt bei der Herstellung neuer Katalysatoren, die über nützliche Eigenschaften wie Selektivität und Effizienz bei der Umsetzung organischer Substrate verfügen.<sup>[2d,e,4]</sup> Die Exis-

tenz eines „reinen“ Polyoxopalladatclusters war indessen nicht voraussehbar.

Die Synthese nanostrukturierter Materialien ist vor allem auch wegen der großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisse interessant.<sup>[5]</sup> Gegenwärtig sind besonders Palladiumoxid enthaltende Nanomaterialien Gegenstand der Forschung, jedoch sind nur einige wenige und dabei sehr komplizierte Synthesemethoden bekannt.<sup>[3e-g]</sup> Diese gehen üblicherweise von der Oxidation dünner Palladiumfilme oder Nanopartikel aus, während molekulare Palladiumoxidcluster als Ausgangsmaterialien bis dato nicht bekannt waren.

Wir berichten hier über das erste Beispiel eines molekularen Palladiumoxidclusters. In unseren Ansätzen zur Isolierung Pd<sup>II</sup> enthaltender Wolframatoarsenate(V) fanden wir, dass PdCl<sub>2</sub> in wässrigem Acetatpuffer in einer Eintopfreaktion mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zum molekularen Polyoxopalladat [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>As<sup>V</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> (**Pd<sub>13</sub>**) reagiert (Abbildung 1). Das



**Abbildung 1.** Links: Polyeder/Kugel-Stab-Darstellung von [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>As<sup>V</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> (**Pd<sub>13</sub>**). Rechts: Kalottenmodell von **Pd<sub>13</sub>**. Pd blau, O rot, As gelb.

**Pd<sub>13</sub>**-Anion ist ein verzerrter Würfel mit einer Kantenlänge von etwa 1 nm. Die dreizehn Palladium(II)-Ionen behalten ihre planar-quadratische Koordination bei, was im Gegensatz zu allen anderen bekannten POMs steht, in denen die Metalle allgemein oktaedrisch koordiniert vorliegen.<sup>[1]</sup>

Die selbstorganisierte Bildung von **Pd<sub>13</sub>** hängt recht empfindlich von der Pd<sup>II</sup>-Konzentration und dem pH-Wert der wässrigen Lösung ab. Demzufolge werden merklich konzentrierte Palladium(II)-Lösungen eingesetzt (*c* = 0.1–0.15 mol L<sup>-1</sup>), bei einem pH-Wert zwischen 5 und 7. Das Polyanion **Pd<sub>13</sub>** wurde in Form des hydratisierten Natriumsalzes Na<sub>8</sub>[Pd<sub>13</sub>As<sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]·42H<sub>2</sub>O (**Na-Pd<sub>13</sub>**) gewonnen.<sup>[6]</sup> **Na-Pd<sub>13</sub>** ist in wässriger Lösung und in Form des Feststoffs luft- und lichtstabil und kann in unterschiedlichen Konzentrationen wiederholt aus Wasser umkristallisiert werden. Auch ist **Pd<sub>13</sub>** nach dem Auflösen in Wasser in einem breiten pH-Bereich

[\*] Dr. E. V. Chubarova,<sup>[a]</sup> Dr. M. H. Dickman, Prof. U. Kortz  
Jacobs University, School of Engineering and Science  
Postfach 750561, 28725 Bremen (Deutschland)  
Fax: (+49) 421-200-3229  
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de  
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/schools/ses/ukortz/>  
Dr. B. Keita, Prof. L. Nadjo  
Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud 11  
(Frankreich)  
Dr. F. Miserque  
Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces/CEA- Saclay/  
DEN/DANS/DPC/SCP, Gif-sur-Yvette Cedex (Frankreich)  
Dr. M. Mifsud, Prof. I. W. C. E. Arends  
Department of Biotechnology  
Delft University of Technology (Niederlande)

[†] Aktuelle Adresse: Biomedical & X-Ray Physics, Royal Institute of Technology, 10691 Stockholm (Schweden)

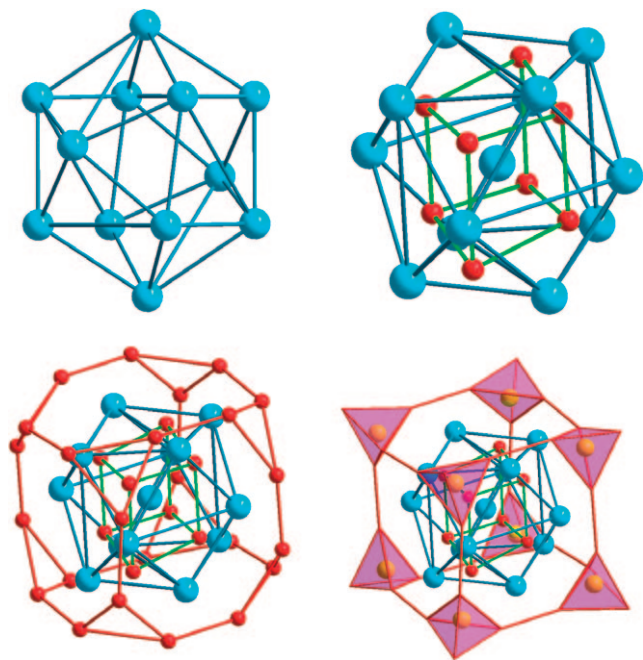
[\*\*] U.K. dankt der Jacobs University und ExxonMobil für Unterstützung. Diese Arbeit wurde durch das CNRS (UMR 8000) und die Université Paris-Sud 11 unterstützt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803527> zu finden.

reich von mindestens 3–9 stabil. Diese Eigenschaften ermöglichen die eingehende Untersuchung des intensiv farbigen  $\text{Pd}_{13}$  durch UV/Vis-Spektroskopie in Lösung, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die Struktur des  $\text{Pd}_{13}$  kann als ein Keplerat beschrieben werden. Sie besteht aus platonischen und archimedischen Körpern (regelmäßigen Vielflächern bzw. Vielflächern mit zwei Arten von Flächen, aber nur einer Art von Ecke, in der sich jeweils drei Kanten berühren) wie Würfeln, Quadern, Kuboktaedern und Ikosaedern, die ineinander verschachtelt sind (an eine russische Matroschkapupe erinnernd; Abbildung 2 und S1 in den Hintergrundinformationen).<sup>[7]</sup> Zwölf



**Abbildung 2.** Schalenstruktur von  $\text{Pd}_{13}$ , einer Matroschkapupe ähnelnd.

$\text{Pd}^{\text{II}}$ -Atome umgeben ein dreizehntes, zentrales  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Atom in einer annähernd ikosaedrischen Anordnung (verzerrt in Richtung eines Kuboktaeders), wie durch Einkristall-Röntgenbeugung gezeigt wurde (Abbildung 2, oben links). Die positiven Ladungen der  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ionen werden durch acht „innere“ Oxogruppen ausgeglichen, die eine verzerrte würfelförmige Hülle bilden (Abbildung 2, oben rechts), sowie durch 24 „äußere“ Oxogruppen, die eine trunzierte kubische Schale bilden. Der trunzierte  $\{\text{Pd}_{13}\text{O}_{32}\}^{38-}$ -Würfel (Abbildung 2, unten links) wird von acht positiv geladenen  $(\text{As}^{\text{V}}\text{O})^{3+}$ -Gruppen überkront (Abbildung 2, unten rechts).

Die terminalen As-O-Bindungen haben Längen von 1.653(4) bis 1.762(4) Å (As2-O2As 1.653(4), As1-O1As 1.678(4), As3-O3As 1.753(4), As4-O4As 1.762(4) Å). Unsere Analysen (XRD, Elementaranalyse, BVS) deuten auf die Gegenwart von sechs Protonen hin, die mit den acht terminalen Sauerstoffatomen des  $\text{Pd}_{13}$  assoziiert sind. Die acht überkronenden Arsen(V)-Ionen zeigen die gewöhnliche

vierfach koordinierte Tetraedergeometrie. Die dreizehn Palladiumatome in  $\text{Pd}_{13}$  haben eine für  $\text{Pd}^{\text{II}}$  übliche, vierfach koordinierte planar-quadratische Geometrie (Abbildung 1). Die Palladiumzentren sind über verbrückende  $\mu_3$ -Oxo- und  $\mu_4$ -Oxo-Liganden miteinander verbunden, mit „normalen“ Pd-O-Abständen im Bereich 1.95–2.09 Å. Der so gebildete  $\text{Pd}_{13}$ -„Nanowürfel“ hat eine Kantenlänge von ungefähr 1 nm und somit ein Volumen von ungefähr 1 nm<sup>3</sup>. Im Festkörper sind einzelne  $\text{Pd}_{13}$ -Moleküle von acht Natriumkationen (die alle durch XRD geortet werden konnten) und 42 Hydratwassermolekülen (bestimmt durch thermogravimetrische Analyse) umgeben, die ein Gerüst mit starken Wasserstoffbrücken bilden.

Die Struktur des  $\text{Pd}_{13}$  zeigt einige Analogien zum bekannten Keggin-Ion  $[\text{XO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$  (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Im  $\text{Pd}_{13}$  bilden die zwölf peripheren Palladiumatome ein verzerrtes Ikosaeder/Kuboktaeder, und im Keggin-Ion sind die zwölf oktaedrischen  $\text{MO}_6$ -Addenda ebenfalls auf den Ecken eines verzerrten Kuboktaeders platziert. Im  $\text{Pd}_{13}$  zeigen jedoch die zwölf äußeren  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ionen sowie auch das zentrale  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ion eine planar-quadratische Koordination (Abbildung 1). Dies bildet einen Gegensatz zu allen anderen bekannten POMs, in denen die Metallatome oktaedrisch koordiniert sind (oder seltener tetraedrisch, planar-pyramidal oder siebenfach koordiniert).<sup>[1]</sup> Demzufolge haben wir das erste Exemplar eines diskreten molekularen Heteropolyanions aus ausschließlich planar-quadratischen  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Addenda synthetisiert.

Einige Oxopalladat(II) enthaltende Festkörperstrukturen, z.B.  $[\text{Pd}_6\text{O}_{12}]^{12-}$ , waren bereits bekannt.<sup>[8]</sup> Jedoch sind diese im Allgemeinen nicht in üblichen Lösungsmitteln löslich, und sie enthalten keine diskreten Polyoxopalladatmoleküle.

Mit der Synthese von  $\text{Pd}_{13}$  konnten wir erstmalig zeigen, dass  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ionen ebenfalls POMs bilden können, und wir sehen keinen Grund, warum dies nicht auch für andere d<sup>8</sup>-Übergangsmetalle wie  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}$  oder  $\text{Ir}^{\text{I}}$  zutreffen sollte. Wir sind davon überzeugt, dass die  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ -Heterogruppen durch 1) andere  $\text{XO}_4$ -Gruppen (z.B.  $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ), 2)  $\text{XO}_3$ -Gruppen mit einsamen Elektronenpaaren (z.B.  $\text{X} = \text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ) oder 3)  $\text{RXO}_3$ -Gruppen mit anhängenden organischen funktionellen Gruppen (z.B.  $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$ ) ersetzt werden können.

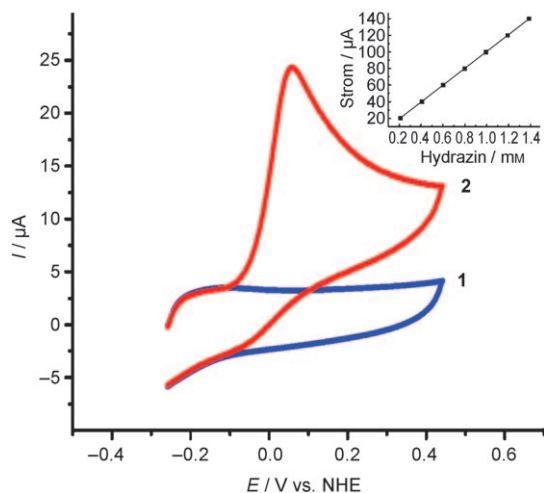
Die Struktur des  $\text{Pd}_{13}$  hat eine interessante Beziehung zum  $\text{Pd}_{13}^0$ , dem kleinsten stabilen Metallcluster des Jellium-Typs mit einer geschlossenen Elektronenhülle.<sup>[9,10]</sup> Der  $\text{Pd}_{13}^0$ -Cluster weist theoretisch eine ikosaedrische Symmetrie bestehend aus 13 Palladium(0)-Atomen auf: eines im Zentrum und zwölf weitere auf den zwölf äquivalenten Ecken eines Ikosaeders. Andererseits weisen die zwölf äußeren  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Atome im  $\text{Pd}_{13}$  eine planar-quadratische Geometrie auf und besetzen die Ecken eines verzerrten Ikosaeders. Als kleinster Cluster mit geschlossener Elektronenhülle hat  $\text{M}^0_{13}$  das größte Oberfläche-Volumen-Verhältnis, was für die Katalyse von größter Wichtigkeit ist. Das „nackte“  $\text{Pd}_{13}^0$  existiert nicht für sich, kann aber möglicherweise durch eine Ligandenhülle stabilisiert werden.

Partikel in der Größenordnung von Nanometern sind von zunehmender Wichtigkeit in der Oberflächenforschung, be-

sonders für Anwendungen in der Elektrokatalyse, wo sie zur Herstellung modifizierter Elektroden verwendet werden. Die effizientesten Elektrokatalysatoren sind Pd-basiert. Die elektrochemischen Eigenschaften des  $\text{Pd}_{13}$  ermöglichten uns seine Verwendung als Vorstufe für die Entwicklung solcher Elektroden (siehe auch Hintergrundinformationen). Das Cyclovoltammogramm von  $\text{Pd}_{13}$  zeigt im Wesentlichen die gleiche Charakteristik wie das von  $\text{Pd}^0$ , das aus  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Lösungen auf Glaskohlenstoff(GK)-Elektroden abgeschieden wurde. Die XPS-Analyse belegt, dass die Ablagerung von  $\text{Pd}_{13}$  hauptsächlich  $\text{Pd}^0$  enthält, mit sehr kleinen Mengen  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Wie erwartet, wurde auch Arsen in der Ablagerung gefunden. Die  $\text{Pd}_{13}$ -Ablagerung zeigt ein schnelleres elektrochemisch-kinetisches Verhalten als ein  $\text{PdSO}_4$ -Film unter vergleichbaren Bedingungen (Abbildung S4C).

Diese Beobachtungen bilden die Grundlage, um solche Filme zur Verbesserung der Kinetik elektrochemischer Prozesse zu nutzen. Als Testfall für das Verhalten einer modifizierten Elektrode mit einem aus Lösung abgeschiedenen  $\text{Pd}_{13}$ -Film wurde die elektrochemische Detektion von Hydrazin gewählt. Das elektrokatalytische Verhalten von Pd-Nanopartikeln auf Kohlenstoffmaterialien ist beschrieben worden, allerdings wurde mit GK als Substrat keine stabile Detektion beobachtet.<sup>[11]</sup> In einem Kontrollexperiment haben wir gefunden, dass aus  $\text{PdSO}_4$ -Lösung abgeschiedenes  $\text{Pd}^0$  gute, aber wenig dauerhafte Resultate für die Hydrazinoxidation liefert.

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Hydrazin-Oxidation bei pH 7.0 mit  $\text{Pd}_{13}$ -Katalysator auf einer GK-Elektrode. Das Diagramm belegt die schnelle Kinetik des zugrundeliegenden Prozesses. Die Elektrodenbasislinie bei Abwesenheit von



**Abbildung 3.** Das Cyclovoltammogramm zeigt die Basislinie einer GK-Elektrode, die in einer  $4 \times 10^{-5}$  M  $\text{Pd}_{13}$ -Lösung in 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{H}^+$ -Puffer pH 6 modifiziert wurde. Die Elektrode wurde aus der Lösung genommen, mit Millipore-Wasser gewaschen und dann in einer reinen Elektrolytlösung (pH 7, 0.4 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  +  $\text{NaOH}$ ) verwendet (Kurve 1). Die Kurve 2 zeigt die Oxidation von  $2.01 \times 10^{-4}$  M Hydrazin mit dieser modifizierten Elektrode im gleichen Medium von pH 7. Die Potentiale beziehen sich auf eine NHE-Referenzelektrode. Der Einschub zeigt die Stromintensität als Funktion der Konzentration von Hydrazin bei dessen Oxidation im Medium mit pH 7.  $R^2 = 0.999$ . Die Scangeschwindigkeit war in allen Fällen  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Hydrazin wird in Kurve 1 von Abbildung 3 gezeigt. Der Einschub zeigt einen perfekt linearen Anstieg des Stroms als Funktion der Hydrazinkonzentration von  $2.0 \times 10^{-4}$  M bis  $1.4 \times 10^{-3}$  M. Zu beachten ist, dass eine solche gute Linearität auch bei geringeren Hydrazinkonzentrationen im Bereich  $4.12 \times 10^{-5}$  M bis  $1.34 \times 10^{-4}$  M beobachtet wurde (Abbildung S7). Es scheint, als sei die Hydrazin-Oxidation diffusionskontrolliert.

Weiterhin zu erwähnen ist, dass die Signale regelmäßig im Spannungsbereich zwischen  $-0.020$  V und  $+0.070$  V auftreten, und zwar in mehreren unabhängigen Versuchen nach der Elektrodenpräparation und der Hydrazin-Oxidation. Bisher wurde mit der besten Elektrode für die Hydrazin-Oxidation ein voltammetrisches Signal bei einer mit Pd-Partikeln beschichteten Kohlenstoffnanoröhre beobachtet ( $+0.282$  V vs. NHE in einem Puffer mit pH 7).<sup>[11]</sup> Die Verschiebung des Potentials um 0.2–0.3 V für den durch Abscheidung von  $\text{Pd}_{13}$  auf GK erzeugten  $\text{Pd}^0$ -Film ist bemerkenswert. Daraus resultiert direkt, dass die Hydrazin-Oxidation weit entfernt von dem Potentialbereich erfolgt, in dem man das voltammetrische „Stripping“ von Palladiumpartikeln beobachten würde, was die bemerkenswerte Stabilität unseres Systems erklärt. Wir beschreiben somit erstmals eine stabile Pd-modifizierte GK-Elektrode für die Oxidation von Hydrazin. Diese bemerkenswerten Eigenschaften von  $\text{Pd}_{13}$  sollten insbesondere für Brennstoffzellen relevant sein, denn aktive Schichten aus nanostrukturiertem Metalloxid sollten die meisten Probleme bezüglich Lebensdauer und katalytischer Aktivität lösen können.

Die Entwicklung neuer Katalysatortypen mit höherer Effizienz für Reaktionen in Wasser ist ein aktuelles Forschungsziel.<sup>[12]</sup> Das Heteropalladat  $\text{Pd}_{13}$  hat ein großes Oberfläche-Volumen-Verhältnis und ist deshalb ein idealer homogener Katalysator. Andererseits könnte  $\text{Pd}_{13}$  in hochdispersiver Form auf Trägermaterial verankert werden, was zu heterogenen Katalysatoren führen würde.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus könnte  $\text{Pd}_{13}$  als neuartige molekulare Vorstufe für die Entwicklung verankerter oder freier Nanokatalysatoren auf atomarem/molekularem Maßstab Verwendung finden.

Wasserstabile Palladiumkatalysatoren (mit Bathophenanthrolin oder Neocuproin als Liganden) für die selektive Oxidation von Alkoholen mit Sauerstoff als terminalem Oxidationsmittel wurden kürzlich untersucht.<sup>[14]</sup> Diese Oxidationen erfordern die Koordination des  $\pi$ -sauren aromatischen Stickstoffs an das Palladiumzentrum, um die Fällung des Katalysators als unlösliches  $\text{Pd}^0$  vor der aerobischen Reoxidation zu  $\text{Pd}^{\text{II}}$  zu unterdrücken. Im Fall des Palladium-Neocuproin-Komplexes konnten wir zeigen, dass in Gegenwart eines Colösungsmittels Nanocluster gebildet werden. Diese Palladiumkatalysatoren gehören zu den aktivsten Katalysatoren, die zur Alkoholorxidation eingesetzt wurden,<sup>[15]</sup> und für die Oxidation von 2-Octanol zu 2-Octanon wurden TOFs über  $500 \text{ h}^{-1}$  erreicht.<sup>[14c]</sup>

In Anlehnung an diese Studien haben wir die Aktivität von  $\text{Pd}_{13}$ -Lösungen sowohl in reinem Wasser als auch in Gegenwart eines Colösungsmittels untersucht. In ersten Experimenten wurde Benzylalkohol als Modellsubstrat für primäre Alkohole untersucht. Die Reaktionen wurden bei  $100^\circ\text{C}$  und 30 bar Druck (2.1 bar Sauerstoffpartialdruck) ausgeführt und ergaben eine Ausbeute von 54 % Benzal-



hyd nach 12 h, neben 11 % Benzoesäure (Tabelle 1). Die fortschreitende Oxidation von Benzaldehyd konnte durch die Zugabe von TEMPO als Radikalinhibitor nicht aufgehalten

**Tabelle 1:** Oxidation von Alkoholen mit  $\text{Pd}_{13}$  als Katalysator.<sup>[a]</sup>

	Mol-% Pd	t [h]	TON <sup>[d]</sup>	Selekt. [%] für Aldehyd oder Keton <sup>[e]</sup>
Benzylalkohol	0.5	12	106	80
Benzylalkohol	1.0	5	40	100
Benzylalkohol <sup>[b]</sup>	0.5	5	98	100
2-Hexanol <sup>[b,c]</sup>	0.5	5	10	100

[a] Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 30 bar  $\text{O}_2$ (8%)/ $\text{N}_2$ -Gemisch, 100 °C. [b] 50 bar 8%  $\text{O}_2$ -Gemisch. [c] 10 mmol 2-Hexanol, 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$ /Ethylencarbonat-Gemisch (1:1). [d] TON: mmol Produkt (Benzaldehyd oder 2-Hexanon) pro mmol Pd. [e] Produktselektivität in Bezug auf umgesetzten Alkohol.

werden (Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, freies Radikal). Bei kürzeren Zeiten und Verwendung von mehr Sauerstoff trat jedoch keine Überoxidation ein (Tabelle 1). In diesem Fall konnte eine Selektivität von 100 % für Benzaldehyd erreicht werden, mit 49 % Ausbeute für Benzaldehyd nach 5 h, und einer TON von 49 (basierend auf Gesamt-Pd). Unter vergleichbaren Bedingungen, nun aber unter Verwendung eines Colösungsmittels, konnte 2-Hexanol ebenfalls oxidiert werden. 2-Hexanon wurde mit einer TON von 10 (basierend auf Gesamt-Pd) nach 5 h gebildet.

Die Ergebnisse belegen, dass  $\text{Pd}_{13}$  ein stabiler und aktiver Katalysator für die Oxidation von Alkoholen ist. Es werden keine  $\pi$ -sauren aromatischen Stickstoffliganden zur Stabilisierung des intermediären  $\text{Pd}^0$  in Lösung während der Oxidation mit Sauerstoff benötigt. Weitere Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen mit dem Ziel einer Erhöhung der  $\text{Pd}_{13}$ -Aktivität werden folgen.

Zusammenfassend haben wir mit lösungsschemischen Methoden ein neuartiges diskretes molekulares Polyanion eines späten Übergangsmetalls hergestellt. In den letzten Jahrzehnten wurden große Fortschritte in der Chemie früher Übergangsmetall-Polyoxoanionen verzeichnet. Alle Anstrengungen, die Ergebnisse auf späte Übergangsmetalle zu übertragen, waren jedoch von geringem Erfolg. Unsere Arbeit kann als Durchbruch für die Synthese von diskreten Polyoxopalladaten in Lösung betrachtet werden, das möglicherweise ein neues Forschungsfeld mit vielversprechenden Perspektiven eröffnet.

### Experimentelles

Synthese von  $\text{Pd}_{13}$ : 0.110 g (0.62 mmol)  $\text{PdCl}_2$  und 0.044 g (0.191 mmol)  $\text{As}_2\text{O}_5$  werden in 5 mL 0.5 M NaAc-Puffer (pH 6.1) gelöst. Unter Rühren wird die Lösung 90 min auf 80 °C erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei allmählich rotbraun. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Zur Kristallisation wird die Lösung bei Raumtemperatur eingeeengt. Innerhalb von einem Tag bilden sich rotbraune Quader. Ausb.: 0.050 g (28 %). IR (2 % KBr-Pressling, 1300–400  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 860(m), 800(s), 667(m), 654(sh), 621(m), 542(s), 526(sh), 474(sh), 459(sh), 420(w)  $\text{cm}^{-1}$ . Elementar-

analyse (ber. in %) für  $\text{Na}_8[\text{Pd}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (**Na-Pd<sub>13</sub>**): Na 5.15, Pd 38.8, As 16.8; gef.: Na 5.25, Pd 38.7, As 16.8. Das Thermogramm von **Na-Pd<sub>13</sub>** (20–1200 °C) ist in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 20. Juli 2008

Online veröffentlicht am 10. Oktober 2008

**Stichwörter:** Elektrochemie · Nanocluster · Oxidationskatalyse · Palladium · Polyoxometallate

- [1] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908–909; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 144, 75–77; c) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; d) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**; e) *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2002**; f) A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Nature* **1999**, 397, 48–50; g) P. Gouzerh, M. Che, *Actual. Chim.* **2006**, 298, 9–22; h) M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, B. R. Cherry, J. L. Krumhansl, T. M. Nenoff, A. M. Sattler, *Science* **2002**, 297, 996–998.
- [2] a) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407–455; b) U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 805–808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 793–796, zit. Lit.; c) W. B. Kim, T. Voith, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, *Science* **2004**, 305, 1280–1283; d) R. Neumann, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5753–5760; e) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1721–1728; f) M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, E. Fontananova, E. Drioli, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1119–1126.
- [3] a) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* **2002**, 418, 164–167; b) M. Misono, *Catal. Today* **2005**, 100, 95–100, zit. Lit.; c) M. Misono, *Chem. Commun.* **2001**, 1141–1152; d) T. L. Stuchinskaya, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Commun.* **2003**, 4, 417–422; e) S. Aggarwal, A. P. Monga, S. R. Perusse, R. Ramesh, V. Ballarotto, E. D. Williams, B. R. Chalamala, Y. Wei, R. H. Reuss, *Science* **2000**, 287, 2235–2237; f) K. Wada, K. Yano, T. Kondo, T. Mitsudo, *Catal. Today* **2006**, 117, 242–247, zit. Lit.; g) T. Schalow, B. Brandt, M. Laurin, S. Guimond, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, S. Schauermaier, J. Libuda, H.-J. Freund, *Top. Catal.* **2007**, 42, 387–391.
- [4] a) W. H. Knoch, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1577–1584; b) C. M. Tourné, G. F. Tourné, F. Zonneville, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 143–155; c) R. Neumann, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5753–5760; d) R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 117, 169–183; e) U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. de Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Fires, *Appl. Catal. A* **2001**, 211, 1–17; f) V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Neumann, *New J. Chem.* **2002**, 26, 272–274; g) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Seebach, A. K. Beck, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8222–8231; h) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1721–1728; i) S. J. Angus-Dunne, R. C. Burns, D. C. Craig, G. A. Lawrance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 523–524; j) L.-H. Bi, M. Reicke, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3915–3920; k) L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, H. Borrmann, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8367–8372; l) L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, L. Daniels, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3034–3041; m) 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. Nadjio, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948–11949; n) 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. Nadjio, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2877 (addition/correction).
- [5] J. Y. Ying, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 1540–1548.
- [6] Kristalldaten für  $\text{Na}_8[\text{Pd}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (**Na-Pd<sub>13</sub>**): Ein roter Quader von **Na-Pd<sub>13</sub>** mit den Abmessungen  $0.11 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$  wurde mit Epoxyleber auf eine Glaskapillare aufgebracht. Indizierung und Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte bei 296 K auf einem Bruker D8 APEX II CCD mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Von den 90737 aufgenommenen Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} = 54.98^\circ$ , 99.2% komplett) waren 9204 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.119$ ), und 6236 Reflexe wurden als beobachtet bewertet ( $I > 2\sigma(I)$ ). Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet sowie eine Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS durchgeführt (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instrument Division; Madison, WI, **1995**). Direkte Methoden wurden verwendet, um die Palladiumatome zu lokalisieren (SHEXS-97). Die verbleibenden Atome wurden sukzessive in Fourier-Elektronendichtelisten gefunden (SHELXL-97). Der finale Verfeinerungszyklus, inklusive Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparametern (Pd, As, Na, und O Atome) konvergierte zu  $R = 0.045$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $R_w = 0.106$  (alle Daten). In der finalen Differenzliste betrug die minimale und maximale Restelektronendichte  $-1.22$  bzw.  $1.96 \text{ e \AA}^{-3}$ . 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-419698.
- [7] a) A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193–218; b) J. Echeverría, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **2008**, 2717–2725.
- [8] a) P. Sonne, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1004–1006; b) K.-H. Lii, S.-L. Wang, F.-L. Liao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2499–2502; c) J. Ling, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5686–5690; d) R. V. Panin, N. R. Khasanova, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, G. van Tendeloo, W. Schnelle, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1566–1574.
- [9] *Clusters and Colloids, From Theory to Application* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [10] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 916–918.
- [11] X. Ji, C. E. Banks, A. F. Holloway, K. Jurkschat, C. A. Thorgood, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 2481–2485, zit. Lit.
- [12] *Organic Reactions in Aqueous Media* (Hrsg.: C.-J. Li, T.-H. Chan), Wiley, New York, **1997**.
- [13] L. Chen, K. Zhu, L.-H. Bi, A. Suchopar, M. Reicke, G. Mathys, H. Jaensch, U. Kortz, R. M. Richards, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8457–8459.
- [14] a) I. W. C. E. Arends, G. J. ten Brink, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636–1639; b) I. W. C. E. Arends, G. J. ten Brink, M. Hoogenraad, G. Verspui, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *287*, 1341–1352; c) I. W. C. E. Arends, G. J. ten Brink, R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 246–254.
- [15] J. Muzart, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5789–5816.