

Edelmetallatschale: Das Polyoxo-6-vanado(V)-7-palladat(II) [Pd₇V₆O₂₄(OH)₂]^{6-**}

Natalya V. Izarova, Nina Vankova, Abhishek Banerjee, Geoffrey B. Jameson, Thomas Heine, Florian Schinle, Oliver Hampe und Ulrich Kortz*

Polyoxometallate (POMs) sind diskrete nanoskopische Metall-Oxo-Anionen mit einer enormen Strukturvielfalt und einer Vielzahl interessanter Eigenschaften, die zu potenziellen und realen Anwendungen in der Katalyse, analytischen Chemie, Nanotechnologie und Medizin sowie in magnetischen Systemen führen.^[1]

Kürzlich haben wir eine neue Unterklasse in der POM-Chemie entdeckt: Polyanionen, die aus quadratisch-planaren d⁸-Edelmetallionen aufgebaut sind.^[2] In allen Fällen basierte die Synthesestrategie auf der Kondensation von [Pd(H₂O)₄]²⁺- oder [Au(OH)₄]⁻-Komplexen in wässriger Lösung. Während in klassischen POMs aus Metallen der Gruppen 5 und 6 (V, Nb, Ta, Mo und W) die Metalle in hohen Oxidationsstufen vorliegen, scheint es im Fall von späten d⁸-Übergangsmetallionen absolut notwendig zu sein, Heterogruppen zu verwenden, um den Kondensationsprozess zu terminieren und diskrete Polyanionen zu isolieren. Bisher wurde gezeigt, dass nichtmetallbasierte Oxoanionen (z.B. Arsenat, Phenylarsonat, Phosphat und Selenit) als Heterogruppen fungieren können, wobei Polyoxopalladate mit zwei Strukturtypen – [MPd₁₂L₈O₃₂]ⁿ⁻ (M = Pd²⁺, Y³⁺, Ln³⁺; L = AsO³⁺, PhAs⁴⁺, Se⁴⁺)^[2a-d] und [Pd₁₂L₁₀O₄₀]^{m-} (L = PO³⁺, Se⁴⁺)^[2e,f] – und das Polyoxoaurat [Au₄As₄O₂₀]⁸⁻^[2g] erhalten wurden. Vor einigen Jahren haben Wickleder und Pley über die Festkörperstruktur des d⁷-Metallclusteranions [Pt^{III}₁₂O₈]⁶⁻

(SO₄)₁₂]⁴⁻ berichtet, das aus sechs hantelförmigen [Pt₂]⁶⁺-Ionen besteht, die durch Oxoliganden und Sulfat-Heterogruppen verknüpft sind. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Pt(NO₃)₂ mit konzentrierter H₂SO₄ bei 350 °C erhalten.^[3]

Wir wollten die Klasse der Edelmetallate hin zu Spezies mit Heterogruppen erweitern, die von alleine POMs bilden können, so wie das Vanadation. Es ist bekannt, dass Vanadium POMs mit einer großen Strukturvielfalt bildet, von kompakten Clustern wie [V₆O₁₈]⁶⁻ zu korb-, schalen-, ring- und käfigförmigen Wirtssystemen, die neutrale, kationische und anionische Gäste aufnehmen können. Die strukturelle Flexibilität von Polyoxovanadaten beruht auf der Fähigkeit von Vanadium, verschiedene Koordinationsgeometrien von tetraedrisch über quadratisch-pyramidal zu oktaedrisch anzunehmen und POMs in den Oxidationsstufen +5 und +4 zu bilden, was zu gemischtmetallischen oder sogar komplett reduzierten Polyanionen führen kann, die als nanoskopische Magnete fungieren können.^[1a,b,d,g,j,4] Darüber hinaus ist bekannt, dass Vanadium relativ einfach ein oder mehrere Addend-Atome in Polyoxomolybdaten und -wolframaten ersetzen kann.^[1a,c,5] Hayashis Gruppe berichtete über ein cyclisches Hexavanadat mit eingebautem Pd^{II}-Ion, [Pd^{II}V^V₆O₁₈]⁴⁻, das in einem organischen Medium synthetisiert wurde.^[4e] Daher entwickelten wir die Hypothese, dass gemischtmetallische Polyoxometallate durch kontrollierte Kondensation von Aquapalladat(II) in Gegenwart von Vanadat in wässriger Lösung erhalten werden könnten.

Hier stellen wir das Edelmetallat [Pd^{II}₇V^V₆O₂₄(OH)₂]⁶⁻ (Pd₇V₆) vor, das durch Erhitzen von Pd(OAc)₂ und Natriummetavanadat oder Natriumorthovanadat in 2M Kaliumacetatlösung bei pH 7.5 hergestellt und als gemischtes Kalium-Natrium-Heptahydrat-Salz K₅Na[Pd₇V₆O₂₄(OH)₂]₇H₂O (**1**) kristallisiert wurde. Mindestens drei miteinander im Wettbewerb stehende Prozesse laufen im Reaktionsgemisch ab: 1) Selbstorganisation von Pd₇V₆, 2) Bildung von Kalium-decavanadat (das immer als Nebenprodukt auftritt) und 3) Aggregation von Pd^{II}-Aqua- und -Hydroxo-Komplexen unter Bildung von unlöslichem Palladiumhydroxid. Um den dritten Prozess zu minimieren, wurden bei der Synthese von Pd₇V₆ Vanadationen im Überschuss verwendet, was in der Tat zu einer höheren Ausbeute an **1** führte. Dies liegt sehr wahrscheinlich daran, dass eine hohe Konzentration der Vanadat-Heterogruppe in Lösung den dritten Prozess minimiert. Die Isolierung von reinem, kristallinem **1** gelingt durch fraktionierende Kristallisation, und hier spielt die Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels eine wichtige Rolle (siehe *Experimentelles*). Verbindung **1** ist wasserlöslich und

[*] Dr. N. V. Izarova,^[+] Dr. N. Vankova, A. Banerjee, Prof. Dr. T. Heine, Prof. Dr. U. Kortz
Jacobs University, School of Engineering and Science
Postfach 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/ses/ukortz>
Prof. Dr. G. B. Jameson
Institute of Fundamental Sciences, Massey University
Palmerston North (Neuseeland)
F. Schinle, Priv.-Doz. Dr. O. Hampe
Institut für Nanotechnologie
Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)
Karlsruhe (Deutschland)

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

[**] U.K. dankt der Jacobs University und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-KO-2288/9-1) für Forschungsmittel. Die Abbildungen 1 und 2 wurden mithilfe von Diamond Version 3.2c erstellt (Copyright Crystal Impact). T.H. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (DFG HE 3543/12-1). O.H. bedankt sich für finanzielle Unterstützung durch das KIT (durch DFG-CFN und Helmholtz-Gemeinschaft).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001738> zu finden.

im Festkörper sowie gelöst in Gegenwart von Luft und Licht stabil.

Die intensiven IR-Banden von **1** bei 564 und 456 cm⁻¹ können den $\{PdO_4\}$ -Gruppen zugeordnet werden. Die schmale Bande bei 918 cm⁻¹ kommt von den Stretschwingsungen terminaler V=O-Gruppen, und die Signale bei 788, 746 und 636 cm⁻¹ gehören zu den symmetrischen und asymmetrischen V=O-V- und Pd=O-V-Schwingungen.^[6]

Das schalenförmige Pd_7V_6 mit idealisierter C_{2v} -Symmetrie besteht aus zwei identischen $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Einheiten (Abbildung 1 links oben), verknüpft durch vier μ_2 -Oxo-Brücken, und einem zusätzlichen Pd^{II}-Atom, das den Boden der

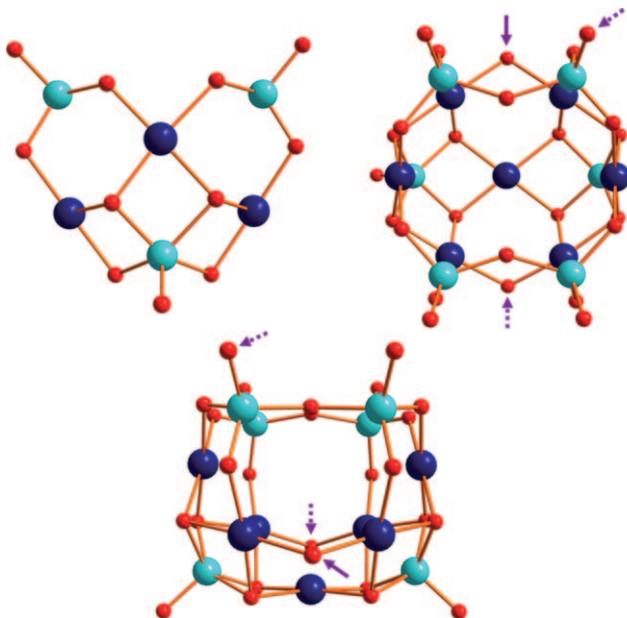


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell des $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Fragments (links oben), sowie von Pd_7V_6 mit Blick in den Hohlraum entlang der zweizähligen Symmetriechse (rechts oben) und von der Seite (unten). Farbcode: Pd dunkelblau, V türkis, O rot. Durchgehender Pfeil: vollständig protoniertes O-Atom, gestrichelte Pfeile: partiell protonierte O-Atome.

„Schale“ bildet.^[7] Das $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Fragment besteht aus drei quadratisch-planaren Pd^{II}- und drei V^V-Ionen mit zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen (eine quadratisch-pyramidale und zwei tetraedrische). Drei Pd^{II}-Ionen umgeben das V^V-Ion des ersten Typs, sodass jedes Pd-Ion von zwei zueinander *cis*-ständigen Sauerstoffatomen der $\{O_4\}$ -Basis der $\{VO_5\}$ -Pyramide koordiniert wird. Die vierte Position im $\{(O=V)(OPd)_4\}$ -„Stern“ ist durch ein weiteres Pd^{II}-Ion besetzt, das zwei $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Fragmente verknüpft (Abbildung 1 rechts oben). Daher ist jedes Sauerstoffatom der quadratischen Fläche der $\{VO_5\}$ -Pyramide μ_3 -verbrückend und verbindet die V^V-Ionen mit jeweils zwei Pd^{II}-Ionen (V=O 1.84(2)–1.97(3), Pd-O 1.96(2)–2.05(2) Å), während das fünfte Sauerstoffatom eine terminale Doppelbindung mit Vanadium bildet (V=O 1.58(2)–1.60(2) Å).

Die beiden oberen Vanadiumatome der $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Einheit sind tetraedrisch koordiniert (Abbildung 1 links oben). Zwei der vier an diese Vanadiumatome gebundenen Sauer-

stoffatome sind μ_2 -verbrückend zu den zentralen Pd^{II}-Ionen von $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ (V=O 1.65(3)–1.76(3), Pd-O 1.96(2)–2.08(2) Å). Ein weiteres Sauerstoffatom ist terminal koordinierend mit V=O-Bindungslängen von 1.62(3) bis 1.67(3) Å. Das vierte Sauerstoffatom verbindet zwei benachbarte V^V-Ionen und verknüpft so die beiden $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Fragmente (V=O 1.77(3)–1.82(3) Å). Eine weitere Verknüpfung der beiden Schalenbauteile wird durch zwei Sauerstoffatome gewährleistet, die die quadratisch-planare Koordinationsphäre der beiden äquivalenten Pd^{II}-Ionen in jeder $\{Pd_3V_3O_{11}\}$ -Einheit komplettieren (Pd-O 1.92(2)–2.08(2) Å; Abbildung 1 unten). Nach Bindungsvalenzsummenberechnungen^[8] ist eines der beiden Sauerstoffatome monoprotoniert und stellt somit einen μ_2 -verbrückenden Hydroxidliganden dar, während das zweite Sauerstoffatom lediglich partiell monoprotoniert ist. Die andere Position dieses zweiten Protons ist auf einem terminalen Sauerstoffatom eines der tetraedrisch koordinierten V^V-Ionen (siehe Hintergrundinformationen für Details).

Die Struktur von Pd_7V_6 zeigt im Hinblick auf die Anordnung der Sauerstoffatome einige Analogien zu den Strukturen der wohlbekannten Polyoxovanadate des $\{V_{18}O_{42}\}$ -Typs. Die 24 μ_3 -Oxoliganden in den Müller-Polyanionen $[H_7V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}(VO_4)]^{6-}$ und $[V^{IV}_{12}V^V_6O_{42}(SO_4)]^{8-}$ ^[9a,b] und in Yamases $[V^{IV}_{14}V^V_4O_{42}(PO_4)]^{11-}$ ^[9c] bilden einen verzerrten Rhombikuboktaeder (einen Archimedischen Körper mit acht dreieckigen und achtzehn quadratischen Flächen, Abbildung 2 links oben), wobei jede quadratische Fläche durch eine V=O-Gruppe „überdacht“ ist. In Pd_7V_6 spannen

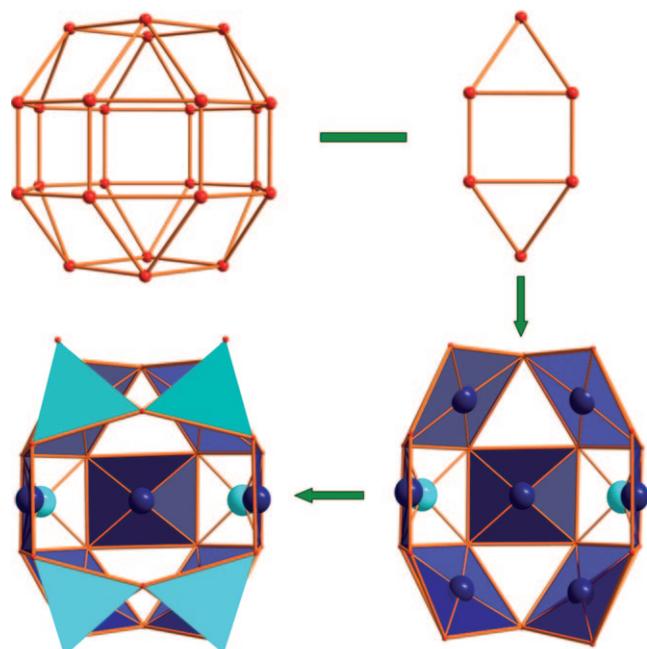


Abbildung 2. Kugel-Stab-Modell des $\{O_{24}\}$ -Rhombikuboktaeders (links oben) und der $\{O_6\}$ -Einheit, die von $\{O_{24}\}$ entfernt wird, was zu einem „lakunaren“ Rhombikuboktaeder $\{O_{18}\}$ in Pd_7V_6 führt. Kombinierte Polyeder-/Kugel-Stab-Darstellung des $\{Pd_7V_2O_{18}\}$ -Fragments (rechts unten) in Pd_7V_6 und von Pd_7V_6 selbst (links unten). Farbcode: O rot, V türkis, Pd dunkelblau; $\{PdO_4\}$ dunkelblaue Quadrate, $\{VO_4\}$ türkisfarbene Tetraeder.

18 der 24 Sauerstoffatome (nicht die terminalen und die 2 Sauerstoffatome, die die tetraedrisch koordinierten Vanadiumatome verknüpfen) einen „lakunaren“ Rhombikuboktaeder auf. Dieses Objekt lässt sich durch formale Entfernung von sechs Sauerstoffatomen, die ein Quadrat mit zwei kantenverknüpften dreieckigen Flächen bilden (Abbildung 2 rechts oben), aus einem vollständigen (Holo-)Rhombikuboktaeder (Abbildung 2 links oben) erklären. Somit weist unser lakunarer $\{O_{18}\}$ -Rhombikuboktaeder neun quadratische Flächen auf: sieben davon sind durch Pd^{II} -Ionen „überdacht“ und die beiden verbleibenden Quadrate, die mit den Pd^{II} -überdachten Quadraten kantenverknüpft sind, sind von pentakoordinierten V^V -Ionen überdacht. Die Pd^{II} -Ionen liegen direkt in der idealisierten $\{O_4\}$ -Ebene, die $V^V(=O)$ -Gruppen dagegen 0.57 Å über ihrer jeweiligen $\{O_4\}$ -Ebene (Abbildung 2 rechts unten). Die vier dreieckigen Flächen um das lakunare Pd_7V_6 sind nicht mit quadratischen Flächen kantenverknüpft wie im Holo-Rhombikuboktaeder, sondern mit dreieckigen Flächen (paarweise eckenverknüpft) der vier tetraedrischen, überdachenden $V^V_4O_4$ -Gruppen. Der mittlere Abstand zwischen V und der $\{O_3\}$ -Ebene ist 0.53 Å (Abbildung 2 links unten).

Die Kavität unserer Polyanionenschale Pd_7V_6 ist frei von Gästen inklusive Wassermolekülen, sehr wahrscheinlich wegen des kleinen Innendurchmessers von ca. 1.1 Å. Damit unterscheidet sie sich von den anderen schalenförmigen Polyoxyvanadaten, deren innere Kavität mit neutralen oder anionischen Gästen gefüllt ist, zum Beispiel in den Klemperer-Verbindungen $[CH_3CN \subset (V_{12}O_{32})]^{4-}$ und $[C_6H_5CN \subset (V_{12}O_{32})]^{4-}$ ^[10a,b] in Ozekis/Yagasaki [(NO) $^-$ $\subset (V_{12}O_{32})]^{5-}$ ^[10c] Hong $[Cl^- \subset (V_{14}O_{36})]^{5-}$ ^[10d] und Hayashi $[Cl^- \subset (HV_{12}O_{32})]^{4-}$ ^[10e]. Die Selbstorganisation von Pd_7V_6 zeigt zweierlei: 1) Ein Templat ist zur Bildung einer offenen Struktur nicht immer nötig; 2) in Gegenwart geeigneter Template können unter Umständen auch andere Strukturtypen von gemischten Palladium-Vanadium-POMs gebildet werden, inklusive eines Analogons zu $\{V_{18}O_{42}\}$ mit geschlossener Struktur und mit der hypothetischen Formel $[Pd_9(VO)_9O_{24}]^{3-}$.

Um unsere Festkörperstudien an Pd_7V_6 zu ergänzen und um herauszufinden, ob diese Struktur auch in Lösung existiert, haben wir ^{51}V -NMR-Messungen durchgeführt, für die **1** in H_2O/D_2O gelöst wurde. Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten zwei Signale ($\delta = -284.8$ und -485.3 ppm) mit ungefähren relativen Intensitäten von 1:2 (Abbildung 3). Das

erste Signal kann den zwei Vanadiumatomen mit quadratisch-pyramidaler Koordination zugeordnet werden und das zweite den vier Vanadiumatomen mit tetraedrischer Koordination, in kompletter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur. Chemische Verschiebungen für tetraedrisch koordinierte Vanadiumionen in $[(VO_3)_n]^{n-}$ -Spezies ($n = 3-6$) in wässrigem Medium bei pH 7–8 wurden im Bereich von -560 bis -580 ppm beobachtet, und die Koordination eines Vanadat-sauerstoffatoms durch ein weiteres Metallion führt zu einer Tieffeldverschiebung des ^{51}V -NMR-Signals.^[11] So liefert Hayashi $[PdV_6O_{18}]^{4-}$ in Acetonitril ein ^{51}V -NMR-Signal bei -499 ppm (das den V^V -Ionen zugeordnet wird, die via μ_2 -O-Brücken an Pd^{II} -Ionen gebunden sind), und die ^{51}V -NMR-Signale von Tetravanadat-gebundenen metallorganischen Edelmetallkomplexen im gleichen Lösungsmittel erscheinen im Bereich -446 bis -504 ppm.^[4e,12] Dies stützt unsere Zuordnung des Signals von Pd_7V_6 bei -485.3 ppm zu den vier tetraedrisch koordinierten V^V -Ionen, die mit zwei Pd^{II} -Ionen via zweier μ_2 -Oxobrücken verknüpft sind. Des Weiteren sind alle vier Sauerstoffatome, die die Basisebene in $\{VO_5\}$ bilden, in Pd_7V_6 durch zwei zusätzliche Pd^{II} -Ionen koordiniert, was eine Entschirmung der pentakoordinierten V^V -Ionen zur Folge hat, die das experimentelle Signal bei -284.8 ppm erklärt. Wir haben außerdem temperaturabhängige ^{51}V -NMR-Messungen an Pd_7V_6 durchgeführt (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) und beobachteten eine langsame Zersetzung bei $60^\circ C$, bei der Tetravanadat $[V_4O_{12}]^{4-}$ gebildet wurde (siehe Hintergrundinformationen für Details).

Um weiteren Einblick in die Struktur von Pd_7V_6 in Lösung zu gewinnen, haben wir Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt (Amsterdam-Dichtefunktionalcode ADF 2009).^[13] Alle Strukturen wurden unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen (ZORA-Formalismus und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung) und des Lösungsmittels (COSMO-Modell) komplett optimiert (mithilfe des GGA-BP86-Funktionalen^[14a,b]). Dem bereits publizierten Rechnungsprotokoll folgend^[15] und unter Berücksichtigung der experimentellen Röntgenbeugungsdaten für **1** haben wir die ^{51}V -NMR-chemischen Verschiebungen für eine Serie von Geometrien berechnet (mit der SAOP-Modellfunktion^[14c]), die das „nackte“ Polyanion simulieren, sowie für Derivate mit einem bis sieben Gegenionen (K^+ und Na^+ , siehe Hintergrundinformationen für Details).

Unsere Rechnungen zeigen, dass die charakteristische Schalenform von Pd_7V_6 relativ starr ist und in Lösung sehr wohl bestehen bleibt. Darüber hinaus existieren die solvatisierten Pd_7V_6 -Anionen in Form von Ionenpaaren mit einer relativ dichten, positiv geladenen Kationenhülle und nicht als „nackte“ Polyanionen mit dynamischer Lösungsmittelhülle. Wir haben festgestellt, dass Zahl und Position der K^+ -Ionen die NMR-Abschirmung der beiden Vanadiumionen mit quadratisch-pyramidaler Koordination stark beeinflussen. Nur wenn eine komplette Kationenschale (mindestens 7 K^+ oder 6 K^+ plus 1 Na^+) in der unmittelbaren Umgebung von Pd_7V_6 modelliert wurde, konnten die experimentellen ^{51}V -NMR-Verschiebungen rechnerisch mit einer nur kleinen Abweichung (Tabelle S3(B) in den Hintergrundinformationen) bestätigt werden. Darüber hinaus ergaben die Rechnungen, dass die Abschirmung der Vanadiumionen auch ab-

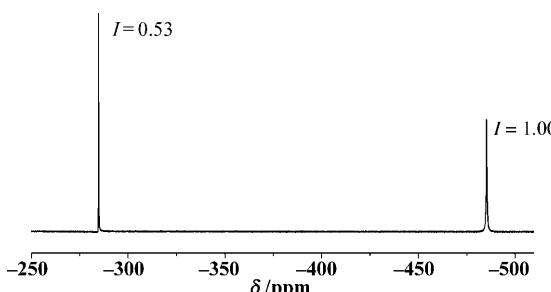


Abbildung 3. ^{51}V -NMR-Spektrum von **1** in H_2O/D_2O bei Raumtemperatur. Die integrierten Signalintensitäten sind ebenfalls angegeben.

hängig ist von den Positionen der beiden Protonen in der solvatisierten Pd_7V_6 -Spezies. Interessanterweise erhielten wir die beste Übereinstimmung mit den experimentellen ^{51}V -NMR-chemischen Verschiebungen für eine Struktur mit einem monoprotonierten, μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatom, das Pd-Ionen verknüpft, und einem zweiten Proton in der inneren Kavität des Polyanions in der Nähe des anderen Sauerstoffatoms des gleichen Typs (Abbildungen S4(C) und S5 in den Hintergrundinformationen). Für diese Geometrie stimmen die berechneten chemischen Verschiebungen ($\delta_{\text{ber.}} = -274.8$ und -487.3 ppm für die Vanadiumionen mit quadratisch-pyramidaler bzw. tetraedrischer Koordination) sehr gut mit den experimentellen Daten von Pd_7V_6 ($\delta = -284.8$ und -485.3 ppm) überein.

Die Ergebnisse unserer Rechnungen lassen den Schluss zu, dass Pd_7V_6 in wässriger Lösung in Form der einfach positiv geladenen Ionenpaar-Assoziate $\{\text{NaK}_6\text{H}[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{25}(\text{OH})]\}^+$ und $\{\text{K}_7\text{H}[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{25}(\text{OH})]\}^+$ mit einer Schale aus Alkalimetallkationen vorliegt, die die Positionen besetzen, die in Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen gezeigt sind. In diesen Spezies ist eines der beiden Protonen Teil eines relativ stabilen μ_2 -verbrückenden Hydroxidliganden zwischen Pd-Ionen, während das andere Proton eher flexibel ist (siehe oben). Auf der NMR-Zeitskala bewegt sich dieses Proton sehr wahrscheinlich in der Nähe des zweiten μ_2 -(Pd)-verbrückenden Sauerstoffatoms und bildet entweder einen zweiten, transienten OH-Liganden oder penetriert etwas die innere Kavität des POM. Interessanterweise ist die Anordnung der sieben Kationen im berechneten Modell für das solvatisierte Pd_7V_6 sehr ähnlich den beobachteten Positionen der inneren sieben K^+ -Ionen im Festkörper (siehe auch Strukturen in Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen), was für eine eher stabile Ionenpaarstruktur spricht.

Weitere Beweise für die Existenz eines intakten Pd_7V_6 -Polyanions in Lösung und seine exakte stöchiometrische Zusammensetzung wurden mithilfe der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie erhalten.^[16-18] Das ESI-FT-Massenspektrum ist in Abbildung 4 gezeigt. Das Signal 5 kann

Tabelle 1: Zuordnung der m/z -Signale im ESI-Massenspektrum einer wässrigen Lösung von **1** zu Molekülionen und Vergleich mit den berechneten m/z -Werten (siehe Abbildung 4).

Signal	m/z exp.	m/z ber.	Ion
1	882.815	882.792	$\{\text{K}_7\text{Na}[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^{2+}$
2	890.801	890.805	$\{\text{K}_8[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^{2+}$
3	1709.684	1709.674	$\{\text{K}_5\text{Na}_2[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$
4	1726.665	1726.647	$\{\text{K}_6\text{Na}[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$
5	1742.631	1742.621	$\{\text{K}_7[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$

anhand des m/z -Werts (Tabelle 1) und der hochauflösten Isotopenaufspaltung (Abbildung 4, Einschub) zweifelsfrei dem einfach geladenen Molekülion $\{\text{K}_7[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$ zugeordnet werden. Der Austausch von einem oder zwei Kaliumionen gegen Natriumionen resultiert in den Signale 4 ($\{\text{NaK}_6[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$) bzw. 3 ($\{\text{Na}_2\text{K}_5[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$). Dies stützt die Annahme eines Pd_7V_6 -Polyanions, das von Kaliumionen nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung umgeben ist und sogar als intakte Einheit in der Gasphase vorliegt.

Zusammengefasst lassen sich unsere Ergebnisse so beschreiben: Wir haben ein gemischtmetallisches Polyanion Pd_7V_6 hergestellt, das aus Pd^{II} - und V^V -Addend-Ionen aufgebaut ist und eine einzigartige Schalenstruktur aufweist. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten ^{51}V -NMR-chemischen Verschiebungen und ESI-MS-Daten ist ein eindeutiger Beleg für die strukturelle Integrität von Pd_7V_6 sowohl in wässriger Lösung als auch in der Gasphase. Wir glauben, dass die Entdeckung von Pd_7V_6 die Tür öffnet für eine POM-Unterklasse, deren Mitglieder d^8 -Edelmetall- (z. B. Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III}) und V^V -Addend-Atome enthalten und eine große strukturelle Vielfalt von offenen Schalen bis zu geschlossenen Kugeln aufweisen. Gegenwärtig untersuchen wir die Interaktion von Pd^{II} -, Pt^{II} - und Au^{III} -Salzen mit unterschiedlichen Vanadium(V)-Vorstufen unter verschiedenen Bedingungen und in Gegenwart von potenziellen neutralen, anionischen und kationischen Gästen. Zudem planen wir Katalysestudien mit dem Titelpolyanion.

Experimentelles

Synthese von **1**: Methode 1: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.140 g, 0.620 mmol) und NaVO_3 (0.100 g, 0.820 mmol) wurden unter Rühren und Erwärmen auf 80°C zu einer 2 M KOAc -Lösung (5 mL, pH 6.9) gegeben. Nach 15 min Erwärmen wurde der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von einigen Tropfen 6 M NaOH -Lösung auf 7.5 eingestellt. Nach 1 h Rühren bei 80°C wurde das Reaktionsgemisch von einem unlöslichen, dunkelbraunen Niederschlag von Palladiumhydroxid abfiltriert. Die erhaltene braune Lösung ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und in einem offenen 25-mL-Becherglas verdunsten. Dabei bildeten sich zunächst orangefarbene, nadelförmige Kristalle des Decavanadats $\text{K}_8[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die von Zeit zu Zeit (ca. ein- bis zweimal am Tag) abfiltriert wurden. Nach 2–7 Tagen begann in der Lösung die Bildung von dunkelroten Kristallen von **1**. Diese Kristalle wurden abfiltriert und mit einer Aceton-Wasser-Mischung (9:1) gewaschen, um mitkristallisiertes KOAc zu entfernen. Das Filtrat wurde wieder zum Verdunsten stehengelassen. Innerhalb weniger Tage bildete sich so eine weitere große Menge an Kristallen von **1**. Die er-

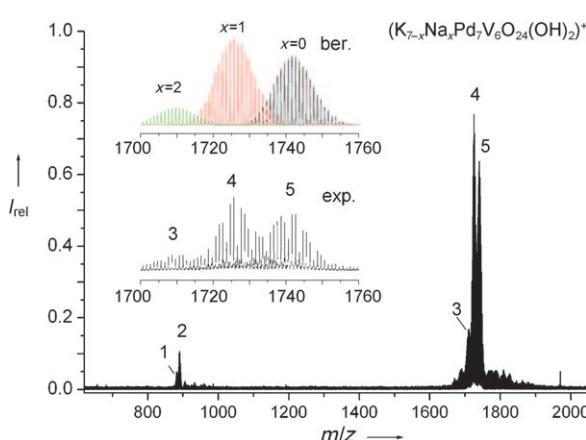


Abbildung 4. ESI-Massenspektrum (Positiv-Ionen-Modus) von **1** in wässriger Lösung. Einschub: Vergleich der berechneten Isotopenaufspaltung für die Ionen $\{\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}^+$ mit $x=0-2$ mit der experimentellen Isotopenaufspaltung der Signale 3, 4 und 5. Für die Signalzuordnungen siehe Tabelle 1.

haltenen Kristalle wurden abfiltriert, wieder mit der Aceton-Wasser-Mischung gewaschen und an Luft getrocknet. Gesamtausbeute: 0.033 g (21 % bezogen auf Pd). Die Verdunstung in einem 20-mL-GC-Gefäß resultierte immer in einem Gemisch von Kristallen aus **1** und Decavanadat, aber die Einkristalle von **1** eigneten sich für die Röntgenstrukturanalyse. Liegt die Temperatur im Kristallisationsraum bei über 22°C, ist die fraktionierende Kristallisation komplizierter, und die Isolierung von reinem Pd₇V₆ gelingt nur durch mehrere (2–4) Umkristallisationen des Produkts aus Wasser. – Methode 2: Statt NaVO₃ (0.100 g, 0.820 mmol) wurde Na₃VO₄ (0.100 g, 0.544 mmol) verwendet. Die optimale Reaktionstemperatur in diesem Fall war 50°C. Ausbeute: 0.011 g (7 % bezogen auf Pd).

IR (2 %, KBr-Tablette, 1000–400 cm^{−1}): $\tilde{\nu}$ = 918 (s), 788 (s), 746 (s), 636 (s), 564 (s), 543 (s), 456 (s). Elementaranalyse: ber. für H₁₆K₅NaO₃₃Pd₇V₆ (**1**): K 10.8, Na 1.3, Pd 41.1, V 16.9, H 0.79 %; gef.: K 10.7, Na 1.2, Pd 41.2, V 16.7, H 0.81.

Eingegangen am 24. März 2010
Online veröffentlicht am 13. September 2010

Stichwörter: Anorganische Synthesen · DFT-Rechnungen · Palladium · Polyoxometallate · Vanadium

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; c) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455; d) *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390 (Sonderheft über Polyoxometallate; Hrsg.: C. L. Hill); e) A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 153–166; f) L. Cronin in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 1–57; g) B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5001–5013; h) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2315–2327; i) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *34*, 5055–5276 (Polyoxometallaten gewidmetes Heft; Gast-Hrsg.: U. Kortz); j) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [2] a) E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Misserque, 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; c) N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7504–7506; d) M. Barsukova, N. V. Izarova, ; R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9076–9085; e) 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; f) M. Delferro, C. Graiff, L. Elviri, G. Predieri, *Dalton Trans.* **2010**, 4479–4481; g) N. V. Izarova, N. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886–1889.
- [3] a) M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170; b) M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 912–915.
- [4] Repräsentative Beispiele: a) W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51–53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49–51; b) A. Müller, R. Rohlffing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916–918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909–912; c) M. I. Khan, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 760–762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 760–762; d) A. Müller, H. Reuter, S. Dilinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361; e) T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524–2530; f) L.-H. Bi, U. Kortz, M. H. Dickman, S. Nellutla, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, M. Prinz, M. Neumann, *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 143; g) S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5253–5258; h) N. Suaud, Y. Masaro, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, N. Guihéry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5109–5114.
- [5] Repräsentative Beispiele: a) G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 437–441; b) C. M. Flynn, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2745–2750; c) L. P. Kazanski, E. A. Torchensk, V. I. Spitsyn, *Uspekhi Khimii* **1974**, *43*, 1137–1159, zit. Lit.; d) R. Acerete, S. P. Harmalker, C. F. Hammer, M. T. Pope, L. C. W. Baker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 777–779; e) S. P. Harmalker, M. A. Leparulo, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4286–4292; f) P. J. Domaile, G. Hervé, A. Tézé in *Inorganic Synthesis*, Vol. 27 (Hrsg.: A. P. Ginsberg), Wiley, New York, **1990**, 96–104, zit. Lit.; g) B. M. Rapko, M. Pohl, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3625–3634; h) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198; i) M. Bonchio, O. Bortolini, V. Cinte, A. Sartorel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 699–704.
- [6] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds—Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1997**.
- [7] Kristallstrukturdaten und Details der Röntgenstrukturanalysen werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. 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-380453 erhalten werden.
- [8] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [9] a) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* **1988**, *42*, 300; b) A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 251–274; c) T. Yamase, M. Suzuki, K. Ohtaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2463–2472.
- [10] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959–5961; b) W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 97–104; c) N. Kawanami, T. Ozeki, A. J. Yagasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1239–1240; d) L. Chen, F. Jiang, Z. Lin, Y. Zhou, C. Yue, M. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8588–8589; e) K. Okaya, T. Kobayashi, Y. Koyama, Y. Hayashi, K. Isobe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5156–5163.
- [11] a) D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.* **1982**, *4*, 33–83; b) J. Livage, L. Bouhedja, C. Bonhomme, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 65–70; c) O. W. Howarth, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22*, 453–485; d) L. P. Kazansky, T. Yamase, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6437–6448; e) M. A. Fedotov, R. I. Maksimovskaya, *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 952–978.
- [12] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.* **1990**, 1267–1270; b) M. Abe, K. Isobe, K. Kida, A. Nagasawa, A. Yagasaki, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 565–571; c) M. Abe, K. Isobe, K. Kida, A. Yagasaki, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5114–5115; d) Y. Hayashi, N. Miyakoshi, T. Shinguchi, A. Uehara, *Chem. Lett.* **2001**, 170–171.
- [13] a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; b) <http://www.scm.com>, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- [14] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; c) P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1344–1352.

- [15] N. Vankova, T. Heine, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *34*, 5102–5108.
- [16] J. B. Tracy, M. C. Crowe, J. F. Parker, O. Hampe, C. A. Fields Zinna, A. Dass, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16209–16215.
-
- [17] C. V. von Hänisch, O. Hampe, F. Weigend, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4859–4863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4775–4779.
- [18] P. Sevillano, O. Fuhr, M. Kattannek, P. Nava, O. Hampe, S. Lebedkin, R. Ahlrichs, D. Fenske, M. M. Kappes, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3785–3791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3702–3708.