

# Synthese und Charakterisierung des Dikupfer(II)-haltigen 22-Palladats(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$

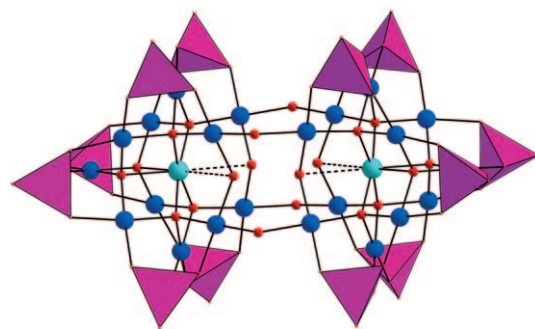
Maria Barsukova-Stuckart, Natalya V. Izarova, Geoffrey B. Jameson, Vasanth Ramachandran, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal,\* Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjio und Ulrich Kortz\*

Der erst kürzlich entdeckte Bereich der wasserlöslichen Edelmetall-Polyoxometallate entwickelt sich schnell, nicht nur im Hinblick auf die interessanten Strukturen und Eigenschaften, sondern auch auf die Anwendungen derartiger Verbindungen.<sup>[1–5]</sup>

Gegenwärtig sind Polyoxopalladate(II) die Edelmetall-Polyanionenfamilie mit den meisten Mitgliedern. 2008 wurde über das 13-Palladat  $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$  („Pd<sub>13</sub>As<sub>8</sub>“) berichtet, das aus einem kuboktaedrischen {Pd<sub>12</sub>}-Käfig, einem zentralen Pd<sup>II</sup>-Gast und acht überdachenden {AsO<sub>4</sub>}-Gruppen besteht, was insgesamt ein kubisches Polyanion ergibt.<sup>[1a]</sup> Später wurde gezeigt, dass die überdachenden {As<sup>V</sup>O<sub>4</sub>}<sup>3–</sup>-Gruppen auch durch {Se<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>}<sup>2–</sup> oder {PhAs<sup>V</sup>O<sub>3</sub>}<sup>2–</sup> ersetzt werden können, was zu unerwarteten Koordinationszahlen von 6 (oktaedrisch) und sogar 8 (kubisch) für das Pd<sup>II</sup>-Zentrum führt.<sup>[1c]</sup> Das 15-Palladat  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$  („Pd<sub>15</sub>P<sub>10</sub>“) wurde beim Versuch erhalten, die Arsenat-Heterogruppen in „Pd<sub>13</sub>As<sub>8</sub>“ durch Phosphat-Ionen zu ersetzen.<sup>[2a]</sup> Delferro et al. berichteten über  $[\text{Pd}_{15}\text{Se}_{10}\text{O}_{40}\text{Na}]^{9-}$ , das Selenitanalogon von „Pd<sub>15</sub>P<sub>10</sub>“. <sup>[2b]</sup> Ferner kann das Palladiumzentrum in

„[Pd<sub>13</sub>(PhAs)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sup>6–</sup>“ durch Lanthanoid- und Übergangsmetallionen ersetzt werden, sodass die allgemeine Formulierung „MPd<sub>12</sub>L<sub>8</sub>“ (M = zentrales Metallion, L = überdachende Gruppen) zutreffend ist.<sup>[3]</sup> Erst kürzlich haben wir auch das gemischtmetallische, schalenförmige 6-Vanado(V)-7-palladat(II)  $[\text{Pd}^{\text{II}}_7\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]^{6-}$  beschrieben.<sup>[4b]</sup>

Hier berichten wir über eine neue Strukturform von Edelmetallaten. Im Verlauf der Untersuchungen über die Fähigkeit der kubischen {Pd<sub>12</sub>L<sub>8</sub>}-Hülle, verschiedene Gastkationen M sowie Heterogruppen L zu integrieren, haben wir das neue, Doppelwürfel-förmige, Kupfer(II) enthaltende Polyoxo-22-palladat(II)  $[\text{Cu}_2\text{Pd}_{22}\text{P}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$  („Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>“, I; Abbildung 1) entdeckt. Dieses Polyanion enthält die größte



**Abbildung 1.** Kombinierte Kugel-Stab/Polyeder-Darstellung von 1; Cu türkis, Pd blau, O rote Kugeln, {PO<sub>4</sub>} lila Tetraeder. Die sehr langen Cu-O-Bindungen (2.759(6)–2.839(6) Å) sind als gepunktete Linien eingezeichnet (siehe Text für Details).<sup>[15]</sup>

Zahl an Palladiumionen, die bisher in Polyoxopalladaten gefunden wurde. Die beiden Cu<sup>II</sup>-Ionen weisen eine sehr seltene, achtfache Oxo-Koordination auf. Das Polyanion **1** wurde durch Erhitzen von Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> und Cu-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in Natriumphosphatpuffer (0.5 M, pH 6.9) erhalten und als Hydrat-haltiges Natriumsalz Na<sub>20</sub>[Cu<sub>2</sub>Pd<sub>22</sub>P<sub>12</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>8</sub>]·58H<sub>2</sub>O (Na-**1**) isoliert. Die Verbindung ist in festem Zustand luft- und lichtbeständig, löslich in Wasser und kann wiederholt aus wässriger Lösung umkristallisiert werden. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches ist ein wesentlicher Faktor für die Bildung von Na-**1**. So konnten wir z. B. bei einem geringfügig niedrigeren pH-Wert (6.0–6.2) die Bildung von dunkelroten, oktaedrischen Kristallen des Hydrat-haltigen Natriumsalzes von {CuPd<sub>12</sub>P<sub>8</sub>}<sup>[5]</sup>

[\*] M. Barsukova-Stuckart, Dr. N. V. Izarova,<sup>[†]</sup> 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/ses/ukortz>

Prof. G. B. Jameson Institute of Fundamental Sciences, Massey University, Palmerston North (Neuseeland) V. Ramachandran, Z. Wang, Dr. J. van Tol, Prof. N. S. Dalal Department of Chemistry and Biochemistry & National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University Tallahassee, FL 32306 (USA) E-Mail: dalal@chem.fsu.edu

R. Ngo Biboum, Dr. B. Keita, Prof. L. Nadjio Laboratoire de Chimie Physique, Equipe d'Electrochimie et Photoelectrochimie, Université Paris-Sud (Frankreich)

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

[\*\*] U.K. dankt der DFG (DFG-KO-2288/9-1) und der Jacobs University für die Forschungsunterstützung. M.B.S. dankt dem DAAD für ein Stipendium und N.V.I. der DFG (DFG-IZ-60/1-1) für finanzielle Unterstützung. Die Arbeiten an der FSU wurden von der NSF (NIRT-DMR-0506946) und jene am NHMFL von der NSF über die Kooperationsvereinbarung DMR-0654118 und vom Bundesstaat Florida gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006734> zu finden.

beobachten. Dessen Kristallstruktur und Eigenschaften sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden. Im intermediären pH-Bereich von 6.2–6.9 wurde ein Gemisch der beiden Verbindungen erhalten. In Abwesenheit von Kupfer(II)-Ionen führt eine ähnliche Synthesevorschrift zum sternförmigen Polyoxo-15-palladat(II) „Pd<sub>15</sub>P<sub>10</sub>“.<sup>[2a]</sup>

Die Einkristallröntgenbeugung zeigt, dass **1** aus zwei {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Fragmenten besteht, die über vier Hydroxobridgen verbunden sind (Abbildung 1).<sup>[6]</sup> Die Struktur jedes {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Bausteins erinnert an die Struktur von „Pd<sub>13</sub>L<sub>8</sub>“, wobei das zentrale Pd<sup>II</sup>-Ion durch Cu<sup>II</sup> ersetzt ist und eine {PdP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>}-Kante des Würfels fehlt. Die Struktur von **1** kann ebenso in Form zweier miteinander fusionierter „lakunärer“ {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Einheiten beschrieben werden. Wie in der gesamten „Pd<sub>13</sub>L<sub>8</sub>“-Familie sind die eingebauten Cu<sup>II</sup>-Ionen in **1** in einem verzerrt kubischen {O<sub>8</sub>}-Ligandenfeld eingebunden. Wegen der Symmetrie von **1** ist der {O<sub>8</sub>}-Würfel entlang einer seiner diagonalen Ebenen unverhältnismäßig gestreckt (Horizontalebene O<sub>4</sub> in Abbildung 1). Folglich sind die Cu–O-Bindungen zu den *cis*-gebundenen Sauerstoffatomen der diagonalen Ebene sehr lang (O89 und O011; 2.759(6) bzw. 2.839(6) Å), zu den beiden anderen Sauerstoffatomen in derselben Ebene etwas elongiert (2.274(6) und 2.290(6) Å), während sie für die vier verbleibenden Sauerstoffatome des {O<sub>8</sub>}-Motivs im üblichen Bereich liegen (2.032(6)–2.066(6) Å). Die Koordinationsgeometrie des Cu<sup>II</sup>-Ions in **1** kann als stark verzerrter Würfel (mit der Koordinationszahl 8) oder –wenn man die sehr langen Cu–O-Bindungen ignoriert – vielleicht auch als trigonales Prisma (Koordinationszahl 6) mit in Richtung der quadratischen Seiten verschobenen Cu<sup>II</sup>-Ionen [*d*(Cu<sup>II</sup>–quadr. O<sub>4</sub>-Seite) = 0.166(2) Å] beschrieben werden.

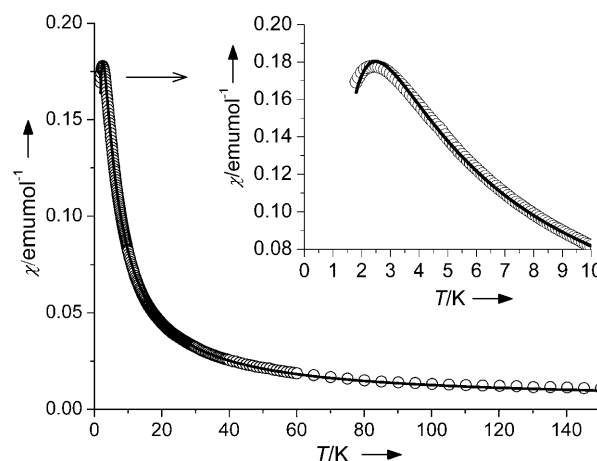
Im Hinblick auf die Verknüpfung der Pd<sup>II</sup>-Ionen mit den Sauerstoffatomen des {O<sub>8</sub>}-Würfels können die Sauerstoffatome in zwei Gruppen unterteilt werden: sechs  $\mu_4$ -verbrückende Sauerstoffatome, von denen jedes an ein Cu<sup>II</sup>-Ion und drei Pd<sup>II</sup>-Ionen koordiniert (Pd–O 1.929(6)–2.012(6) Å), und zwei  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatome, die an zwei Pd<sup>II</sup>-Zentren (Pd–O 2.008(6)–2.034(6) Å) koordinieren. Alle Pd<sup>II</sup>-Ionen innerhalb des {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Fragments weisen die erwartete, quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf und werden von zwei Sauerstoffatomen des inneren {O<sub>8</sub>}-Motivs koordiniert. Sieben der elf Pd<sup>II</sup>-Ionen in jeder {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Halbeinheit vervollständigen die quadratisch-planare Koordination mit Sauerstoffatomen der beiden benachbarten tetraedrischen Phosphatgruppen (Pd–O 2.015(6)–2.070(6) Å; P–O 1.532(6)–1.573(7) Å). Die verbleibenden vier Pd<sup>II</sup>-Zentren komplettieren ihre quadratisch-planare Koordinationsgeometrie durch ein Sauerstoffatom der Phosphat-Heterogruppe (Pd–O 2.005(6)–2.021(6) Å; P–O 1.547(6)–1.568(7) Å) sowie ein  $\mu_2$ -verbrückendes Sauerstoffatom aus der Hydroxo-Gruppe (siehe unten), das die beiden {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Fragmente verknüpft (Pd–O 2.026(6)–2.035(6) Å).

Im Festkörper sind einzelne Polyanionen von Natriumkationen und Wassermolekülen umgeben, die durch Wasserstoffbrücken sowie durch Na<sup>+</sup>⋯OH<sub>2</sub>- und Na<sup>+</sup>⋯OPO<sub>3</sub>-Wechselwirkungen ein starkes Gerüst bilden. Sowohl Röntgenbeugung als auch Elementaranalyse kommen überein-

stimmend auf eine Gesamtzahl von 20 Na<sup>+</sup>-Ionen in Na-**1**. Zum Ausgleichen der negativen Ladung werden acht weitere Protonen in Na-**1** benötigt. Mithilfe der Bindungswertsummen(BVS)-Berechnung<sup>[7]</sup> können vier der acht Protonen in der Struktur von **1** eindeutig den vier  $\mu_2$ -Sauerstoffatomen, welche die beiden {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Einheiten miteinander verknüpfen, zugeordnet werden (siehe Abbildung 1 und Hintergrundinformationen). Ein zusätzliches Proton befindet sich sehr wahrscheinlich im Inversionszentrum von **1** und wird von einem Quadrat aus vier Sauerstoffatomen (O89, O011 sowie deren inversionsverwandten Gegenstücken) umgeben, die durch Abstände von 2.53 und 2.69 Å getrennt sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Elektronendichte im Inversionszentrum in der Differenz-Fourier-Liste. Die verbleibenden drei Protonen sind über die terminalen Sauerstoffatome von zehn der zwölf überdachenden Phosphat-Gruppen (P–O 1.513(6)–1.533(7) Å) fehlgeordnet.

Die Gegenwart der verbrückenden Hydroxo-Gruppen in **1** untermauert die große Bedeutung des pH-Wertes für die Selbstorganisation dieses Polyanions. Die Verfügbarkeit von OH<sup>-</sup>-Ionen scheint die Dimerisierung des „lakunären“ {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Motivs, das von der erst kürzlich entdeckten {CuPd<sub>12</sub>P<sub>8</sub>}-Spezies abgeleitet werden kann, zu beschleunigen.<sup>[5]</sup> Tatsächlich versuchen wir derzeit, das {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>}-Intermediat zu isolieren und zu charakterisieren, da wir glauben, dass das formal „monolakunäre“ Ion eine ähnlich vielfältige Chemie wie die monolakunären {XW<sub>11</sub>}-Keggin-Ionen (X = P, Si, Ge usw.) aufweisen könnte.

Da die Koordinationsgeometrie jedes einzelnen Cu<sup>II</sup>-Ions mit acht Oxo-Bindungen einzigartig ist, haben wir Messungen der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi$ ) in einem Bereich von 1.8 bis 280 K sowie EPR-Untersuchungen bei Frequenzen von 9.65, 35 und 240 GHz und einem Temperaturbereich von 3.7 bis 330 K durchgeführt. Die Befunde dieser Messungen waren unerwartet: Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, zeigt  $\chi$  ein Maximum bei 2.4 K, das direkt auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Cu<sup>II</sup>-Ionen



**Abbildung 2.** Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität ( $\chi$ ) des polykristallinen Pulvers Na-1 bei konstantem Magnetfeld  $H = 500$  Gauss. Der Einschub zeigt den unteren Temperaturbereich stark vergrößert. Die durchgehende Linie repräsentiert die Anpassung mithilfe der Bleaney-Bowers-Gleichung.

( $d_{\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}} = 7.4 \text{ \AA}$ ) innerhalb des Doppelwürfel-förmigen Polyanions schließen lässt. Der Kurvenverlauf konnte unter Anwendung der Bleaney-Bowers-Formel [Gl. (1)] gut mit der Standardgleichung für ein  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ -Dimer in Kupferacetat in Einklang gebracht werden, mit einem diamagnetischen Grundzustand ( $S = 0$ ) und angeregten (Triplett-)Zustand ( $S = 1$ ), getrennt durch die Energie  $J$ .<sup>[8]</sup>

$$\chi = \chi_0 + \frac{4C}{T(3 + \exp(-J/k_B T))} \quad (1)$$

Dabei steht  $\chi_0$  für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP),  $C$  für die Curie-Konstante,  $J$  für die Kopplungs-Austausch-Konstante entsprechend dem Hamiltonschen Spin  $\hat{H}_{\text{Austausch}} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$  und  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante. Die Angleichung ergab  $J = -4.0(1) \text{ K}$  (ca.  $2.8(1) \text{ cm}^{-1}$ ),  $g_{\text{av}} = 1.869(2)$  und  $\chi_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ , mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0.9997$ . Die Kopplung  $J$  ist überraschend groß, wenn man den Abstand der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren von  $7.4 \text{ \AA}$  in Betracht zieht (sechs Bindungen oder vier, wenn die Kopplung über das zentrale Proton erfolgt). Die größte bisher bekannte antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen, die durch einen Austauschpfad wechselwirken, der ein diamagnetisches  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Ion enthält, beträgt  $72 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[9]</sup> In diesem Fall sind die beiden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren ungefähr  $7.6 \text{ \AA}$  voneinander entfernt, aber im Unterschied zu **1** sind hier die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen verzerrt quadratisch-pyramidal von drei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Daher ist dieser Komplex nicht vergleichbar mit unserem Polyanion.

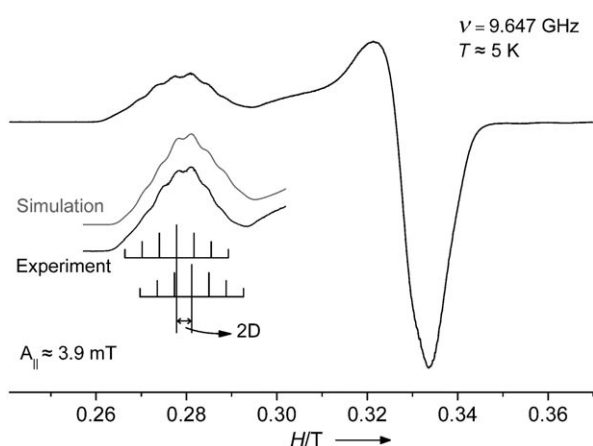
Die Befunde der Suszeptibilitätsmessungen an **Na-1** werden durch EPR-spektroskopische Daten bei variabler Frequenz bestätigt. Abbildung 3 zeigt ein typisches X-Band( $9.647 \text{ GHz}$ )-Spektrum an pulverförmigem **Na-1**. Der niederfrequente Bereich des Spektrums besteht aus einer Kombination von Feinstruktur (Nullfeldaufspaltung) und Septett-Hyperfeinstruktur mit Intensitätsverhältnis

1:2:3:4:3:2:1 von zwei gekoppelten  $I = 3/2$ -Kernen. Dies zeigt zweifelsfrei, dass ein Triplettzustand  $S = 1$  vorliegt, und eine Computersimulation<sup>[10]</sup> ergibt einen Nullfeldaufspaltungsparameter  $D = 1.7 \text{ mT}$  und eine Hyperfeinaufspaltung  $A_{\parallel} = 3.9 \text{ mT}$ , was realistisch erscheint.<sup>[9,11]</sup> Diese Ergebnisse werden komplett durch die Daten am Q-Band und bei  $240 \text{ GHz}$  bestätigt (siehe Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Die erhaltenen  $g$ -Werte betragen  $g_z = 2.4674$ ,  $g_y = 2.0797$  und  $g_x = 2.0706$ .

Unseres Wissens zeigt Abbildung 3 das erste EPR-Spektrum eines  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ions in einer achtfachen Oxo-Koordination. Bereits zuvor wurde zwar beiläufig über einen  $g$ -Wert für eine möglicherweise sehr verzerrte achtfache Oxo-Koordination im  $\text{Ca-Cu-Acetat-Gitter}$  berichtet,<sup>[11]</sup> aber es wurden keine Hochfeld-EPR-Daten gezeigt. Ebenso wurde noch nicht über einen so hohen  $g_z$ -Wert von  $2.4674$ , wie ihn **Na-1** aufweist, in irgendeinem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex berichtet. Die Tatsache, dass  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  ist, lässt darauf schließen, dass das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital im  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion dominant ist.

Es ist offensichtlich, dass unsere Synthese des  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ -Dimers **1** neue Möglichkeiten eröffnet für die Untersuchung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Dimeren mit Kontrolle des interionischen Abstands und der Bindungsparameter. Dies sollte wiederum eine neue, quantitative Grundlage für das Testen der Genauigkeit von theoretischen Modellen magnetischer Cu-Cu-Wechselwirkungen bieten. Eine solche Prüfung wäre von Interesse, da viele Feststoffe und biologische Substanzen solche Dimere enthalten.

Wegen der recht geringen Löslichkeit von **Na-1** in den geläufigsten Elektrolyten wurden elektrochemische Untersuchungen am Festkörper durchgeführt. **Na-1** wurde in ein perfluoriertes Polymer (Nafion), in Kohlenstoffpaste (CPE) oder in eine ionische Flüssigkeit ( $\text{BMImBF}_4$ ;  $\text{BMIm} = 1\text{-butyl-3-methylimidazolium}$ ) bei Raumtemperatur eingeschlossen. Diese Matrices sind als Hybrid-Elektrodenmaterial weit verbreitet. Die Herstellung der entsprechend modifizierten Elektrode ist in den Hintergrundinformationen detailliert beschrieben. In Kürze: **Na-1** kann mühelos in all diese Filme eingearbeitet werden, und die entsprechend modifizierten Elektroden bleiben auffallend stabil, selbst nach Hunderten von voltammetrischen Zyklen in einem großen Potentialbereich (von der Wasserstoffentwicklung bis hin zu Redoxprozessen des Palladiums). Abbildung S4 der Hintergrundinformationen zeigt ein repräsentatives Voltammogramm in einem pH-7.1-Medium. Ein definiertes Wasserstoff(de)sorptionsmuster konnte unmittelbar vor der Reduktion des Elektrolyten beobachtet werden. Die beiden gut aufgelösten Oxidationssignale von adsorbiertem und adsorbiertem Wasserstoff bei  $-0.540$  und  $-0.385 \text{ V}$  (gegen SCE) stellen den Fingerprint-Bereich von Pd-Nanoobjekten dar (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen). Derart diskrete Banden zeigen eine gute Dispersion der Palladiumpartikel an.<sup>[13]</sup> Somit ermöglicht **Na-1** die Herstellung von dünn verteilten Palladiumnanostrukturen unter variablen Bedingungen. Diese Beobachtung ist wichtig, da Palladiumnanostrukturen und deren Komposite vielversprechende Elektrokatalysatoren für diverse Oxidations- und Reduktionsprozesse an Elektroden sind. Die schwierigste Aufgabe ist die simple Herstellung von effizienten Elektroden auf Basis



**Abbildung 3.** X-Band-EPR-Spektrum an pulverförmigem **Na-1**, gemessen bei  $5 \text{ K}$ . Der Einschub zeigt den vergrößerten Tieffeldbereich des Spektrums und dessen Computersimulation, wobei die herausgehobenen Linien die Hyperfeinaufspaltung und die relativen Intensitäten darstellen.



dünnere Schichten von gut dispergierten Palladiumnanopartikeln. Die modifizierten Elektroden auf Grundlage von Na-1 erfüllen diese Voraussetzungen, vermutlich weil diese Vorstufe ein gut charakterisiertes, Palladium-haltiges, diskretes Oxid ist. Da Oxide der bevorzugte Träger für die meisten Heterogenkatalysatoren sind, könnten unsere Beobachtungen zur Herstellung neuer Elektrokatalysatoren führen.

Die Wasserstoffbildungsreaktion (HER) wurde ausgewählt, um das elektrokatalytische Verhalten der mit Na-1 modifizierten Elektroden zu untersuchen. Zur Ermittlung der kinetischen Parameter für diese Reaktion wurde eine Tafel-Analyse an der HER-Bande durchgeführt (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Die Tafel-Parameter ( $\eta = a + b \log i$ ), mit der Dichte des Austauschstroms  $i_0$  in  $\text{A cm}^{-2}$  und  $b$  in mV, sind: für pH 7.1:  $\log i_0 = -4.1 \pm 0.1$ ;  $b = 65 \pm 5$  mV;  $R = 0.995$ . Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit kürzlich erzielten Werten bei der Synthese von Palladiumnanopartikeln in wässrigem Toluol (pH 5) und anschließender Einbettung in einem Nafion-Film.<sup>[14]</sup>

Das Fehlen von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxprozessen hat hauptsächlich folgende Gründe: 1) Die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Reduktion ist viel schwieriger als die von  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , 2) der prozentuale Anteil von Kupfer ist viel kleiner als jener von Palladium, und 3) die Kupferbande ist durch die effiziente Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart auch geringster Mengen an Palladium verdeckt.

Wir haben mit  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$  (**1**) ein neues, diskretes, auch in Lösung stabiles, Doppelwürfel-förmiges, Kupfer(II)-haltiges Polyoxo-22-palladat(II) hergestellt. Die Synthese gelang mithilfe eines simplen Eintopfverfahrens in wässriger Lösung und unter milden Reaktionsbedingungen. Das Salz  $\text{Na}_{20}[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8] \cdot 58 \text{H}_2\text{O}$  (Na-1) wurde durch Einkristallröntgenbeugung, Elementaranalyse, IR-, UV/Vis- und EPR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse, Elektrochemie und Messung der magnetischen Suszeptibilität charakterisiert. Der pH-Wert und die Gegenwart von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung von **1**. Unseres Wissens hat **1** zur ersten detaillierten EPR-spektroskopischen Messung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen in dieser Geometrie geführt. Zusätzlich wurde ein unerwartet großer magnetischer Austausch zwischen den beiden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen in **1** ermittelt. Dies könnte möglicherweise ein neues Arbeitsgebiet für theoretische Untersuchungen der magnetischen Wechselwirkungen an  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und anderen Komplexen mit kontrollierten Koordinations- und Bindungsparametern erschließen. Ferner könnte **1** für die Herstellung von Elektrokatalysatoren genutzt werden. Ebenso haben wir bereits das monowürfelförmige Polyoxopalladat  $\{\text{CuPd}_{12}\text{P}_8\}$  sowie andere Derivate dieses Strukturtyps mit d-Block-Übergangsmetallionen und überdachenden Gruppen hergestellt. Diese Resultate sollen in naher Zukunft an anderer Stelle veröffentlicht werden.

## Experimentelles

Synthese von Na-1:  $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$  (0.140 g, 0.208 mmol) und  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.021 g, 0.104 mmol) werden in 5 mL 0.5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffer (pH 6.9) gelöst. Die Lösung wird unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Innerhalb der ersten 30 min wird der pH-Wert des

Reaktionsgemischs durch Zugabe von 1 M NaOH auf 6.9–7.2 eingestellt. Die Lösung wird 1 h bei 80 °C gehalten. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und in einem offenen Gläschen auskristallisiert. Nach einigen Tagen erhält man nadelförmige, orangefarbene Kristalle, die abfiltriert und luftgetrocknet eine Ausbeute von 0.039 g (25 % basierend auf Palladium) ergeben.

Elementaranalyse(%): ber.: Na 8.45, Cu 2.34, Pd 43.03, P 6.83; gef.: Na 8.53, Cu 2.29, Pd 42.45, P 6.99. IR (2 % KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 1634$  (m), 1087 (s), 973 (s), 934 (s), 678 (sh), 614 (s), 580 (sh), 551 (m), 444  $\text{cm}^{-1}$  (m). UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ ): 250–254 und 396–400 nm. Das Thermogramm (25–900 °C) und die Elektrochemie von Na-1 werden in den Hintergrundinformationen erläutert. Das UV/Vis-Spektrum kann ebenfalls in den Hintergrundinformationen eingesehen werden (Abbildung S3). Die EPR-Spektren wurden auf einem Bruker Elexsys 680 und den Hochfeld-EPR-Spektrometern<sup>[16]</sup> der NHMFL-EPR-Einrichtung gemessen.

Eingegangen am 27. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 10. Februar 2011

**Stichwörter:** Kupfer · Magnetische Eigenschaften · Palladium · Polyoxometallate · Röntgenbeugung

- a) E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546; 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.
- a) 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; b) M. Delferro, C. Graiff, L. Elviri, G. Predieri, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4479–4481.
- 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.
- a) 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; b) 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.
- Elementarzelle des hydratisierten Natriumsalzes von  $\{\text{CuPd}_{12}\text{P}_8\}$ : tetragonal, Raumgruppe  $P4/m$ ,  $a = 14.9249(8)$ ,  $c = 20.1530(9)$  Å;  $V = 4480.11(63)$  Å<sup>3</sup>;  $T = 173(2)$  K.
- Kristalldaten und Details der Röntgenbeugungsexperimente werden in den Hintergrundinformationen erläutert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-422151 und -422152 (SQUEEZED data) angefordert werden.
- I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. A* **1952**, *214*, 451–465.
- P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. Della Védova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2148–2157.
- J. van Tol, *EPR Calc*, National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, FL 32310.
- a) D. E. Billing, B. J. Hathaway, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1877–1881; b) R. J. Dudley, B. J. Hathaway, P. G. Hodgson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3355–3358; c) X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2444–2447.

- [12] a) B. Cage, A. Hasan, L. Pardi, J. Krzystek, L. C. Brunel, N. S. Dalal, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 495–498; b) S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, L. H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjö, G. A. Khitrov, A. G. Marshall, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9795–9806.
- [13] C. Batchelor-McAuley, C. E. Banks, A. O. Simm, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1081–1085.
- [14] F. Li, P. Bertoncello, I. Ciani, G. Mantovani, P. R. Unwin, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1685–1693.
- [15] Abbildung 1 wurde mit Diamond Version 3.2 (Copyright Crystal Impact GbR) erzeugt.
- [16] J. van Tol, L. C. Brunel, R. J. Wilde, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 074101.
-