

Erdalkalimetalle als Gastionen in der Polyoxopalladatchemie: vom Nanowürfel über eine offenschalige Struktur zum Nanostern**

Peng Yang, Yixian Xiang, Zhengguo Lin, Bassem S. Bassil, Jie Cao, Linyuan Fan, Yanxuan Fan, Ming-Xing Li, Pablo Jiménez-Lozano, Jorge J. Carbó, Josep M. Poblet und Ulrich Kortz*

Abstract: Die drei neuartigen, diskreten Palladium(II)-Oxo-cluster $[\text{CaPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]^{6-}$ (**CaPd₁₂**), $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3]^{4-}$ (**SrPd₁₂**) und $[\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{PhAsO}_3)_{10}]^{8-}$ (**BaPd₁₅**), bei denen die Erdalkalimetallionen im Innern einer kapselförmigen Struktur vorliegen, wurden hergestellt und mit verschiedenen physikochemischen Methoden in Lösung und im Festkörper charakterisiert. Die Ergebnisse offenbaren einen strukturdirigierenden Templateffekt des jeweiligen Alkalimetallions, dessen Größe die Anordnung der Pd^{II}-Oxo-Schale bestimmt. Von besonderer Bedeutung ist der präzedenzlose Cluster **SrPd₁₂**, der eine offenschalige Struktur aufweist und eine Strategie für den gezielten Entwurf von neuen Klassen von Polyoxoedelmetallaten aufzeigt. Der ungewöhnliche Acetat-Wasser-Ligandenaustausch in **SrPd₁₂** macht diesen Cluster ferner zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Edelmetall-basierte Katalyse.

Polyoxometallate (POMs), die ausschließlich auf d⁸-Metallzentren wie Pd^{II}, Pt^{III} und Au^{III} basieren, werden zurzeit intensiv erforscht. Dies liegt insbesondere an den neu entdeckten Strukturen und Zusammensetzungen dieser POMs und ihrer potentiellen Verwendung als Edelmetall-basierte Katalysatoren.^[2] Vor allem die Polyoxopalladate(II) nehmen als Unterklasse der Polyoxoedelmetallate eine wichtige Rolle ein.^[3–5] Bis jetzt wurden zwei Strukturen detailliert charakterisiert: ein würfelförmiger **MPd₁₂**-Cluster $[\text{M}^{\text{II}}\text{Pd}_{12}\text{O}_8(\text{LXO}_3)_8]^{n-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Sc}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Y}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}$ und Lanthanoide(III); $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{L} = \text{O}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Se}^{\text{IV}}, \text{L} = \text{freies Elektronenpaar}$)^[1b,3] und ein sternförmiger **MPd₁₅**-Cluster $[\text{Pd}_{15}\text{O}_{10}(\text{LXO}_3)_{10}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{L} = \text{O}$; $\text{X} = \text{Se}^{\text{IV}}, \text{L} = \text{freies Elektronenpaar}$) sowie einige wenige Derivate. Versuche, neue Polyoxopalladate zu synthetisieren,

waren in der Vergangenheit leider selten erfolgreich.^[5] Man kann davon ausgehen, dass die würfelförmige **Pd₁₂**-Form und die sternförmige **Pd₁₅**-Form aufgrund ihrer hohen Symmetrie (T_d bzw. D_{5h}) besonders stabil sind. Die Synthese von neuartigen Polyoxopalladat-Strukturen ist daher ein wichtiges Forschungsgebiet.

Wir haben die Rolle von Erdalkalimetallen als Gastionen in der Polyoxopalladatchemie untersucht und berichten hier über die Isolierung von drei Polyoxopalladaten, die ein Erdalkalimetall als Zentrum und aufgesetzte Phenylarsonat-Liganden aufweisen. Die drei POMs $[\text{CaPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]^{6-}$ (**CaPd₁₂**, Abbildung 1 a), $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3]^{4-}$ (**SrPd₁₂**, Abbildung 1 b) und $[\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{PhAsO}_3)_{10}]^{8-}$ (**BaPd₁₅**, Abbildung 1 c) wurden in Eintopfreaktionen hergestellt.^[4] Mit steigendem Radius des Gastions ändert sich die Struktur des Polyoxopalladats vom Nanowürfel (**CaPd₁₂**) über eine offene Form (**SrPd₁₂**) hin zum Nanostern (**BaPd₁₅**). Im Unterschied zur strengen Würfelstruktur des **CaPd₁₂** und **BaPd₁₅** zeigt das Strontium-basierte **SrPd₁₂** eine neuartige, offene Struktur. Dieses POM ist eine Mischung aus Würfel- und Sternform und weist daher eine geringe Symmetrie (C_s) auf. Interessanterweise enthält die **SrPd₁₂**-Struktur nicht nur aufgesetzte Phenylarsonat-, sondern auch Acetat-Liganden.^[6]

Alle drei Polyanionen **CaPd₁₂**, **SrPd₁₂** und **BaPd₁₅** wurden durch einfache Reaktionen von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit den entsprechenden Erdalkalimetallnitraten und PhAsO_3H_2 in 0.5 M wässriger Natriumacetat-Lösung (pH 7) synthetisiert. $\text{Na}_4\text{Ca}[\text{CaPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (**Na-CaPd₁₂**), $\text{Na}_4[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3] \cdot 2\text{NaOAc} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (**Na-SrPd₁₂**) und $\text{Na}_5\text{Ba}_{1.5}[\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{PhAsO}_3)_{10}] \cdot 0.5\text{NaOAc} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (**Na-**

[*] P. Yang,^[+] Y. Xiang,^[+] Z. Lin, B. S. Bassil, Prof. U. Kortz
Jacobs University, School of Engineering and Science
P.O. Box 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/ses/ukortz>

Prof. J. Cao, L. Fan, Y. Fan

Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education of China;
Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry, Beijing Institute of Technology
Beijing 100081 (China)

Prof. M.-X. Li

Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University
Shanghai 200444 (China)

P. Jiménez-Lozano, Dr. J. J. Carbó, Prof. J. M. Poblet

Department de Química Física i Inorgànica

Universitat Rovira i Virgili

Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona (Spanien)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-KO-2288/20-1 und DFG-KO-2288/16-1) und der Jacobs University unterstützt. P.Y. dankt dem CSC (China Scholarship Council) für ein Promotionsstipendium. J.M.P. dankt dem Spanish Ministry of Science (CTQ2011-29054-C02-01/BQU) und der Generalitat de Catalunya (2009SGR462 und XRTQC) für Unterstützung. U.K. und J.M.P. danken COST Action CM1203 (PoCheMoN). J.C. dankt der National Natural Science Foundation of China (21371025), dem 111 Project (B07012) und dem Beijing Institute of Technology für einen Fundamental Research Grant (20121942006). Wir danken Annika Moje für die Durchführung der Kohlenstoffanalyse sowie Veronika Kottisch und Tim Sudmeier (beide Jacobs University) für die deutsche Übersetzung. Abbildung 1 wurde mit der Software Diamond, Version 3.2 (Crystal Impact GbR) erstellt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407090> zu finden.

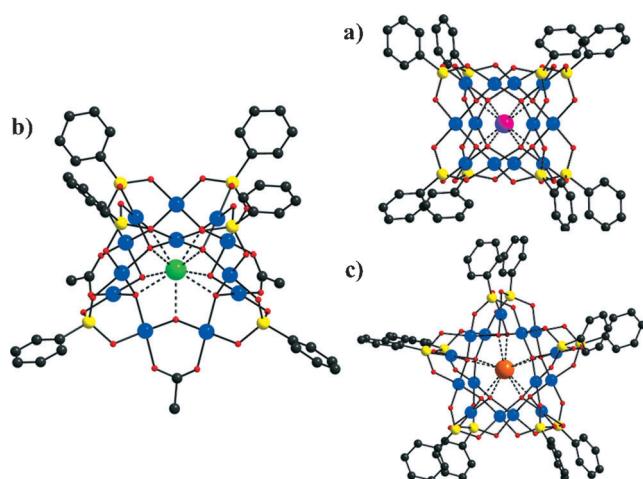


Abbildung 1. Stäbchenmodell von a) CaPd_{12} , b) SrPd_{12} und c) BaPd_{15} .
Farbenlegende: Ca rosa, Sr grün, Ba orange, Pd blau, As gelb, O rot, C schwarz.

BaPd_{15}) wurden dementsprechend als Natriumsalze mit koordinierenden Wassermolekülen isoliert.

Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, dass die Struktur des CaPd_{12} der des Vorläufers $[\text{Pd}_{13}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]^{6-}$ (Pd_{13})^[3a] ähnelt, das zentrale Pd^{II} -Ion jedoch durch Ca^{II} ersetzt wurde. Letzteres wird von acht Sauerstoffatomen koordiniert, die einen $\{\text{CaO}_8\}$ -Würfel bilden ($\text{Ca}\cdots\text{O}$ 2.382(4) Å). Jede μ_4 -Oxo-Brücke verbindet das zentrale Ca^{II} -Ion mit drei Pd^{II} -Ionen. Daraus folgt eine $\{\text{CaO}_8\text{Pd}_{12}\text{O}_{24}\}$ -Anordnung mit 24 „äußeren“ Sauerstoffatomen. Die abgeschnittene Würfelform enthält acht aufgesetzte PhAs^{4+} -Gruppen.

Wenn man das größere Sr^{II} -Ion als Gastion verwendet, wird weder die MPd_{12} -Würfelform noch die MPd_{15} -Sternform gebildet, sondern eine neue, intermediäre Struktur mit offenem Kern und niedrigerer Symmetrie (Abbildung 1b). In dieser Anordnung fehlen drei Pd^{II} -Zentren und vier PhAsO_3^{2-} -Heterogruppen des Pd_{15} -Kerns. Die entstandenen Lücken werden mit Acetatgruppen besetzt und vervollständigen eine offene neuartige „dreifach-lakunäre“ Kernstruktur (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Das zentrale Sr^{II} -Ion wird von neun Sauerstoffatomen koordiniert. Die Sr-O-Bindungslängen liegen bei 2.565(10)–2.656(9) Å.

Die Bindungen des Pd^{II} im offenen $\{\text{O}_9\}$ -Käfig können in zwei Gruppen unterteilt werden: 1) sechs μ_4 -Oxo-Brücken, die jeweils ein Sr^{II} - und drei Pd^{II} -Ionen miteinander verbinden, und 2) drei μ_3 -Oxo-Brücken, die von einem Sr^{II} - und zwei Pd^{II} -Zentren gebildet werden. Bindungswinkelsummen-(BVS)-Rechnungen^[7] zeigen eine Monoprotonierung der drei μ_3 -Oxoatome (siehe Tabelle S2). Alle Pd^{II} -Zentren weisen die typisch quadratisch-planare Koordination auf und sind mit zwei der neun inneren Sauerstoffatome des $\{\text{O}_9\}$ -Kerns verbunden. Sechs der zwölf Pd^{II} -Ionen füllen ihre Koordinationssphäre mit zwei der angrenzenden PhAsO_3^{2-} -Gruppen. Die Koordinationssphäre der restlichen sechs Pd^{II} -Ionen wird jeweils von einer der oben genannten Phenylarsonatgruppen und dem endständigen Acetat-Liganden gefüllt.

Das sternförmige Pd_{15} wird gebildet, wenn das noch voluminösere Bariumion in die Struktur eingebunden wird. Das zehnfach-koordinierte Ba^{II} -Ion bevorzugt also die Sternform gegenüber der offenen Schalenstruktur. Alle zehn Sauerstoffatome des $\{\text{O}_{10}\}$ -Käfigs koordinieren drei Pd^{II} -Ionen und das zentrale Erdalkalimetall-Gastion (siehe Abbildung S2). Dies unterscheidet sich deutlich von bereits bekannten Polyoxopalladaten, die auf den Pd_{15} -Kern aufbauen. Im Falle von NaPd_{15} , PdPd_{15} ^[4a] und $\text{Pd}_2\text{Pd}_{15}$ ^[4a] finden sich die Gastionen (Na^+ bzw. Pd^{II}) bevorzugt auf einer der beiden Seiten des fünfeckigen Kanals und lassen sich daher mit „Radkappen“ vergleichen. Bis zum heutigen Tage ist das Ba^{II} -Ion das größte Gastion in der Polyoxopalladatchemie, mit einem Ionenradius von 1.66 Å und $\text{Ba}\cdots\text{O}$ -Bindungslängen von 2.758 Å.^[4]

Die drei Polyanionen CaPd_{12} , SrPd_{12} und BaPd_{15} können mit einer „Matroschka-Puppe“ verglichen werden (Tabelle S3).^[1b,4a] Das Sr^{II} -Ion ist einerseits zu groß für den Pd_{12} -Kern, andererseits zu klein für den Pd_{15} -Kern und daher die treibende Kraft einer intermediären Struktur. Dies wird deutlich, wenn man die Strukturveränderungen vom Nanowürfel über SrPd_{12} hin zum Nanostern vergleicht. Man kann an dieser Entdeckung erkennen, dass die Gastionen als Templat für die Struktur des POM dienen. Leider war es uns nicht möglich, andere aufgesetzte Liganden (z. B. PhPO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-}) für die Synthese von SrPd_{12} -Derivaten zu verwenden. Wir gehen davon aus, dass sich die Phenylarsonat-Gruppe besonders gut als Ligand für Polyoxopalladate mit Erdalkalimetallkernen eignet (siehe Abbildung S3).

Nachdem die Reaktionsbedingungen eingehend untersucht wurden, konnten wir eine entscheidende Rolle des pH-Wertes feststellen.^[1,3–5,8] Ein pH-Wert von 5.0–5.3 ist für die Synthese von Na-SrPd_{12} besonders günstig, wohingegen eine Erhöhung des pH-Wertes die Bildung des Pd_{13} -Nebenprodukts fördert. Für die Synthese von Na-BaPd_{15} ist ein alkalischer pH zwischen 8.4 und 8.8 geeignet. Die höchste Ausbeute wurde bei pH 8.6 erzielt. Bei einem pH-Wert von < 8.4 wird Pd_{13} als Nebenprodukt gebildet, während bei pH > 8.8 eine große Menge an nicht-identifiziertem Niederschlag ausfällt.

Die Stabilität der drei Polyanionen CaPd_{12} , SrPd_{12} und BaPd_{15} in Lösung wurde mithilfe von ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Salze der jeweiligen Komplexe wurden in einer $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung gelöst. Die Spektren bestätigen die Erwartungen (siehe Abbildungen S4 und S5). Im Spektrum der offenen SrPd_{12} -Struktur (C_s -Symmetrie) lassen sich die Signale der sechs PhAsO_3^{2-} -Liganden in drei Untergruppen unterteilen. Dies bestätigt, dass die Kohlenstoffatome der Heterogruppen unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen. Sie lassen sich im Spektrum deutlich identifizieren (Abbildung 2).

Zusätzlich wurden vier weitere Signale festgestellt, die den zwei Arten von Acetatliganden zugeordnet werden (Abbildungen 1b, 2 und S4b). Zwei der drei Acetatliganden befinden sich im selben Abstand von der Symmetrieachse, wohingegen der dritte und daher einzigartige Ligand direkt auf der Symmetrieachse liegt (^{13}C -NMR: 185 ppm bzw. 183 ppm). Ein kleiner Peak bei 181 ppm im Spektrum von

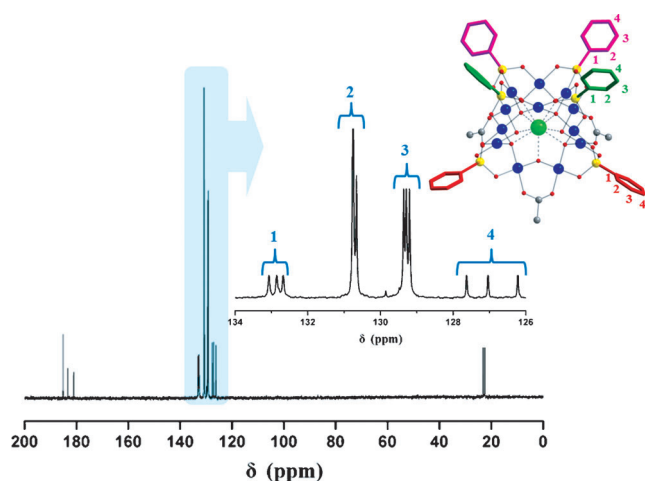


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von Na-SrPd_{12} in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur. Einschub: Vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 126–134 ppm. Die vier Sätze von je drei Signalen können den drei magnetisch inäquivalenten Phenylringen zugeordnet werden.

SrPd_{12} und BaPd_{15} stammt von freien NaOAc -Liganden, die kokristallisieren. Es könnte jedoch auch sein, dass zwei flüchtige Acetatgruppen in der SrPd_{12} -Struktur durch Wasser ersetzt wurden und somit zu diesem Signal beitragen.

Um diese Theorie zu bestätigen und weitere Strukturinformationen über die synthetisierten Polyoxopalladate zu erhalten, wurde Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) angewendet, welche es häufig ermöglicht, den Großteil der in wässriger Lösung und in der Gasphase vorliegenden Strukturen zu charakterisieren. Im ESI-MS-Spektrum von Na-SrPd_{12} entsprechen alle drei Hüllkurven dem intakten SrPd_{12} (Siehe Abbildung 3 a). Der größte Peak bei

m/z 963.23 gehört zu der dreifach negativ geladenen protonierten Form von SrPd_{12} und wird mit $[\text{H-SrPd}_{12}]^{3-}$ abgekürzt. Die benachbarte Hüllkurve mit einem Zentrum bei m/z 1000.90 kann der Natrium-Form von SrPd_{12} zugeschrieben werden ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-SrPd}_{12}]^{3-}$). Im Falle von Na-BaPd_{15} können eine Reihe von Verteilungspeaks eindeutig BaPd_{15} -verwandten Strukturen zugeordnet werden (Abbildung 3 c). Hier wiederum findet sich der Hauptpeak bei m/z 973.80 und entspricht $[\text{H}_4\text{-BaPd}_{15}]^{4-}$. Zwei weitere kleine Peaks bei m/z 873.60 und m/z 934.81 können den vakanten (unprotonierten) Spezies $[\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_8]^{4-}$ und $[\text{Na}_2\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_9]^{4-}$ zugeschrieben werden. In Anbetracht der durch ^{13}C -NMR nachgewiesenen Lösungsstabilität von BaPd_{15} ist es durchaus vorstellbar, dass sich diese beiden Fragmente während des ESI-Prozesses vom intakten Polyanionen abspalten. Weitere MS-Untersuchungen an den beiden Polyanionen BaPd_{15} und SrPd_{12} sind in Tabelle S4 zusammengefasst.

Außerdem sollte angemerkt werden, dass die ionische Gruppe bei m/z 972.89 als $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3-}$ angesehen werden kann und vermutlich von der Dissoziation von SrPd_{12} herrührt. Das Auftreten dieser Spezies deutet darauf hin, dass sich einer der drei OAc^- -Liganden vom ursprünglichen SrPd_{12} löst, entweder spontan im Lösungsmittel oder während des Ionisationsprozesses. Ausgehend von dieser Beobachtung wurden MS/MS-Experimente mit kollisionsinduzierter Dissoziation (CID) mit $[\text{H-SrPd}_{12}]^{3-}$ als Vorläufer durchgeführt. Das Spektrum in Abbildung 3 b zeigt, dass das Hauptzerfallsprodukt von $[\text{H-SrPd}_{12}]^{3-}$ eindeutig als $[\text{HSrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_5\text{AsO}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{3-}$ (m/z 937.88) identifiziert werden kann. Dies bedeutet, dass sich während des Ionisationsprozesses eine Phenylgruppe leichter vom POM-Gerüst lösen lässt als ein Acetaligand.

Wir haben DFT-Rechnungen zur Strukturanalyse von SrPd_{12} und BaPd_{15} durchgeführt, mit besonderem Fokus auf der Labilität der OAc^- -Liganden. Generell stimmen die DFT-Rechnungen für SrPd_{12} und BaPd_{15} gut mit den berechneten Strukturen überein, auch wenn die durch DFT bestimmten Bindungslängen für Polyanionen in Lösung immer etwas größer sind als die durch Röntgenbeugung bestimmten (Tabelle S5). Die durchschnittliche Bindungslänge für $\text{Sr}\cdots\text{O}$ und $\text{Sr}\cdots\text{OH}$ in SrPd_{12} wurde auf 2.700 Å bzw. 2.773 Å berechnet, mit einer maximalen Abweichung von 0.110 Å zu den experimentellen Ergebnissen. Der $\text{Sr}\cdots\text{O}$ -Abstand nimmt laut Rechnungen um 0.132 Å ab, wenn das divalente Strontium im kubischen Pd_{12} -Gefüge eingeschlossen ist. Sr^{II} wäre das größte Ion, das je im Hohlraum des kompakten, kubischen Pd_{12} -

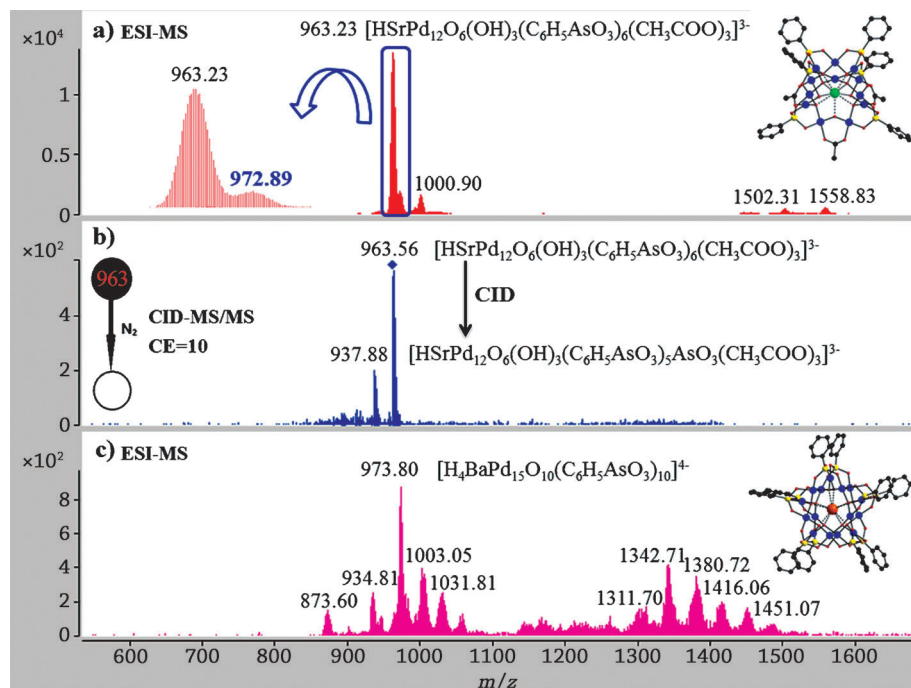


Abbildung 3. Massenspektren (Negativmodus) von a) Na-SrPd_{12} und c) Na-BaPd_{15} in wässriger Lösung sowie b) MS/MS-Spektrum des Vorläufers $[\text{H-SrPd}_{12}]^{3-}$ bei $\text{CE} = 10$ V.

Gefüges beobachtet wurde. Interessanterweise gelang es uns tatsächlich, das hypothetische $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]^{6-}$ zu synthetisieren, allerdings nur als geringfügig kokristallisiertes Nebenprodukt.^[9] Die Länge der Ba...O-Bindungen im hypothetischen, achtfach koordinierten Pd_{12} -Gefüge wurde zu 2.741 Å berechnet. Dieser Wert erscheint übermäßig groß, womit sich erklären lässt, dass Ba^{II} nur als **BaPd₁₅** zu beobachten ist, für welches die Kristallstruktur mit der Theorie übereinstimmt.

Um die Energetik eines OAc^- -Austauschs zu bestimmen, wurde die Stabilität des Anions mit einem Acetatliganden weniger berechnet. Die Dissoziationsenergie wurde auf +51.7 kcal mol⁻¹ berechnet und liegt damit relativ hoch. In Abwesenheit des Acetatliganden sind die vakanten Bindungsstellen des dreifach koordinierten Pd^{II} vermutlich von Wassermolekülen besetzt, wie in in Abbildung 4 für

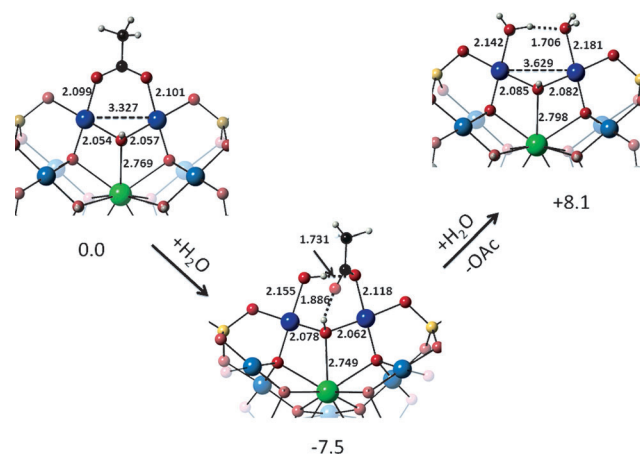


Abbildung 4. Fragmentdarstellung von **SrPd₁₂** (oben links), $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ (oben rechts) sowie einem möglichen Intermediat im Ligandenaustauschprozess (unten). Bindungslängen sind in Å und relative Energien in kcal mol⁻¹ angegeben. Pd^{II} -Ionen, die an den dissoziierenden OAc^- -Liganden koordinieren, sind blau dargestellt.

$[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ dargestellt. Es ist zu bemerken, dass die beiden Wasserliganden durch eine Wasserstoffbrücke und Wechselwirkungen mit den Pd^{II} -Ionen stabilisiert werden. Die Bindungslängen der Pd^{II} -OH₂-Bindungen betragen 2.142 und 2.181 Å, welche gut mit anderen berichteten Pd^{II} -OH₂-Abständen (2.10–2.15 Å)^[11] übereinstimmen. Der berechnete OH...H-Abstand (1.706 Å) ist ein Anzeichen dafür, wie bedeutend Wasserstoffbrücken in $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ sind. Die Energie der folgenden Ligandenaustauschreaktion, $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-} + \text{OAc}^-$, beträgt +8.1 kcal mol⁻¹, was einer Bindungsenergie von ca. 22 kcal mol⁻¹ pro Wasserligand entspricht. Es ist daher anzunehmen, dass die Substitutionsreaktion über ein Intermediat verläuft, in dem OAc^- als einzahninger Ligand agiert und die freie Pd-Bindungsstelle von einem Wassermolekül besetzt wird. Dieses Intermediat liegt um -7.5 kcal mol⁻¹ niedriger als die Reaktionspartner und wird von zwei Wasserstoffbrücken

stabilisiert (Abbildung 4). Die angegebenen Energien in Abbildung 4 deuten an, dass die drei Strukturen bei 80°C barrierefrei austauschbar sind. Wasser- und Acetatliganden können ständig durch einen konzertierten Mechanismus austauschen. Zu bedenken ist jedoch, dass für die Berechnung exakter Energien vermutlich die explizite Einbeziehung des protischen Lösungsmittels erfordert und das Kontinuum-Modell nicht ausreicht.

Aufgrund der ¹³C-NMR-, ESI-MS- und MS/MS-Studien sowie der DFT-Rechnungen sind wir davon überzeugt, dass die Spezies $[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3-}$ aus der Lösung stammt und nicht in der Gasphase entsteht. Die Analysen zeigen, dass der spezifische OAc^- -Ligand von **SrPd₁₂** durch Wasser ersetzt werden kann. Des Weiteren können das vorhergesagte Steady-State-Verhalten in Lösung und insbesondere die überraschende Ligandenaustauscheigenschaft von **SrPd₁₂** als Indiz für eine potentielle katalytische Aktivität gewertet werden.

Zusammenfassend wurden drei neue, diskrete Palladium(II)-Oxocluster mit eingeschlossenen Erdalkalimetallionen synthetisiert und charakterisiert. Wir haben einen strukturdirigierenden Templateffekt des Gastions entdeckt, dessen Größe die Anordnung der Pd^{II} -Oxo-Schale bestimmt. Das präzedenzlose **SrPd₁₂** mit seiner offenschaligen Struktur ist von besonderer Wichtigkeit, da eine Strategie zum gezielten Entwurf neuer Klassen von Polyoxoedelmetallaten aufzeigt. Darüber hinaus macht der ungewöhnliche Acetat-Wasser-Austausch **SrPd₁₂** zu einem besonders vielversprechenden Kandidaten für Edelmetall-Katalysatoren.

Experimentelles

Synthese von $\text{Na}_4\text{Ca}[\text{CaPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (**Na-CaPd₁₂**). $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.023 g, 0.102 mmol), PhAsO_3H_2 (0.020 g, 0.099 mmol) und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.006 g, 0.024 mmol) wurden in 2 mL wässriger 0.5 M NaOAc-Lösung (pH 7.0) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde bei konstantem Rühren 1 h auf 80°C erhitzt, danach auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert und in einem offenen Fläschchen umkristallisiert. Nach einer Woche bildeten sich dunkelrote, blockförmige Kristalle, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 0.015 g (43 % basierend auf Pd). Elementaranalyse ber. (%): Na 2.22, C 13.89, Ca 1.93, Pd 30.77, As 14.44; exp.: Na 2.24, C 13.86, Ca 1.70, Pd 31.10, As 13.40. IR (2 % KBr-Tablette): $\tilde{\nu} = 1628$ (m), 1479 (w), 1439 (m), 1094 (m), 796 (s), 744 (w), 694 (m), 615 (m), 532 cm⁻¹ (s).

Synthese von $\text{Na}_4[\text{SrPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3] \cdot 2\text{NaOAc} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (**Na-SrPd₁₂**). Die Verbindung wurde auf die gleiche Weise hergestellt wie **Na-CaPd₁₂**, aber mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0.005 g, 0.024 mmol) statt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nach einer Woche wurden dunkelrote, nadelförmige Kristalle erhalten, abfiltriert und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.013 g (41 % basierend auf Pd). Elementaranalyse ber. (%): Na 3.71, C 14.85, Sr 2.35, Pd 34.31, As 12.08; exp.: Na 3.86, C 14.50, Sr 2.57, Pd 34.00, As 12.50. IR (2 % KBr-Tablette): $\tilde{\nu} = 1634$ (m), 1545 (s), 1417 (s), 1094 (m), 815 (s), 746 (m), 695 (m), 587 (w), 530 cm⁻¹ (s).

Synthese von $\text{Na}_5\text{Ba}_{1.5}[\text{BaPd}_{15}\text{O}_{10}(\text{PhAsO}_3)_{10}] \cdot 0.5\text{NaOAc} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (**Na-BaPd₁₂**). $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.023 g, 0.102 mmol), PhAsO_3H_2 (0.020 g, 0.099 mmol) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.006 g, 0.023 mmol) wurden in 2 mL wässriger 0.5 M NaOAc-Lösung (pH 7.0) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde bei konstantem Rühren 1 h auf 80°C erhitzt. Nach vollständiger Auflösung aller Bestandteile wurde der pH-Wert durch die Zugabe von 1 M NaOH-Lösung auf 8.6 erhöht. Die resultierende Lösung wurde 1 h auf 80°C erhitzt, danach auf Raumtemperatur

gekühlt, filtriert und in einem offenen Fläschchen umkristallisiert. Nach zwei Wochen bildeten sich dunkelrote, stäbchenförmige Kristalle, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 0.010 g (29% basierend auf Pd). Elementaranalyse ber. (%): Na 2.49, C 14.40, Ba 6.75, Pd 31.40, As 14.73; exp.: Na 2.98, C 14.00, Ba 6.87, Pd 31.80, As 14.20. IR (2% KBr-Tablette): $\tilde{\nu}$ = 1632 (m), 1559 (w), 1439 (m), 1094 (m), 814 (s), 746 (m), 695 (m), 576 (w), 519 cm^{-1} (s).

Die Thermogramme (20–800 °C) und IR-Spektren aller drei Verbindungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 10. Juli 2014

Online veröffentlicht am 12. September 2014

Stichwörter: Clusterverbindungen · Palladium · Polyoxometallate · Röntgenbeugung · Templateffekt

- [1] a) M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; b) E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; c) N. V. Izarova, N. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886–1889; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1930–1933; d) Y. Xiang, N. V. Izarova, F. Schinle, O. Hampe, B. Keita, U. Kortz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9849–9851; e) N. V. Izarova, M. T. Pope, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9492–9510; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9630–9649.
- [2] a) N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679; b) J. C. Goloboy, W. G. Klemperer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3562–3564; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3614–3616.
- [3] a) 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; b) 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; c) M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, R. A. Barrett, Z. Wang, J. van Tol, H. W. Kroto, N. S. Dalal, P. Jiménez-Lozano, J. J. Carbó, J. M. Poblet, M. S. von Gernler, T. Drewello, P. de Oliveira, B. Keita, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13214–13228; d) M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, R. Barrett, Z. Wang, J. van Tol, H. W. Kroto, N. S. Dalal, B. Keita, D. Heller, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6167–6171; e) Z.-G. Lin, B. Wang, J. Cao, B.-K. Chen, Y.-Z. Gao, Y.-N. Chi, C. Xu, X.-Q. Huang, R.-D. Han, S.-Y. Su, C.-W. Hu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4435–4437; f) Z. Lin, B. Wang, J. Cao, B. Chen, C. Xu, X. Huang, Y. Fan, C. Hu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3458–3463.
- [4] 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; c) F. Xu, R. A. Scullion, J. Yan, H. N. Miras, C. Busche, A. Scandurra, B. Pignataro, D. L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4684–4686.
- [5] a) N. V. Izarova, N. Vankova, A. Banerjee, G. B. Jameson, T. Heine, F. Schinle, O. Hampe, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7807–7811; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7975–7980; b) M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2639–2642; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2688–2692; c) F. Xu, H. N. Miras, R. A. Scullion, D. L. Long, J. Thiel, L. Cronin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11609–11612; d) R. A. Scullion, A. J. Surman, F. Xu, J. S. Mathieson, D. L. Long, F. Haso, T. Liu, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201404621; *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201404621.
- [6] Kristalldaten und Details der XRD-Experimente werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. CCDC 1012289 (**Na-CaPd₁₂**), 1012290 (**Na-SrPd₁₂**) und 1012288 (**Na-BaPd₁₂**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [7] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [8] a) U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil, M. H. Dickman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3384–3386; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3488–3491; b) C. Zhang, R. C. Howell, K. B. Scotland, F. G. Perez, L. Todaro, L. C. Francesconi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7691–7701; c) M. R. Antonio, J. Jing, B. P. Burton-Pye, L. C. Francesconi, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7980–7992.
- [9] Einige wenige dunkelrote, parallelogrammförmige Kristalle kristallisierten in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt zum Hauptprodukt **Pd₁₃** und wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert. Das Sr-zentrierte 12-Palladat [SrPd₁₂O₈(PhAsO₃)₈]^{6–} mit würfelförmiger Käfigstruktur wurde identifiziert (siehe Abbildung S12). Kristalldaten: triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 13.473(2), *b* = 14.422(3), *c* = 14.881(2) Å, α = 97.867(8), β = 107.815(8), γ = 103.479(9)°, *V* = 2608.5(8) Å³, *Z* = 1, *R*₁ = 0.0664, *wR*₂ = 0.2222 (*I* > 2σ(*I*)).
- [10] a) X. López, P. Miró, J. J. Carbó, A. Rodríguez-Fortea, C. Bo, J. M. Poblet, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 393–404; b) X. López, J. J. Carbó, C. Bo, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7537–7571.
- [11] a) C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6143–6155; b) M. M. Rogers, J. E. Wendlandt, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2257–2260; c) C. C. Scarborough, A. Bergant, G. T. Sazama, I. A. Guzei, L. C. Spencer, S. S. Stahl, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5084–5092; d) B. Xiao, Y. Fu, J. Xu, T.-J. Gong, J.-J. Dai, J. Yi, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 468–469.