

*Supporting information*

## **Diplatinum(II)-coordinated Polyoxotungstate: Synthesis, Molecular Structure, and Photocatalytic Performance for Hydrogen Evolution from Water under Visible-light Irradiation†**

**Chika Nozaki Kato, Yusuke Morii, Shota Hattori, Ryuta Nakayama, Yuki Makino, and Hidemitsu Uno**

Contents

**Table S1.** Bond lengths (Å) and angles (°) for **Cs-1**.

**Table S2.** Bond valence sum (BVS) for **Cs-1**.

**Fig. S1.** TG/DTA data for **Cs-1**.

**Fig. S2.** <sup>1</sup>H NMR spectra in DMSO-*d*<sub>6</sub> of as-prepared **Cs-1**.

**Fig. S3.** <sup>195</sup>Pt NMR spectrum in DMSO-*d*<sub>6</sub> of as-prepared **Me<sub>4</sub>N-1**. The <sup>195</sup>Pt NMR (129.02 MHz) spectrum was recorded in a tube (outer diameter: 5 mm) on a JEOL ECA-600 NMR spectrometer (Kyusyu University). The <sup>195</sup>Pt NMR spectrum measured in DMSO-*d*<sub>6</sub> was referenced to an external standard of K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> dissolved in D<sub>2</sub>O (δ = 0). The measurement was carried out with reference to the published works of cisplatin and its derivatives (J. Arpalatti, K. D. Klika, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1397 – 1402; M. Becker, R. E. Port, H.-J. Zabel, W. J. Zeller, P. Bachert, *J. Mag. Res.*, **1998**, *133*, 115 – 122).

**Fig. S4.** UV-vis spectrum of cisplatin (1.4 × 10<sup>-3</sup> M) in H<sub>2</sub>O in the range of 240 – 800 nm. Inset: in the range of 300 – 800 nm.

**Table S1.** Bond lengths (Å) and angles (°) for Cs-1.

Lengths (Å)					
W1	O1	1.712(14)	W1	O6	1.942(13)
W1	O7	2.064(14)	W1	O36	2.433(12)
W2	O2	1.735(14)	W2	O8	2.029(13)
W2	O9	1.963(12)	W2	O37	2.380(13)
W3	O7	1.855(12)	W3	O12	1.719(15)
W3	O13	1.894(13)	W3	O23	1.942(13)
W3	O24	1.915(13)	W3	O36	2.532(13)
W4	O6	1.923(12)	W4	O21	1.915(14)
W4	O22	1.709(14)	W4	O23	1.908(14)
W4	O29	1.902(12)	W4	O36	2.399(12)
W5	O20	1.701(14)	W5	O21	1.947(14)
W5	O28	2.014(12)	W5	O38	2.343(13)
W6	O18	1.728(15)	W6	O17	1.956(14)
W6	O27	1.999(13)	W6	O38	2.345(14)
W7	O9	1.904(12)	W7	O15	1.952(15)
W7	O16	1.714(13)	W7	O17	1.895(14)
W7	O26	1.940(12)	W7	O37	2.422(13)
W8	O8	1.862(13)	W8	O13	1.928(13)
W8	O14	1.701(14)	W8	O15	1.902(14)
W8	O25	1.903(13)	W8	O37	2.517(14)
W9	O24	1.916(13)	W9	O25	1.927(13)
W9	O30	1.714(14)	W9	O31	1.906(13)
W9	O35	1.899(13)	W9	O39	2.404(13)
W10	O28	1.857(13)	W10	O29	1.926(13)
W10	O33	1.916(12)	W10	O34	1.701(14)
W10	O35	1.951(14)	W10	O39	2.438(13)
W11	O26	1.909(13)	W11	O27	1.855(13)
W11	O31	1.924(14)	W11	O32	1.722(14)
W11	O33	1.929(12)	W11	O39	2.441(13)
P1	O36	1.541(13)	P1	O37	1.557(14)
P1	O38	1.528(14)	P1	O39	1.561(13)

**Table S1-continued.**

Angles (°)							
O10	Pt1	N2	174.6(6)	O5	Pt1	N1	178.9(6)
O11	Pt2	N4	175.0(7)	O3	Pt2	N3	178.0(7)
O1	W1	O3	102.8(7)	O1	W1	O4	101.6(6)
O1	W1	O6	102.8(6)	O1	W1	O7	94.8(6)
O1	W1	O36	165.1(6)	O3	W1	O4	93.9(6)
O3	W1	O6	92.6(6)	O3	W1	O7	162.3(6)
O3	W1	O36	91.5(6)	O4	W1	O6	152.7(5)
O4	W1	O7	84.1(6)	O4	W1	O36	81.7(5)
O6	W1	O7	81.7(6)	O6	W1	O36	71.6(5)
O7	W1	O36	70.9(5)	O2	W2	O4	103.2(6)
O2	W2	O5	102.0(7)	O2	W2	O8	99.3(6)
O2	W2	O9	98.5(6)	O2	W2	O37	168.3(6)
O4	W2	O5	94.6(6)	O4	W2	O8	87.4(6)
O4	W2	O9	156.8(5)	O4	W2	O37	84.2(5)
O5	W2	O8	157.5(6)	O5	W2	O9	88.5(6)
O5	W2	O37	86.2(6)	O8	W2	O9	81.3(6)
O8	W2	O37	71.7(5)	O9	W2	O37	73.1(5)
O7	W3	O12	101.8(6)	O7	W3	O13	91.1(6)
O7	W3	O23	87.8(6)	O7	W3	O24	154.5(6)
O7	W3	O36	71.6(5)	O12	W3	O13	101.9(6)
O12	W3	O23	100.5(6)	O12	W3	O24	103.5(6)
O12	W3	O36	170.0(5)	O13	W3	O23	157.3(6)
O13	W3	O24	86.1(6)	O13	W3	O36	86.0(5)
O23	W3	O24	85.3(6)	O23	W3	O36	72.2(5)
O24	W3	O36	82.9(5)	O6	W4	O21	88.3(6)
O6	W4	O22	100.9(6)	O6	W4	O23	88.1(6)
O6	W4	O29	157.8(6)	O6	W4	O36	72.7(5)
O21	W4	O22	100.0(7)	O21	W4	O23	157.6(6)
O21	W4	O29	86.5(6)	O21	W4	O36	81.8(5)
O22	W4	O23	102.4(7)	O22	W4	O29	101.2(6)
O22	W4	O36	173.4(6)	O23	W4	O29	88.6(6)
O23	W4	O36	76.0(5)	O29	W4	O36	85.2(5)
O11	W5	O19	96.3(6)	O11	W5	O20	100.6(7)

**Table S1-continued.**

Angles (°)							
O11	W5	O21	91.7(6)	O11	W5	O28	163.3(6)
O11	W5	O38	84.2(6)	O19	W5	O20	99.7(6)
O19	W5	O21	156.9(6)	O19	W5	O28	85.2(5)
O19	W5	O38	72.3(5)	O20	W5	O21	100.0(7)
O20	W5	O28	95.4(6)	O20	W5	O38	171.2(6)
O21	W5	O28	81.1(6)	O21	W5	O38	87.1(5)
O28	W5	O38	80.4(5)	O10	W6	O17	89.6(6)
O10	W6	O18	101.9(7)	O10	W6	O19	95.3(6)
O10	W6	O27	163.4(6)	O10	W6	O38	84.8(6)
O17	W6	O18	101.8(7)	O17	W6	O19	156.5(6)
O17	W6	O27	81.4(6)	O17	W6	O38	84.9(6)
O18	W6	O19	99.7(7)	O18	W6	O27	93.7(6)
O18	W6	O38	170.4(6)	O19	W6	O27	87.7(6)
O19	W6	O38	72.7(5)	O27	W6	O38	80.5(5)
O9	W7	O15	87.1(6)	O9	W7	O16	101.8(6)
O9	W7	O17	91.7(6)	O9	W7	O26	157.1(6)
O9	W7	O37	73.0(5)	O15	W7	O16	100.9(6)
O15	W7	O17	155.6(6)	O15	W7	O26	84.8(6)
O15	W7	O37	74.3(5)	O16	W7	O17	103.1(7)
O16	W7	O26	100.8(6)	O16	W7	O37	172.9(6)
O17	W7	O26	86.9(6)	O17	W7	O37	82.1(6)
O26	W7	O37	84.1(5)	O8	W8	O13	88.1(6)
O8	W8	O14	101.6(6)	O8	W8	O15	88.6(6)
O8	W8	O25	154.0(6)	O8	W8	O37	71.0(5)
O13	W8	O14	102.6(6)	O13	W8	O15	157.1(6)
O13	W8	O25	85.9(6)	O13	W8	O37	84.7(5)
O14	W8	O15	100.4(7)	O14	W8	O25	104.3(6)
O14	W8	O37	169.7(6)	O15	W8	O25	87.2(6)
O15	W8	O37	72.7(5)	O25	W8	O37	83.2(5)
O24	W9	O25	84.2(6)	O24	W9	O30	102.5(6)
O24	W9	O31	155.4(6)	O24	W9	O35	89.8(6)
O24	W9	O39	83.9(5)	O25	W9	O30	102.2(6)
O25	W9	O31	87.1(6)	O25	W9	O35	155.9(6)

**Table S1-continued.**

Angles (°)							
O25	W9	O39	83.3(5)	O30	W9	O31	101.8(6)
O30	W9	O35	101.9(6)	O30	W9	O39	171.9(6)
O31	W9	O35	89.0(6)	O31	W9	O39	72.3(5)
O35	W9	O39	72.9(5)	O28	W10	O29	87.5(6)
O28	W10	O33	91.9(6)	O28	W10	O34	102.5(7)
O28	W10	O35	153.9(6)	O28	W10	O39	83.3(5)
O29	W10	O33	156.1(6)	O29	W10	O34	100.3(6)
O29	W10	O35	83.7(6)	O29	W10	O39	82.6(5)
O33	W10	O34	103.2(6)	O33	W10	O35	86.5(6)
O33	W10	O39	73.6(5)	O34	W10	O35	103.2(6)
O34	W10	O39	173.6(6)	O35	W10	O39	71.3(5)
O26	W11	O27	87.9(6)	O26	W11	O31	85.7(6)
O26	W11	O32	100.2(6)	O26	W11	O33	157.6(5)
O26	W11	O39	84.3(5)	O27	W11	O31	153.6(6)
O27	W11	O32	104.2(6)	O27	W11	O33	89.9(6)
O27	W11	O39	82.8(5)	O31	W11	O32	102.1(6)
O31	W11	O33	86.4(6)	O31	W11	O39	71.1(5)
O32	W11	O33	101.9(6)	O32	W11	O39	171.7(6)
O33	W11	O39	73.3(5)	O36	P1	O37	109.5(8)
O36	P1	O38	110.6(7)	O36	P1	O39	108.3(7)
O37	P1	O38	110.0(8)	O37	P1	O39	108.2(7)
O38	P1	O39	110.2(8)	W1	O7	W3	127.4(7)
W1	O6	W4	125.2(6)	W2	O9	W7	123.5(7)
W2	O8	W8	126.7(7)	W7	O15	W8	125.1(7)
W3	O13	W8	150.0(8)	W3	O23	W4	124.3(7)
W6	O17	W7	153.6(8)	W8	O25	W9	152.6(7)
W4	O21	W5	152.6(7)	W6	O27	W11	154.2(8)
W3	O24	W9	152.3(8)	W4	O29	W10	148.7(8)
W7	O26	W11	147.6(7)	W10	O33	W11	124.6(7)
W5	O28	W10	153.5(8)	W1	O36	W3	90.1(4)
W9	O31	W11	126.5(7)	W1	O36	P1	125.7(7)
W9	O35	W10	125.6(7)	W3	O36	P1	124.3(7)
W1	O36	W4	90.5(4)	W2	O37	W7	90.4(5)

**Table S1-continued.**

Angles (°)							
W3	O36	W4	87.3(4)	W2	O37	P1	125.0(7)
W4	O36	P1	127.1(7)	W7	O37	P1	126.7(8)
W2	O37	W8	90.5(5)	W5	O38	W6	91.8(5)
W7	O37	W8	87.6(4)	W6	O38	P1	128.6(7)
W8	O37	P1	125.2(8)	W9	O39	W11	89.8(4)
W5	O38	P1	127.1(8)	W10	O39	W11	88.5(5)
W9	O39	W10	90.0(5)	W11	O39	P1	123.5(8)
W9	O39	P1	129.3(8)	W10	O39	P1	123.9(7)

**Table S2.** Bond valence sum (BVS) calculation for Cs-1.

	<b>BVS</b>		<b>BVS</b>
W1	5.946	W2	6.148
W3	6.083	W4	6.082
W5	6.234	W6	6.020
W7	5.933	W8	6.201
W9	6.055	W10	6.104
W11	6.090	P1	4.836
O1	1.740	O2	1.635
O3	2.436	O4	2.021
O5	2.499	O6	1.919
O7	1.855	O8	1.899
O9	1.919	O10	2.349
O11	2.506	O12	1.708
O13	2.035	O14	1.793
O15	1.951	O16	1.731
O17	1.961	O18	1.667
O19	1.964	O20	1.793
O21	1.928	O22	1.754
O23	1.959	O24	2.008
O25	2.012	O26	1.962
O27	1.984	O28	1.945
O29	2.017	O30	1.731
O31	2.011	O32	1.694
O33	1.971	O34	1.793
O35	1.962	O36	1.937
O37	1.912	O38	1.903
O39	1.919		

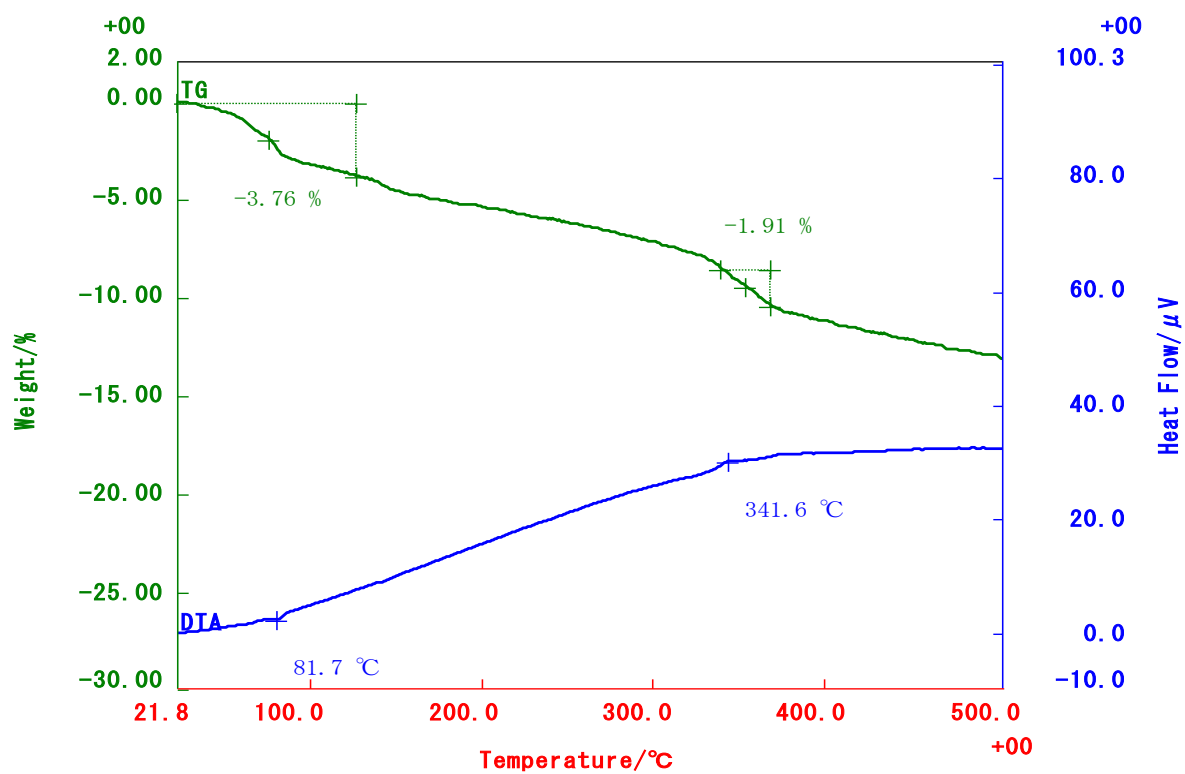


Fig. S1



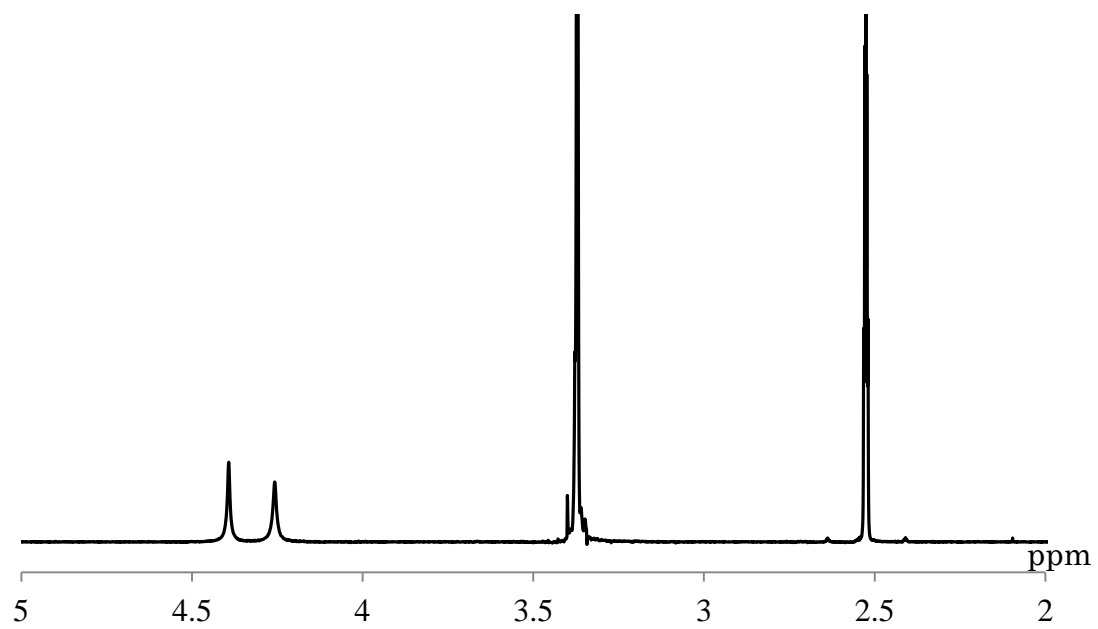


Fig. S2

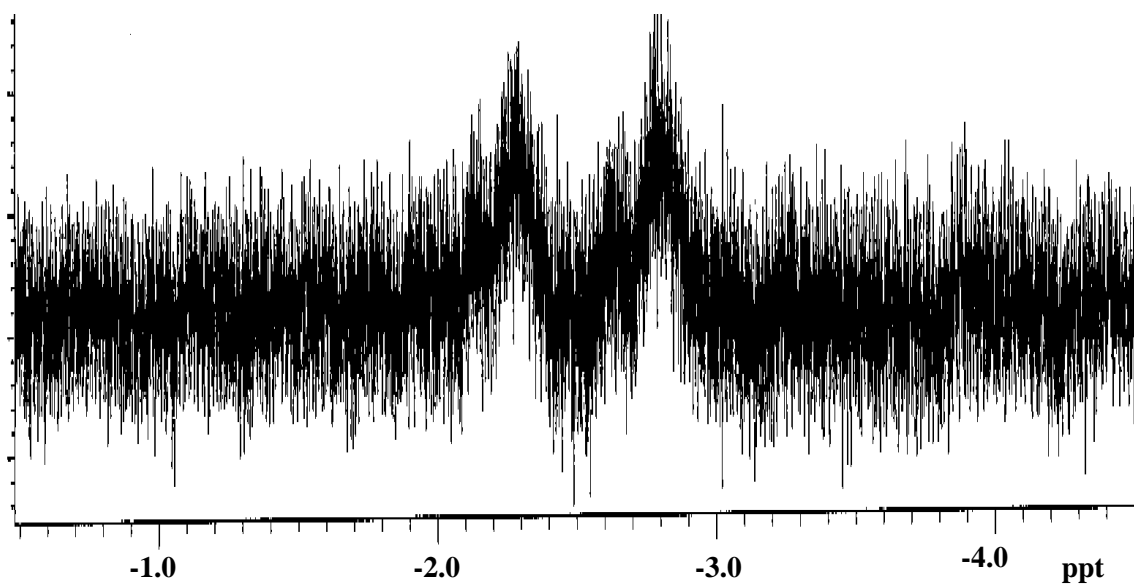


Fig. S3

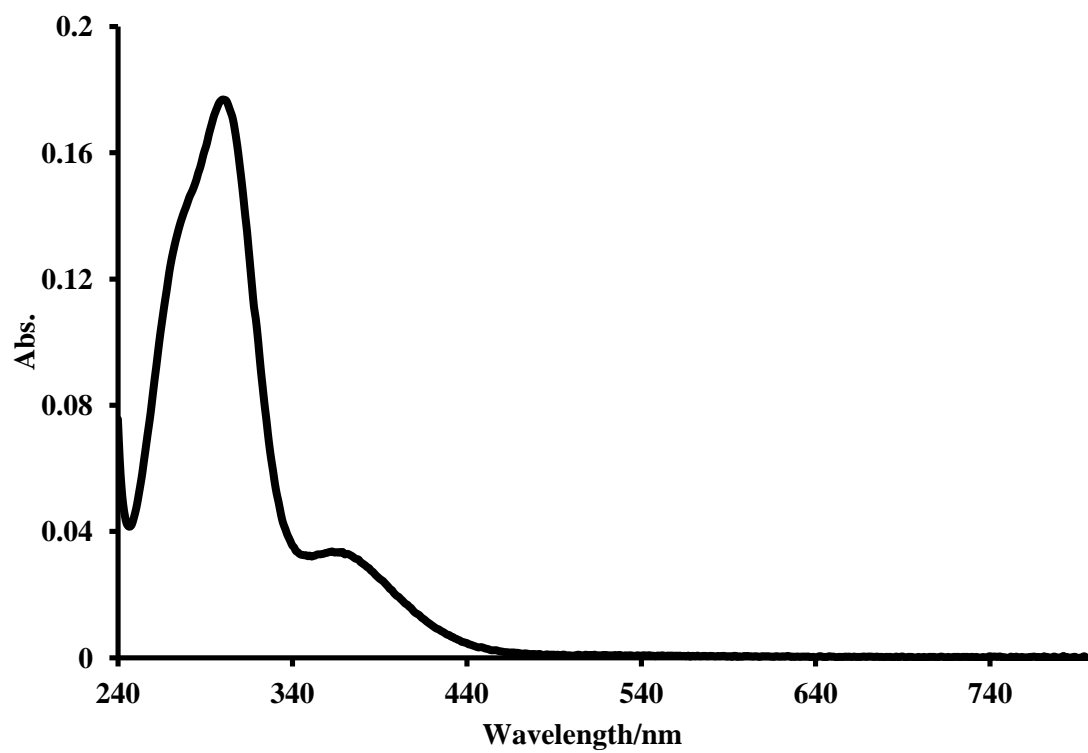


Fig. S4