

Mit Aminosäuren funktionalisierte Heteropolymolybdate von As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Se^{IV} und Te^{IV}*

Ulrich Kortz,* Masha G. Savelieff, Fida Y. Abou Ghali, Lina M. Khalil, Samer A. Maalouf und Dima I. Sinno

Polyoxoanionen sind eine faszinierende Gruppe von Metall-Sauerstoff-Clustern mit einer einzigartigen Strukturvielfalt und interessanten Eigenschaften in verschiedenen Bereichen einschließlich Katalyse und Medizin.^[1–4] Die ersten Polyoxometallate wurden vor fast 200 Jahren synthetisiert, aber die strukturelle Identität vieler Spezies konnte erst sehr viel später bestimmt werden. Die Verfügbarkeit von Einkristall-Röntgendiffraktometern führte zur Klärung der unterschiedlichen Formen und Dimensionen vieler Polyoxoanionen.

Während der vergangenen 20 Jahre wurde gezeigt, dass Größe, Form und Ladungsdichte vieler Polyoxoanionen für pharmazeutische Anwendungen interessant sind.^[5] Das Hauptproblem vieler getesteter Polyoxoanionen war jedoch eine mangelnde Selektivität. In vielen Fällen ist es sinnvoll, eine gegebene Polyoxoanionengrundstruktur nur leicht zu modifizieren, aber genau darin liegt das Problem: Bis heute ist der Bildungsmechanismus von Polyoxometallaten noch nicht vollständig bekannt und wird üblicherweise als Selbstorganisation bezeichnet. Die Verknüpfung von organischen Gruppen mit der Oberfläche von Polyoxoanionen scheint daher die im Augenblick vielversprechendste Variante zur systematischen Derivatisierung von Polyoxoanionen zu sein.

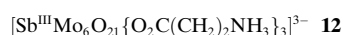
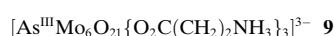
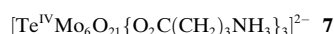
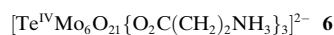
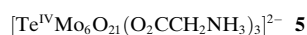
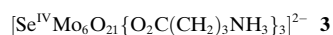
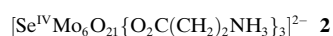
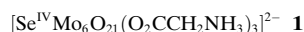
Im Laufe der Jahre wurden weltweit unterschiedliche Methoden entwickelt, um organische oder metallorganische Gruppen in Polyoxoanionen einzubauen; gleichzeitig wurden viele Verbindungen synthetisiert und charakterisiert.^[6] Die Reaktion von Polyoxovanadaten mit carboxylathaltigen Verbindungen führte zu einer großen Zahl funktionalisierter Spezies, aber darunter befinden sich nur wenige Polyoxomolybdat- und Polyoxowolframat-Derivate mit mehr als drei Kernen.^[6,7]

Die Reaktivität von Aminosäuren mit Polyoxovanadaten wurde auch im Rahmen von Modelluntersuchungen für Polyoxometallat-Protein-Wechselwirkungen erforscht.^[8,9]

Zum jetzigen Zeitpunkt sind nur folgende Polyoxoanionen mit kovalent gebundenen Aminosäuren strukturell charakterisiert: [Mo₈O₂₆(L-lysH₂)₂]^{2–}, [HMo₆VO₂₂(NH₃CH₂COO)₃]^{2–} und [Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₈(HO₂C–(NH₃⁺)HC–CH₂–S–S–CH₂–CH(NH₃⁺)–COO[–])₁₁]^{3–}.^[10–12] Pope et al. untersuchten die stereoselektive Wechselwirkung von Aminosäuren mit Cer-substituierten Polyoxowolframat-Des Dawson-Typs.^[13] Nach ihrem Vorschlag koordiniert die Aminosäure an das Ceratom, indem die Carboxylatgruppe als monodentater Ligand fungiert und gleichzeitig eine Wasserstoffbrücke durch die Aminogruppe gebildet wird. Weitere interessante Polyoxometallate sind das Clusterkation [V₆O₁₂(OH)₃–(O₂CCH₂CH₂NH₃)₃(SO₄)]⁺ und das neutrale Polymer [Mo₄O₁₂(glycylglycylglycine)₂].^[14,15]

In letzter Zeit beschäftigten wir uns insbesondere mit der Erforschung von Heteropolyanionen mit freien Elektronenpaaren.^[16–18] Durch diese Forschungen wurde unser Interesse an einer systematischen Untersuchung der Wechselwirkung von Aminosäuren mit Polyoxomolybdaten geweckt und wir untersuchten die folgenden Systeme: X^{III}/Mo/L und X^{IV}/Mo/L (L = Aminosäure; X^{III} = As, Sb, Bi; X^{IV} = Se, Te). Die 20 natürlichen Aminosäuren mit ihrer vielfältigen Seitengruppen sind ein reiches Reservoir, welches die Optimierung der Inhibitionseigenschaften von Polyanionen ermöglichen könnte (Wirkstoffdesign). Darüber hinaus sind sie chiral, wasserlöslich, kommerziell erhältlich und nicht toxisch.

Hier berichten wir von der Synthese und strukturellen Charakterisierung von **1–18**:



[*] Prof. U. Kortz,* M. G. Savelieff, F. Y. A. Ghali, L. M. Khalil, S. A. Maalouf, D. I. Sinno
Department of Chemistry
American University of Beirut, P.O. Box: 11-0236
Riad El Solh Beirut 1107 2020 (Libanon)
Fax: (+ 961) 1-744461
E-mail: ulrich.kortz@aub.edu.lb

[+] Aktuelle Adresse:
School of Engineering and Science
International University Bremen
Campus Ring 1, 28759 Bremen
Fax: (+ 49) 421-200-3103

[**] U.K. dankt der American University of Beirut für die Unterstützung seiner Forschung durch einen URB-Grant sowie der Fakultät für Chemie der Georgetown University (USA) für die Nutzung des Einkristallröntgendiffraktometers. Die Abbildungen 1–4 wurden mit dem Programm Diamond Version 2.1b (Crystal Impact GbR) angefertigt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder beim Autor anzufordern.

Die 18 Polyanionen repräsentieren eine neue Familie von Heteropolymolybdaten mit freien Elektronenpaaren, die durch fünf verschiedene Aminosäuren funktionalisiert sind: Glycin ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2$), β -Alanin ($\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), 4-Aminobutyrinsäure ($\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), L-Alanin (L- $\text{HO}_2\text{CCHCH}_3\text{NH}_2$) und L-Lysin (L- $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$). Die Titelverbindungen können mit der allgemeine Formel $[\text{XMo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CRNH}_3)_3]^{n-}$ ($n=2$, $\text{X}=\text{Se}^{\text{IV}}$, Te^{IV} ; $n=3$, $\text{X}=\text{As}^{\text{III}}$, Sb^{III} , Bi^{III} ; $\text{R}=\text{CH}_2$, C_2H_4 , C_3H_6 , CHCH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) beschrieben werden. Erstmals werden mit den Polyanionen **4**, **14** und **18** funktionalisierte chirale Heteropolymolybdate beschrieben.

Die Polyanionen **1–18** bestehen aus dem zentralen Heteroatom X, welches von einem Ring aus sechs MoO_6 -Oktaedern umgeben ist, die abwechselnd kanten- und eckenverknüpft sind. Drei Aminosäuren sind mit jeweils zwei kantenverknüpften Mo-Atomen über ihre Carboxylatgruppe verbunden und zwar auf der gleichen Seite des Rings (siehe Abbildungen 1–4). Das zentrale Heteroatom ist etwas oberhalb der Ebene der sechs Molybdänatome angeordnet und wird durch drei μ_3 -Oxo-Gruppen koordiniert, sodass eine trigonal-pyramidale Struktur resultiert. Das freie Elektronenpaar befindet sich auf der gleichen Seite des Rings wie die Aminosäuren.

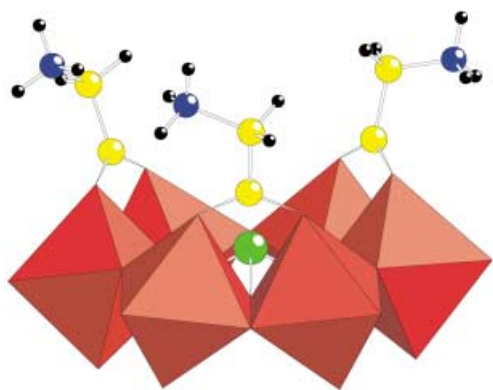


Abbildung 1. Kombinierte Polyeder/Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3]^{2-}$ **1**. Rot: MoO_6 -Oktaeder; grün: Selen; gelb: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; schwarz: Wasserstoff.

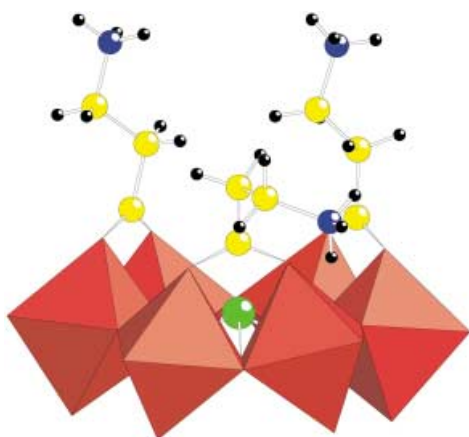


Abbildung 2. Kombinierte Polyeder/Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3]^{2-}$ **2**. Die Farbkodierung ist die gleiche wie in Abbildung 1.

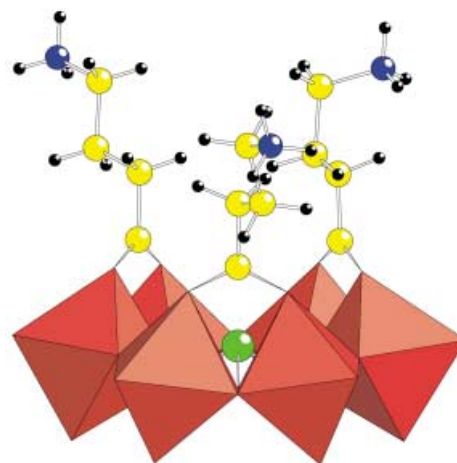


Abbildung 3. Kombinierte Polyeder/Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_3]^{2-}$ **3**. Die Farbkodierung ist die gleiche wie in Abbildung 1.

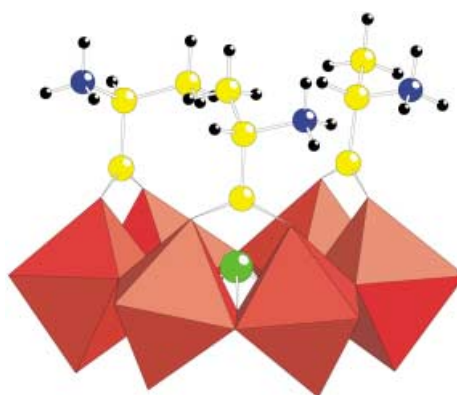
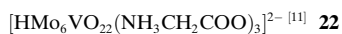
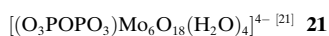
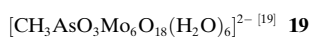


Abbildung 4. Kombinierte Polyeder/Kugel-Stab-Darstellung von $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{L-O}_2\text{CCHCH}_3\text{NH}_3)_3]^{2-}$ **4**. Die Farbkodierung ist die gleiche wie in Abbildung 1.

Das Molybdän-oxo-Fragment der Titelverbindungen tritt bereits in den folgenden Spezies (**19–22**) auf:



Die Titelpolyanionen werden bei pH 3.5 unter Rückfluss (1 h) in einer wässrigen Lösung synthetisiert, die Natriummolybdat, Heteroatom, Aminosäure und Kaliumchlorid im Molverhältnis 6:1.1:6:6 enthält.^[22] Die Ausbeuten liegen zwischen 23–97%. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten für die Hälfte aller Verbindungen erhalten werden.^[23] Die Strukturen der verbleibenden Spezies wurden auf der Basis von FTIR und Elementaranalyse bestimmt.^[22]

In allen Polyanionen sind die drei Aminosäuren mithilfe der Carboxylatgruppen an den Polyoxomolybdatbaustein gebunden. Alle Strukturen, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden, zeigten eine vollständige Protonierung

der freien Aminogruppen auf der Basis von Ladungsneutralität. Daraus kann man schließen, dass Glycin (in **1**, **5**, **8**, **11**, **15**), β -Alanin (in **2**, **6**, **9**, **12**, **16**), 4-Aminobutyrinsäure (in **3**, **7**, **10**, **13**, **17**), L-Alanin (in **4**, **14**) und L-Lysin (in **18**) als Zwitterionen gebunden sind. Dies überrascht nicht, da die Reaktionen bei pH 3.5 durchgeführt wurden – der Wert ist niedriger als der für die isoelektrischen Punkte der verwendeten Aminosäuren (pH 6 für die neutralen Aminosäuren und pH 9.7 für L-Lysin). Bindungswalenzrechnungen ergaben keine Hinweise auf protonierte Sauerstoffatome, die mit Molybdänatomen verknüpft sind.^[24] Daher stimmt die negative Ladung jedes Polyanions mit der Ladung der XO_3 -Heterogruppe überein (-2 für $\text{X} = \text{Se}^{\text{IV}}$, Te^{IV} ; -3 für $\text{X} = \text{As}^{\text{III}}$, Sb^{III} , Bi^{III}), welche sich in der Mitte des Metall-oxo-Fragments befindet. Somit können **1–18** als „Zwitteranionen“ ansehen werden. Diese Eigenschaft wiederum könnte für biologische Anwendungen wichtig sein.

Neben Glycin, β -Alanin, 4-Aminobutyrinsäure, L-Alanin und L-Lysin untersuchten wir noch weitere essentielle Aminosäuren. Es erscheint, als ob einige von ihnen (z. B. L-Asparagin) ebenso an die Titelstruktur gebunden werden könnten, aber bis jetzt konnten wir noch keine reinen Produkte erhalten. Vermutlich binden Aminosäuren mit sperrigen Seitengruppen nicht so glatt, was wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist.

Interessanterweise haben wir kaum kristallographische Fehlernordnungen für die freien Alkylaminogruppen der Aminosäuren beobachtet. Das ist besonders überraschend für **3** und **7**, die beide 4-Aminobutyrinsäure enthalten. Möglicherweise ist dies durch den Einfluss des freien Elektronenpaares am Heteroatom bedingt, das eine wichtige Rolle bei der Strukturbildung in allen Polyanionen zu spielen scheint. Die drei Aminosäuren ordnen sich in jedem Polyanion nahezu parallel zueinander und orthogonal zu dem Metall-oxo-Fragment an. Insbesondere die Verbindungen mit langen Alkylgruppen (**3**, **7**, **10**, **13** und **17**) ähneln einer Garnele mit drei Beinen.

Um mehr über das Lösungsverhalten von **1–18** zu erfahren, haben wir die frisch synthetisierten Polyanionen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Zudem haben wir die in Wasser gelösten Salze von **1–18** sowie Lösungen von Aminosäuren als Referenzen gemessen. Jedoch konnten wir mithilfe der NMR-Untersuchungen die freien Aminosäuren nicht von den gebundenen unterscheiden. Vermutlich führt die Bindung einer Aminosäure an zwei Molybdänatome in **1–18** zu keiner messbaren Veränderung in der chemischen Verschiebung ihrer Wasserstoff- und Kohlenstoffatome. Die Wasserstoffatome an den α -Kohlenstoffatomen sollten die größte chemische Verschiebung zeigen, aber sie sind vier Bindungslängen vom nächsten Molybdänatom entfernt. Darüber hinaus sind die Bindungen zwischen Molybdän- und Carboxylatsauerstoffatomen schwach (z. B. in **1**: $d_{\text{Mo-OC}} = 2.260\text{--}2.322(5)$). Dies deutet auch darauf hin, dass die Aminosäuren in wässriger Lösung höchst wahrscheinlich labil sind, was einen schnellen Austausch von freien und gebundenen Aminosäuren begünstigen könnte. Wir haben temperaturabhängige NMR-Messungen zwischen $5\text{--}25^\circ\text{C}$ durchgeführt, aber diese Untersuchungen ermöglichen keine weiteren Schlussfolgerungen.

Unsere Studien haben gezeigt, dass der Strukturtyp der Titelpolyanionen eine Vielzahl von Aminosäuren binden kann. Darüber hinaus scheint es bezüglich des zentralen Heteroatoms auch eine gewisse Flexibilität zu geben. Wir konnten isostrukturelle Spezies synthetisieren, obwohl die Größe des Heteroatoms und seines freien Elektronenpaares ($\text{As}^{\text{III}} < \text{Sb}^{\text{III}} < \text{Bi}^{\text{III}}$) sowie seine Ladung ($\text{As}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{III}}$ gegenüber $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{IV}}$) variierte. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der offene Strukturtyp von **1–18** einfach und systematisch an zwei verschiedenen Positionen derivatisiert werden kann, was bei Polyoxoanionen sehr selten vorkommt. Zudem eröffnen die terminalen Aminogruppen der Aminosäuren weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten.

Gegenwärtig stellen wir weitere Polyoxoanionen her, wobei der Schwerpunkt auf phosphorhaltigen Verbindungen liegt. Eine detaillierte Untersuchung der biologischen Eigenschaften der Titelpolyanionen wird ebenfalls durchgeführt; die Ergebnisse werden anderswo veröffentlicht werden.

Eingegangen am 22. April 2002 [Z19132]

- [1] *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [2] Sonderheft über Polyoxometallate: *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390.
- [3] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [4] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [5] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [6] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–111, zit. Lit.
- [7] a) „Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry, and Therapeutic Applications“: *ACS Symp. Ser.* **1998**, *711*; b) A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3435–3439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238–3241; c) A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3439–3443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3241–3245; d) X. Wei, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 130–131; e) K. Wassermann, H.-J. Lunk, R. Palm, J. Fuchs, N. Steinfeldt, R. Stoesser, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3273–3279.
- [8] D. C. Crans, M.-T. Mohammad, O. P. Anderson, M. M. Miller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5586–5590.
- [9] M. Fritzsche, K. Elvingson, D. Rehder, L. Pettersson, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 483–491.
- [10] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3055–3063.
- [11] M. Cindrić, N. Strukan, M. Devčić, B. Kamenar, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 558–560.
- [12] A. Müller, S. K. Das, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtman, E. Diemann, E. Krickemeyer, J. Hormes, H. Modrow, M. Schindler, *Chem. Commun.* **2001**, 655–656.
- [13] M. Sadakane, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2715–2719.
- [14] C. H. Ng, C. W. Lim, S. G. Teoh, H.-K. Fun, A. Usman, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2–3.
- [15] T. Yamase, M. Inoue, H. Naruke, K. Fukaya, *Chem. Lett.* **1999**, *7*, 563–564.
- [16] U. Kortz, N. K. Al-Kassem, M. G. Savelieff, N. A. Al Kadi, M. Sadakane, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4742–4749.
- [17] U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil, M. H. Dickman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3488–3491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3384–3386.
- [18] U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil, B. Keita, L. Nadjjo, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 783–789.
- [19] K. Y. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3284–3291.
- [20] U. Kortz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2160–2163.
- [21] U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 625–626.

- [22] Die genaue Synthesevorschrift, Elementaranalysen und IR-spektroskopischen Daten aller Titelverbindungen sind als Hintergrundinformation verfügbar.
- [23] Strukturanalyse: Bruker-SMART-CCD, Mo-Anode, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Verfeinerung (SHELXS-97, SHELXL-97),^[25] Absorptionskorrektur (SADABS),^[25] Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. $\text{K}_2[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $0.24 \times 0.18 \times 0.08 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $T = 167(2) \text{ K}$, $a = 14.0414(14) \text{ \AA}$, $b = 20.724(2) \text{ \AA}$, $c = 12.2628(12) \text{ \AA}$, $V = 3568.3(6) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.6^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.638 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.417 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.553/0.779, 38537 gemessene Reflexe, davon 4537 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.041$), 4290 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 144 Parameter, max. Restelektronendichte 1.41 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.048$, $wR_2 = 0.109$; K, Se, Mo anisotrop verfeinert. $\text{K}(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: $0.20 \times 0.16 \times 0.14 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 10.5238(16) \text{ \AA}$, $b = 20.342(3) \text{ \AA}$, $c = 17.224(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.626(2)^\circ$, $V = 3654.6(9) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.7^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.592 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.220 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.555/0.685, 40850 gemessene Reflexe, davon 8922 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.067$), 6696 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 265 Parameter, max. Restelektronendichte 2.755 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.079$, $wR_2 = 0.177$; K, Se, Mo anisotrop verfeinert. $\text{K}_2[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3] \cdot \text{KCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $0.20 \times 0.14 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 12.3206(12) \text{ \AA}$, $b = 22.059(2) \text{ \AA}$, $c = 17.3546(16) \text{ \AA}$, $\beta = 106.130(2)^\circ$, $V = 4530.9(7) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.6^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.364 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.856 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.634/0.756, 51123 gemessene Reflexe, davon 11056 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.056$), 8979 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 308 Parameter, max. Restelektronendichte 1.544 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.092$; K, Se, Mo, Cl anisotrop verfeinert. $\text{K}_2[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCHCH}_3\text{NH}_3)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$: $0.30 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $T = 293(2) \text{ K}$, $a = 11.2576(16) \text{ \AA}$, $b = 16.655(2) \text{ \AA}$, $c = 19.285(3) \text{ \AA}$, $V = 3616.0(9) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.6^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.587 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.364 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.375/0.621, 40856 gemessene Reflexe, davon 8833 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.067$), 7967 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 267 Parameter, max. Restelektronendichte 1.316 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.038$, $wR_2 = 0.097$; K, Se, Mo anisotrop verfeinert. $\text{K}_2[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $0.30 \times 0.14 \times 0.10 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 13.9561(18) \text{ \AA}$, $b = 20.805(3) \text{ \AA}$, $c = 12.3770(16) \text{ \AA}$, $V = 3593.7(8) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.6^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.709 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.176 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.596/0.719, 39150 gemessene Reflexe, davon 4557 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.051$), 4156 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 144 Parameter, max. Restelektronendichte 1.663 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.057$, $wR_2 = 0.132$; K, Te, Mo anisotrop verfeinert. $\text{K}(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $0.20 \times 0.16 \times 0.08 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 10.7020(14) \text{ \AA}$, $b = 20.831(3) \text{ \AA}$, $c = 16.771(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.527(2)^\circ$, $V = 3706.6(9) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.7^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.657 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.966 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.634/0.704, 42108 gemessene Reflexe, davon 9096 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.062$), 6903 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 265 Parameter, max. Restelektronendichte 1.660 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.043$, $wR_2 = 0.090$; K, Te, Mo anisotrop verfeinert. $\text{Cs}_2[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3] \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}$: $0.18 \times 0.16 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $T = 293(2) \text{ K}$, $a = 11.3740(16) \text{ \AA}$, $b = 22.231(3) \text{ \AA}$, $c = 16.887(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.535(2)^\circ$, $V = 4168.3(10) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.7^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.697 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 4.259 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.507/0.612, 46889 gemessene Reflexe, davon 10230 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.051$), 8117 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 282 Parameter, max. Restelektronendichte 1.471 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.039$, $wR_2 = 0.086$; Cs, Te, Mo anisotrop verfeinert. $\text{K}_2\text{Na}[\text{As}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Cl}$: $0.22 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 11.7166(17) \text{ \AA}$, $b = 13.753(2) \text{ \AA}$, $c = 11.8154(17) \text{ \AA}$, $\beta = 115.121(2)^\circ$, $V = 1723.8(4) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.8^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.749 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.479 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.636/0.856, 20056 gemessene Reflexe, davon 7708 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.076$), 6330 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 277 Parameter, max. Restelektronendichte 1.320 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.050$, $wR_2 = 0.102$; K, Na, As, Mo, Cl anisotrop verfeinert. $\text{K}_{2.5}\text{Na}[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Cl}$: $0.10 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 11.7166(17) \text{ \AA}$, $b = 13.753(2) \text{ \AA}$, $c = 11.8154(17) \text{ \AA}$, $\beta = 115.121(2)^\circ$, $V = 1723.8(4) \text{ \AA}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 56.8^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.877 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.354 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.705/0.819, 20076 gemessene Reflexe, davon 8344 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.068$), 6870 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 277 Parameter, max. Restelektronendichte 1.682 e \AA^{-3} , $R_1 = 0.051$, $wR_2 = 0.097$; K, Na, Sb, Mo, Cl anisotrop verfeinert. CCDC-190479–190487 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [24] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; SHELXS-97, Structure Determination Software Programs, SAINT, Version 4.050, **1996** und SADABS, Bruker Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, **1997**.