

УДК 548.736.4:546.863'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАФТОРАНТИМОНАТА(III) *L*-ЛЕЙЦИНИЯ

© 2010 А.А. Удовенко*, Н.В. Макаренко, Р.Л. Давидович, Л.А. Земнухова, Е.В. Ковалева

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 14 октября 2009 г.

С доработки — 25 декабря 2009 г.

Определена кристаллическая структура впервые синтезированного тетрафторантимоната(III) *L*-лейциния состава $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ (ромбическая сингония: $a = 6,1459(6)$, $b = 14,994(1)$, $c = 24,789(2)$ Å, $Z = 8$, пр. гр. $P2_12_12_1$). Структура $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ представляет собой новый структурный тип тетрафторантимоната(III). Она образована катионами $(C_6H_{14}NO_2)^+$ и цепочечными комплексными анионами $[Sb_2F_8]_n^{2n-}$, составленными из димеров Sb_2F_8 , связанных в цепи мостиковыми атомами F. Димеры Sb_2F_8 состоят из групп SbF_3 и SbF_5 , соединенных фторидными мостиковыми атомами, в качестве которых выступают атомы F группы SbF_5 . Водородными связями N—H \cdots F, N—H \cdots O и O—H \cdots F цепи в структуре объединяются в трехмерный каркас.

Ключевые слова: кристаллическая структура, комплексное соединение, тетрафторантимонат(III), *L*-лейцин, димерная группа.

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее большинство всех встречающихся в природе химических элементов в той или иной степени принимают участие в построении и функционировании живого организма, образуя биokoординационные соединения (биокомплексы) с лигандами, в качестве которых выступают различные атомарные и многоатомные группы от самых простых (H_2O , O, OH^- , SH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и т.д.) до самых сложных (белки, полисахариды, аминокислоты и др.) [1]. В состав белковых молекул, составляющих основу жизни на Земле, входят аминокислотные остатки, само строение которых обуславливает возможность образования различных форм координационных соединений с ионами металлов. Наиболее полно описаны в литературе биокомплексы аминокислот с переходными металлами и их участие во многих биологических процессах [2, 3]. Координационные соединения непереходных *p*-элементов, имеющих неподеленную пару электронов E (НЭП), влияющую на формирование координационного полиэдра центрального атома-комплексобразователя, к которым относится и трехвалентный элемент V группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева — сурьма(III), с аминокислотами и их роль в биохимических процессах изучены недостаточно. Известны в основном соединения галогенидов (хлорида и бромида) сурьмы(III) с некоторыми аминокислотами — молекулярные комплексы (аддукты) [4] и комплексы с катионами протонированных аминокислот [5]. Первые аддукты трифторида сурьмы были получены с простейшей аминокислотой — глицином [6], позднее — с *L*-лейцином [7]. Синтезированы и структурно исследованы комплексы сурьмы(III) с протонированными аминокислотами, которые формируются из водных растворов в виде тетрафторантимонатов(III) (хотя в известных фторокомплексах сурьмы(III) отношение F:Sb в зависимости от природы одновалентного катиона может принимать значения, равные 3,25; 3,3; 3,5; 3,66; 3,75; 4 и 5 [8, 9]): глицина [6], β -аланина [10] и *D,L*-серина [11]. Получен также тетрафторантимонат(III) *D,L*-валиния, однако, это соединение кристаллизуется в виде мелкого порошка, что не позволило определить его кри-

* E-mail: udovenko@ich.dvo.ru

сталлическую структуру, поэтому строение вещества исследовано пока только методом ИК спектроскопии [12]. В работах [13, 14] проведен сравнительный анализ литературных данных по комплексным соединениям глицина с галогенидами разных металлов, включая сурьму(III), и отмечено образование необычного полиэдра (SbF₃O) в структуре аддукта SbFO·(NH₃CH₂COO), установленного в [6]. Сведения о физико-химических и биологических свойствах соединений трифторида сурьмы с аминокислотами отсутствуют, в отличие от фторокомплексов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов и аммония, среди которых обнаружены вещества с полезными для практики свойствами (например, пьезоэлектрики, ионные проводники) [8] и для которых установлены пороговые (максимально недействующие) концентрации соединений для эмбрионов морского ежа *S. intermedius*, находящиеся ниже 1·10⁻⁶ моль·л⁻¹ [15].

Настоящая работа продолжает исследования комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами алифатических аминокислот и посвящена изучению кристаллической структуры тетрафторантимоната(III) с катионом *L*-лейцина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Соединение (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ получено взаимодействием SbF₃ и *L*-лейцина в водном растворе HF (1:5) при мольном соотношении компонентов 1:1. Необходимые для рентгеноструктурного исследования монокристаллы выращены медленной кристаллизацией водного раствора при комнатной температуре. Бесцветные прозрачные кристаллы (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ кристаллизуются в форме длинных тонких иголок, которые сростаются в объемные пирамидальные образования.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеновский эксперимент выполнен с осколка иглы на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker, как описано в [7]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры (C₆H₁₄NO₂)SbF₄

Формула	C ₆ H ₁₄ NO ₂ F ₄ Sb
Молекулярная масса	329,93
Температура, К	297(2)
Длина волны, Å	MoK _α (0,71073)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6,1459(6), 14,994(1), 24,789(2)
<i>V</i> , Å ³	2284,3(4)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	1,919
μ, мм ⁻¹	2,447
<i>F</i> (000)	1280
Размер кристалла, мм	0,03×0,03×0,02
Область сбора данных по θ, град.	1,59—5,05
Интервалы индексов отражений	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Измерено отражений	11913
Независимых отражений	4037 (<i>R</i> _{int} = 0,0686)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3127
Переменных уточнения	261
<i>S</i>	0,985
<i>R</i> -фактор по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0,0365, <i>wR</i> 2 = 0,0679
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0598, <i>wR</i> 2 = 0,0757
Ост. эл. плотность (max / min), е/Å ³	0,393 / -0,472

Некоторые длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в комплексном анионе $[\text{SbF}_4]^-$ структуры $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Sb(1)—F(1)	1,931(4)	F(1)Sb(1)F(3)	82,9(2)	Sb(2)F(8)Sb(1) ^c	165,3(3)
Sb(1)—F(3)	1,941(5)	F(1)Sb(1)F(2)	81,7(2)	F(5)Sb(2)F(7)	79,7(2)
Sb(1)—F(2)	1,964(5)	F(3)Sb(1)F(2)	89,6(2)	F(6)Sb(2)F(7)	88,8(2)
Sb(1)—F(8) ^a	2,366(5)	F(1)Sb(1)F(8) ^a	74,8(2)	F(5)Sb(2)F(8)	79,3(2)
Sb(1)—F(4)	2,430(5)	F(3)Sb(1)F(8) ^a	84,5(2)	F(6)Sb(2)F(8)	158,7(2)
Sb(1)⋯F(3) ^b	2,933(5)	F(2)Sb(1)F(8) ^a	156,3(2)	F(7)Sb(2)F(8)	88,8(2)
Sb(2)—F(5)	1,927(4)	F(1)Sb(1)F(4)	72,5(2)	F(5)Sb(2)F(4)	77,9(2)
Sb(2)—F(6)	2,059(4)	F(3)Sb(1)F(4)	155,5(2)	F(6)Sb(2)F(4)	87,8(2)
Sb(2)—F(7)	2,086(4)	F(2)Sb(1)F(4)	86,6(2)	F(7)Sb(2)F(4)	157,5(2)
Sb(2)—F(8)	2,100(6)	F(4)Sb(1)F(8) ^a	89,3(2)	F(8)Sb(2)F(4)	86,4(2)
Sb(2)—F(4)	2,120(5)	F(5)Sb(2)F(6)	79,4(2)	Sb(2)F(4)Sb(1)	154,4(2)

Примечание. Коды симметрии: ^a $x-1, y, z$; ^b $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ^c $x+1, y, z$.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [16]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [17]. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 747971, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные длины связей и валентные углы в комплексном анионе $[\text{SbF}_4]^-$ структуры $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В элементарной ячейке кристаллической структуры $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ (рис. 1) содержатся два кристаллографически независимых атома Sb (Sb(1) и Sb(2)), имеющих различное координационное окружение, и два сорта катионов $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$.

Координационный полиэдр атома Sb(1) в структуре $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ представляет собой ψ -тетраэдр Sb(1)F₃E (рис. 2), образованный тремя атомами F и стереохимически активной НЭП

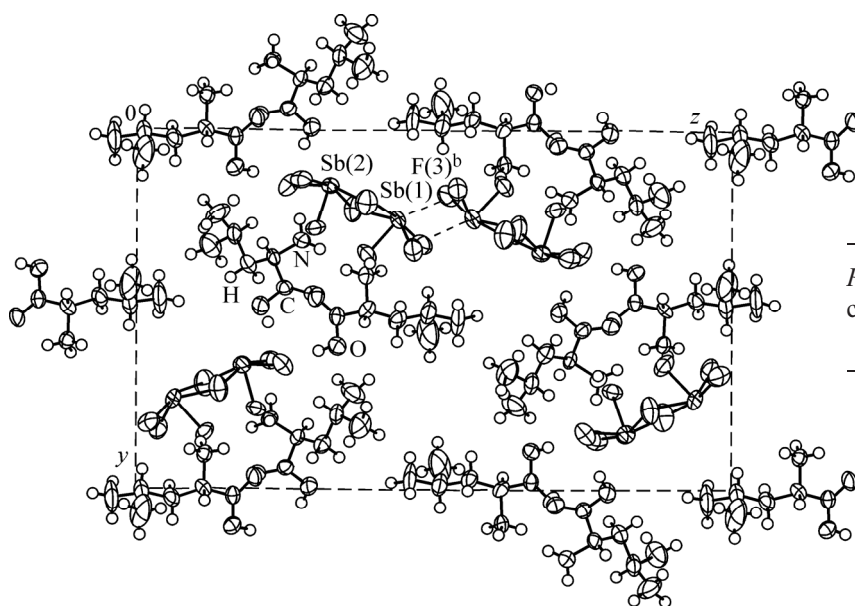


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ вдоль оси a

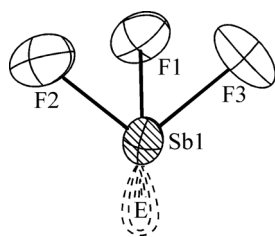


Рис. 2. Строение координационного полиэдра атома Sb(1) в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$

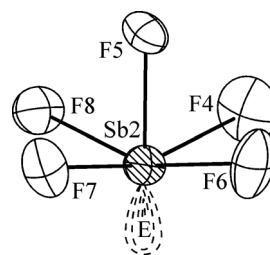


Рис. 3. Строение координационного полиэдра атома Sb(2) в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$

иона Sb^{3+} . Расстояния Sb(1)—F в полиэдре составляют 1,931(4), 1,941(5) и 1,964(5) Å (см. табл. 2). В согласии с моделью отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR) [18] валентные углы связей F—Sb(1)—F в полиэдре атома Sb(1), равные 81,7(2)—89,6(2)° (см. табл. 2), из-за взаимодействия с НЭП значительно меньше идеального тетраэдрического угла в 109,5°. Помимо трех первичных связей атом Sb(1) взаимодействует с тремя более удаленными атомами F (Sb(1)—F 2,366(5), 2,430(5) и 2,933(5) Å), выполняющими мостиковые функции.

Атом Sb(2) в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ окружен пятью атомами F и НЭП. Образованный ими координационный полиэдр Sb(2)F₅E имеет ψ-октаэдрическую геометрию (рис. 3). В одной аксиальной позиции ψ-октаэдра расположен атом F(5) с наиболее коротким расстоянием Sb—F (Sb—F(5) 1,927(4) Å) в полиэдре, а вторая позиция вакантна и занята стереохимически активной НЭП. Экваториальная плоскость ψ-октаэдра Sb(2)F₅E образована четырьмя атомами F, длины связей Sb—F которых лежат в интервале 2,059(4)—2,120(5) Å. В полиэдре атома Sb(2) валентные углы между аксиальным атомом F(5) и экваториальными атомами F (77,9(2)—79,7(2)°) меньше 90°, что находится в полном согласии с моделью [18]. Атом Sb(2) выходит из экваториальной плоскости полиэдра в направлении неподеленной электронной пары E на 0,40 Å. Вторичных связей Sb—F атом Sb(2) не образует.

В кристаллической структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ полиэдры атомов Sb(1) и Sb(2) объединяются посредством мостиковых атомов F(4) и F(8) в полимерные цепи (рис. 4), вытянутые вдоль оси *a* ячейки. В полимерной цепи расстояния Sb(1)⋯Sb(2) (4,438 Å) и Sb(1)⋯Sb(2)' (4,430 Å) практически одинаковые. Минимальное расстояние Sb⋯Sb между цепями равно 4,364 Å и соответствует атомам Sb(1).

Весьма слабой связью Sb(1)⋯F(3)^b (2,933(5) Å) полимерные цепи в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ объединяются в ленты (см. рис. 1), между которыми расположены оба сорта катионов $(C_6H_{14}NO_2)^+$. Системой водородных связей N—H⋯F, N—H⋯O и O—H⋯F полимерные ленты в структуре объединяются в трехмерный каркас (табл. 3).

Катионы $(C_6H_{14}NO_2)^+$ в структуре имеют типичную для них геометрию, однако группы NH₃ в них по-разному развернуты относительно связей N—C, что объясняется разным расположением образованных ими водородных связей. Геометрические характеристики связей в обоих катионах $(C_6H_{14}NO_2)^+$ также являются характерными для протонированного катиона аминокислоты. В карбоксильных группах катиона $(C_6H_{14}NO_2)^+$ длины связей C—OH равны 1,302(8) и 1,304(8) Å, а длины связей C=O составляют 1,192(8) и 1,209(8) Å. Связи C—N и C—C также имеют типичные для таких связей значения.

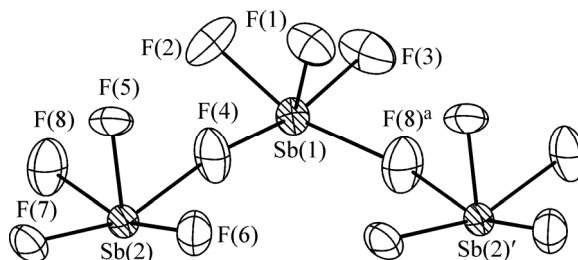


Рис. 4. Фрагмент строения полимерной цепи $[Sb_2F_8]_n^{2n-}$ в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в структуре (C₆H₁₄NO₂)SbF₄

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DNA, град.	Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DNA, град.
	D—H	H...A	D...A			D—H	H...A	D...A	
N(1)—H(1A)...F(1)	0,89	2,07	2,795(7)	138	N(2)—H(2A)...O(2)	0,89	2,22	2,912(8)	134
N(1)—H(1A)...O(2)	0,89	2,17	2,666(8)	114	N(2)—H(2A)...F(5)	0,89	2,23	2,881(7)	130
N(1)—H(1B)...F(6)	0,89	2,27	3,048(9)	145	N(2)—H(2B)...F(2)	0,89	1,97	2,836(7)	164
N(1)—H(1B)...F(7) ^a	0,89	2,33	2,884(7)	121	N(2)—H(2C)...F(1) ^b	0,89	2,08	2,903(8)	154
N(1)—H(1C)...F(5) ^a	0,89	2,12	2,943(9)	154	O(1)—H(1)...F(7) ^c	0,82	1,80	2,588(7)	162
					O(3)—H(3)...F(6) ^c	0,82	1,77	2,585(7)	173

Примечание. Коды симметрии: ^a $x-1, y, z$; ^b $x+1, y, z$; ^c $-x+2, y+1/2, -z+1/2$.

Кристаллическая структура (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ представляет собой новый структурный тип тетрафтороантимоната(III). Полимерные цепочечные комплексные анионы [Sb₂F₈]_n²ⁿ⁻ в структуре образованы из димеров Sb₂F₈, каждый из которых составлен из групп SbF₃ и SbF₅, соединенных мостиковыми атомами фтора, в качестве которых выступают атомы F группы SbF₅. Структура существенно отличается от исследованных ранее структур тетрафторантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот [6, 10, 11], в которых координационные полиэдры атомов Sb имеют ψ-тригонально-бипирамидальную геометрию (SbF₄E). В структуре тетрафторантимоната(III) глициния [6] полиэдры атомов Sb изолированные, в остальных исследованных структурах тетрафторантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот [10, 11] полиэдры атомов Sb объединяются мостиковыми атомами F в полимерные цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольков Д.В. Неожиданная логика бионеорганической химии // Химия — традиционная и парадоксальная / Под ред. Р.В. Богданова. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1985.
2. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
3. Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А. и др. Иммунофармакология микроэлементов. — М.: Изд-во КМК, 2000.
4. Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. // Координац. химия. — 1989. — **15**, № 11. — С. 1444 — 1465.
5. Сумарокова Т.Н., Куйдина Р.А., Левченко Л.В. // Журн. общ. химии. — 1969. — **39**, № 9. — С. 2037 — 2042.
6. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. и др. // Координац. химия. — 1991. — **17**, № 10. — С. 1342 — 1348.
7. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 4. — С. 775 — 778.
8. Удовенко А.А., Волкова Л.М. // Координац. химия. — 1981. — **7**, № 12. — С. 1763 — 1813.
9. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): Автореф. дис. ... д.х.н. — Владивосток, 1998.
10. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. // Координац. химия. — 2005. — **31**, № 4. — С. 243 — 247.
11. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 558 — 562.
12. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. // Координац. химия. — 2005. — **31**, № 2. — С. 125 — 131.
13. Fleck M., Held P., Schwendthner K., Bohaty L. // Z. Kristallogr. — 2008. — **B233**. — S. 212 — 221.
14. Fleck M. // Z. Kristallogr. — S. 222 — 232.
15. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А. Патент Ru 2298407. Противоопухолевый препарат. Опубликовано 10.05.2007. Бюл. № 13, 2007.
16. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Sheldrick G.M. SHELXTL/PC. Versions 5.0. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. Гиллестри П., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. — М.: Мир, 1992.