

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736.4:546.863'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИДА СУРЬМЫ(III) С *L*-ЛЕЙЦИНОМ© 2010 А.А. Удовенко*, Н.В. Макаренко, Р.Л. Давидович,
Л.А. Земнухова, Е.В. Ковалева

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 15 сентября 2009 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура впервые синтезированного молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином состава $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (ромбическая сингония: $a = 5,7948(8)$, $b = 6,2433(9)$, $c = 28,594(4)$ Å, $Z = 4$, пр. гр. $P2_12_12_1$). Структура образована из молекул SbF_3 и *L*-лейцина, связанных в полимерные цепи посредством бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты. Слабыми связями $\text{Sb}\cdots\text{F}(1)^b$ соседние цепи соединяются в полимерные ленты, которые водородными связями $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ объединяются в каркас.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, фторид сурьмы(III), *L*-лейцин, молекулярное комплексное соединение.

Фторид сурьмы(III), будучи кислотой Льюиса, проявляет акцепторные свойства как к заряженным, так и молекулярным органическим лигандам, содержащим активные донорные центры. Детально изучена акцепторная способность SbF_3 по отношению к фторид-ионам и другим анионам кислот [1, 2]. Сведения о комплексных соединениях SbF_3 с молекулярными лигандами ограничены [3]. Ранее нами были получены и структурно исследованы молекулярные комплексные соединения фторида сурьмы(III) с глицином [4] и *D,L*-валином [5]. Целью настоящей работы являлось рентгеноструктурное исследование впервые синтезированного молекулярного комплексного соединения SbF_3 с *L*-лейцином состава $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$.

Экспериментальная часть. Соединение $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ получено взаимодействием SbF_3 и *L*-лейцина в водном растворе HF. Необходимые для рентгеноструктурного исследования монокристаллы соединения выращены медленной кристаллизацией водного раствора при комнатной температуре. Бесцветные прозрачные кристаллы $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ имеют форму пластинок и относятся к ромбической сингонии. Кристаллы легко растворимы в воде и непрочные: при малейшем механическом воздействии пластинки выгибаются и происходит сдвиг микропластинок вдоль плоскости *ab*. Отобранная для рентгеновского исследования пластинка кристалла была приклеена к стеклянной нити эпоксидной смолой, а ее деформированные края были растворены под микроскопом увлажненной фильтровальной бумагой. Таким образом, был получен объект для съемки в форме круглой пластинки толщиной 0,20 мм и радиусом 0,18 мм. Рентгеновский эксперимент выполнен при 203 К на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Сбор экспериментальных данных проведен методом ω -сканирования с шагом $0,2^\circ$ и экспозицией по 20 с на один кадр тремя группами по 906 кадров при значениях угла $\varphi = 0, 90$ и 180° и расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Поглощение учтено по эквивалентным отражениям.

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$

Формула	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{SbF}_3$
Молекулярная масса	309,92
Температура, К	203(2)
Длина волны, Å	MoK_α (0,71073)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$
a, b, c , Å	5,7948(8), 6,2433(9), 28,594(4)
V , Å ³	1034,5(3)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,990
μ , мм ⁻¹	2,682
$F(000)$	600
Размер кристалла, мм	0,36×0,36×0,20
Область сбора данных по θ , град.	4,33—28,54
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -38 \leq l \leq 38$
Измерено / независ. отражений	8925 / 2629 ($R_{\text{int}} = 0,0367$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2551
Переменных уточнения	122
S	1,262
R -фактор по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0311, wR2 = 0,0704$
R -фактор по всем отражениям	$R1 = 0,0323, wR2 = 0,0707$
Ост. эл. плотность (max / min), е/Å ³	1,294 / -1,563

Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы водорода молекулы L -лейцина определены геометрически и уточнены в модели наездника.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [6]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [7]. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 745254, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные длины связей и валентные углы исследованного комплексного соединения приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Sb—F(3)	1,9251(6)	Sb—O(1)	2,4745(7)	F(3)SbF(1)	86,38(2)	F(1)SbO(2) ^a	83,02(3)
Sb—F(2)	1,9498(6)	Sb—O(2) ^a	2,5618(7)	F(3)SbF(2)	86,77(3)	F(2)SbO(1)	75,65(3)
Sb—F(1)	1,9736(6)	Sb...F(1) ^b	2,8616(6)	F(3)SbO(1)	79,28(2)	O(1)SbO(2) ^a	115,00(2)
				F(3)SbO(2) ^a	80,73(2)	F(1)SbO(1)	154,37(2)
				F(1)SbF(2)	82,49(3)	F(2)SbO(2) ^a	161,40(2)

Коды симметрии: ^a $x, y-1, z$; ^b $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

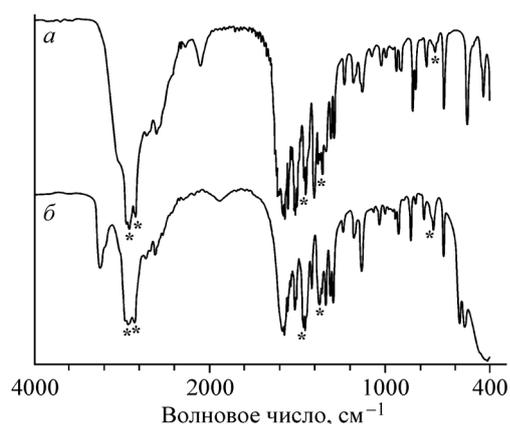


Рис. 1. ИК спектры поглощения *L*-лейцина (*a*) и $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (*b*)

Результаты и их обсуждение. С целью получения предварительных сведений о строении синтезированного комплексного соединения $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (I) исследован его ИК спектр поглощения, который сопоставлен с ИК спектром молекулы *L*-лейцина. (ИК спектры поглощения образцов регистрировали в области 400—4000 cm^{-1} по стандартной методике в вазелиновом масле). В ИК спектре *L*-лейцина (рис. 1, *a*) в области частот валентных колебаний группы COO присутствует интенсивная полоса поглощения при 1582 cm^{-1} , соответствующая депротонированной карбоксильной группе аминокислоты. В области 2600—3100 cm^{-1} присутствует широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которая принадлежит положительно заряженной группе NH_3^+ . Наличие в соединении *L*-лейцина депротонированной COO-группы, а также положительно заряженной группы NH_3^+ указывает на цвиттер-ионное строение аминокислоты.

ИК спектр комплекса I (см. рис. 1, *b*) в области частот 600—2000 cm^{-1} практически полностью совпадает со спектром исходного *L*-лейцина (ниже 600 cm^{-1} в ИК спектре комплекса I присутствуют полосы поглощения связей Sb—F молекулы SbF_3). Небольшие различия наблюдаются лишь в области частот валентных колебаний NH_3^+ . Наряду с широкой полосой при 2600—3110 cm^{-1} в ИК спектре I присутствует также полоса поглощения средней интенсивности с максимумом при 3250 cm^{-1} и перегибом при 3190 cm^{-1} . Наблюдаемый сдвиг в коротковолновую область полос поглощения группы NH_3^+ в ИК спектре комплексного соединения I, вероятно, обусловлен ослаблением характера водородных связей в комплексном соединении по сравнению с водородными связями в *L*-лейцине.

Наличие в молекуле *L*-лейцина, входящей в состав комплексного соединения I, депротонированной карбоксильной группы COO^- и положительно заряженной группы NH_3^+ указывает на сохранение цвиттер-ионного строения этой молекулы при образовании комплексного соединения с SbF_3 . Заключение, сделанное на основании ИК-спектроскопического исследования строения синтезированного соединения I, подтверждено при определении его кристаллической структуры.

Кристаллическая структура комплексного соединения I образована группами SbF_3 и молекулами *L*-лейцина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси *b* кристалла.

В окружение атома сурьмы комплексного соединения I (рис. 2) входят три атома фтора молекулы SbF_3 с расстояниями Sb—F 1,9251(6), 1,9498(6) и 1,9736(6) Å (см. табл. 2), которые

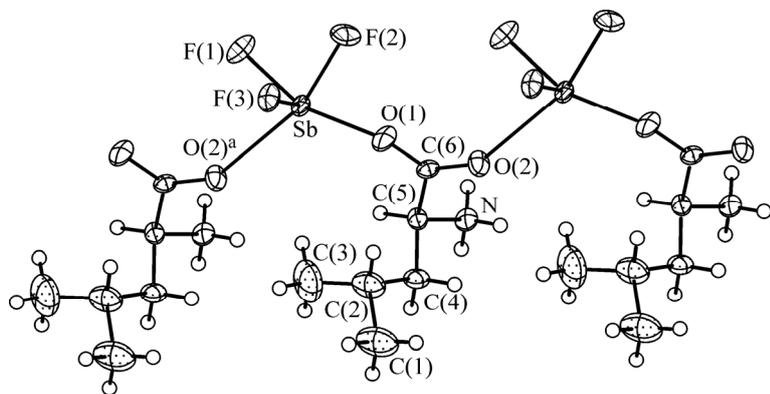


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи в структуре I

незначительно отличаются от длин связей Sb—F в структуре кристалла SbF₃ (Sb—F 1,90(2), 1,90(2) и 1,94(2) Å) [8]. Близкие значения имеют также и валентные углы F—Sb—F в кристаллической структуре I (см. табл. 2) и в структуре SbF₃ [8]. Эти данные свидетельствуют о незначительном искажении группы SbF₃ при образовании комплексного соединения с *L*-лейцином.

Помимо трех атомов F в ближайшем окружении атома Sb имеются также два карбоксильных мостиковых атома O от двух соседних молекул *L*-лейцина (Sb—O 2,4745(7) и 2,5618(7) Å) (см. рис. 2). Связи Sb—O в структуре I по сравнению со связями Sb—F слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей Sb—O. Аналогичные по длине мостиковые связи Sb—O (Sb—O 2,524(2) и 2,552(2) Å) найдены в кристаллической структуре комплексного соединения фторида сурьмы(III) с *D,L*-валином [5], также имеющего цепочечное строение.

Кристаллическая структура соединения I существенно отличается от структуры аналогичного по составу молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с глицином, SbF₃(⁺NH₃CH₂COO⁻) (II) [4]. В структуре II группа SbF₃ образует весьма прочную связь с одним атомом кислорода депротонированной карбоксильной группы молекулы глицина (Sb—O(2) 2,240 Å). Образующийся координационный полиэдр атома сурьмы имеет форму тригональной бипирамиды SbF₃OЕ с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой (*E*) иона Sb³⁺.

Геометрические характеристики молекулы *L*-лейцина в структуре комплексного соединения I аналогичны таковым в структуре кристалла *L*-лейцина [9]. Длины связей С—О в карбоксильной группе молекулы *L*-лейцина, входящей в состав комплексного соединения I, имеют значения 1,2448(11) и 1,2658(10) Å, что характерно для длин полуторных связей С—О депротонированной группы COO в карбоксилатах металлов. Распределение отрицательного заряда по обоим связям С—О в карбоксильной группе молекулы *L*-лейцина и обуславливает сравнительно слабые связи Sb—O в комплексном соединении. Остальные длины связей в молекуле *L*-лейцина С—С (1,517(2)—1,541(1) Å) и С—N 1,485(1) Å имеют типичные значения для молекул аминокислот.

В окружении атома Sb в пределах второй координационной сферы имеется еще одна более слабая связь Sb...F(1)^b (см. табл. 2), посредством которой полимерные цепи в структуре попарно объединяются между собой в ленты. Последние водородными связями N—H...F и N—H...O объединяются в трехмерный каркас.

Выполненное рентгеноструктурное исследование SbF₃(C₆H₁₃NO₂) показало, что геометрические характеристики групп SbF₃ и *L*-лейцина, входящих в состав соединения, не претерпели существенных изменений по сравнению с таковыми в кристаллах SbF₃ и *L*-лейцина, поэтому впервые полученное молекулярное комплексное соединение SbF₃(C₆H₁₃NO₂) может быть также представлено как аддукт SbF₃ и *L*-лейцина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. // Координац. химия. — 1975. — **1**, № 4. — С. 477 — 481.
2. Удовенко А.А., Волкова Л.М. // Там же. — 1981. — **7**, № 12. — С. 1763 — 1813.
3. Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. // Там же. — 1989. — **15**, № 11. — С. 1444 — 1465.
4. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. и др. // Там же. — 1991. — **17**, № 10. — С. 1342 — 1348.
5. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. // Там же. — 2005. — **31**, № 2. — С. 125 — 131.
6. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. 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.
8. Edwards A.J. // J. Chem. Soc. (A). — 1970. — N 17. — P. 2751 — 2753.
9. Anitha K., Athimoolam S., Rajaram R. K. // Acta Crystallogr. — 2005. — **E61**, N 6. — P. o1604 — o1606.