

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737:546.863'161

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО АДДУКТА ФТОРИДА СУРЬМЫ(III)  
С *L*-ФЕНИЛАЛАНИНОМ© 2011 А.А. Удовенко\*, Н.В. Макаренко, Р.Л. Давидович,  
Л.А. Земнухова, Е.В. Ковалева

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 9 июля 2010 г.

Определена кристаллическая структура впервые синтезированного молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-фенилаланином состава  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  (моноклинная сингония:  $a = 5,8742(1)$ ,  $b = 6,2079(1)$ ,  $c = 15,5401(3)$  Å,  $\beta = 90,741(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P2_1$ ). Структура образована из молекул  $\text{SbF}_3$  и *L*-фенилаланина, связанных в полимерные цепи посредством бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты. Слабыми  $\text{Sb}\cdots\text{F}(3)^b$  связями соседние цепи соединяются в полимерные ленты, которые водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$  и  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  объединяются в слои.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, фторид сурьмы(III), *L*-фенилаланин, молекулярный аддукт, ИК спектры поглощения.

В рамках проводимого систематического исследования по химии и строению комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами впервые синтезирован молекулярный аддукт  $\text{SbF}_3$  с *L*-фенилаланином состава  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  и определена его кристаллическая структура. Ранее нами были получены и структурно исследованы молекулярные комплексные соединения (аддукты) фторида сурьмы(III) с глицином [ 1 ], *D,L*-валином [ 2 ] и *L*-лейцином [ 3 ].

**Экспериментальная часть.** Соединение  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  (I) синтезировано взаимодействием в слабом водном растворе HF фторида сурьмы(III) и *L*-фенилаланина (реактив, "Ajinomoto"), взятых в мольном отношении 1:1. Индивидуальность полученного соединения устанавливали методами химического, рентгенофазового и ИК спектроскопического (вазелиновое масло;  $400-4000\text{ см}^{-1}$ ; Фурье-спектрометр Prestige-21, Япония) анализов. Найдено Sb, %: 35,3. Для  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  вычислено Sb, %: 35,4.

Бесцветные прозрачные кристаллы I имеют форму вытянутых тонких пластинок, сросшихся в друзы. Рентгеновский эксперимент выполнен при 297 К на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы водорода молекулы *L*-фенилаланина определены геометрически и уточнены в модели "наездника".

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [ 4 ]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [ 5 ]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 800579, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Основные длины связей и валентные углы исследованной структуры приведены в табл. 2.

\* E-mail: [udovenko@ich.dvo.ru](mailto:udovenko@ich.dvo.ru)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> )SbF <sub>3</sub>
<i>M</i>	343,94
Температура, К	297(2)
Излучение λ, Å	MoK <sub>α</sub> (0,71073)
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5,8742(1), 6,2079(1), 15,5401(3)
β, град.	90,741(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	566,64(2); 2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2,016
μ, мм <sup>-1</sup>	2,460
<i>F</i> (000)	332
Размер кристалла, мм	0,38×0,25×0,13
Область сбора данных θ, град.	3,47—46,18
Интервалы индексов	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Измер. / независ. отражений	17367 / 8272 [ <i>R</i> (int) = 0,0184]
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	7713
Число переменных уточнения	147
GOOF	1,077
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0193, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0481
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0220, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0498
Коэффициент экстинкции	0,026(1)
Параметр Флэка	0,04(1)
Δρ(min) / Δρ(max), е/Å <sup>3</sup>	-0,748 / 0,824

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Sb—F(1)	1,919(1)	C(1)—O(1)	1,261(2)	C(4)—C(5)	1,390(3)
Sb—F(2)	1,956(1)	C(1)—O(2)	1,250(2)	C(5)—C(6)	1,386(3)
Sb—F(3)	1,971(1)	C(1)—C(2)	1,528(1)	C(6)—C(7)	1,392(4)
Sb—O(1)	2,506(1)	C(2)—N	1,486(1)	C(7)—C(8)	1,381(5)
Sb—O(2) <sup>a</sup>	2,557(1)	C(2)—C(3)	1,539(2)	C(8)—C(9)	1,388(3)
Sb...F(3) <sup>b</sup>	2,877(1)	C(3)—C(4)	1,513(2)	C(9)—C(4)	1,389(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
F(1)SbF(2)	87,01(5)	O(1)SbO(2) <sup>a</sup>	114,07(4)	C(3)C(4)C(9)	119,8(2)
F(1)SbF(3)	86,92(4)	F(2)SbO(2) <sup>a</sup>	162,08(5)	C(5)C(4)C(9)	119,7(2)
F(1)SbO(1)	78,77(4)	F(3)SbO(1)	156,25(5)	C(4)C(5)C(6)	119,7(2)
F(1)SbO(2) <sup>a</sup>	81,75(4)	O(1)C(1)O(2)	125,6(1)	C(5)C(6)C(7)	120,9(2)
O(1)SbF(2)	76,98(5)	O(1)C(1)C(2)	117,2(1)	C(6)C(7)C(8)	118,9(2)
F(2)SbF(3)	83,50(6)	O(2)C(1)C(2)	117,1(1)	C(7)C(8)C(9)	120,9(2)
F(3)SbO(2) <sup>a</sup>	82,01(5)	C(3)C(4)C(5)	120,4(1)	C(8)C(9)C(4)	119,9(2)

\* Коды симметрии: <sup>a</sup> *x*, *y*+1, *z*; <sup>b</sup> -*x*, *y*-1/2, -*z*+2.

Т а б л и ц а 3

Максимумы полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах *L*-фенилаланина,  $\text{SbF}_3$  и молекулярного аддукта I

<i>L</i> -Фенилаланин (реактив, "Аjinomoto")	<i>L</i> -Фенилаланин [ 6 ]	Молекулярный аддукт I	$\text{SbF}_3$ [ 13 ]	Отнесение частот [ 6 ]
2400—3100 ср ш		3244 ср		$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
2120 ср		2400—3100 ср ш		
1624 ср	1622			$\beta_{as}(\text{NH}_3^+)$
1601 пл		1605 ср		
1562 с	1553	1580 с		$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1495 ср	1493	1504 ср		$\beta_s(\text{NH}_3^+)$
	1453	1441 ср		$\nu(\text{C—C})_{\text{кольцо}} + \beta_s(\text{CH}_2)$
1410 с	1406	1417 ср		$\nu_s(\text{COO}^-)$
		1362 ср		
1339 ср	1335	1325 с		$\gamma_s(\text{CH}_2)$
1319 ср				
1308 с	1300			
1292 ср		1273 ср		
1225 сл	1223	1215 ср		
1163 ср				
1153 ср	1151			$\delta(\text{C—H})_{\text{кольцо}}$
1130 сл	1130	1132 ср		
1074 ср	1076	1076 сл		$\delta(\text{C—H})_{\text{кольцо}}$
1024 сл	1025			
		1042 сл		
1002 сл	1001	1001 сл		$\Delta(\text{C—C})_{\text{кольцо}}$
		970 сл		
949 сл	949			$\gamma(\text{C—H})_{\text{кольцо}}$
912 сл	912	920 сл		
849 ср	848	873 ср		
		812 ср		
779 сл		772 сл		
746 с		746 ср		
698 с		703 с		
683 ср				
		662 сл		
		591 ср	604	$\nu(\text{Sb—F})$
		537 с	510 пер	
		485 ср	480	
		574 с		
524 с				
469 ср		464 с		
		423 ср		

Примечание: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, ш — широкая, пл — плечо, пер — перегиб.

**Результаты и их обсуждение.** Предварительные сведения о строении синтезированного молекулярного аддукта I получены на основании исследования его ИК спектра поглощения, который сопоставлен с ИК спектрами исходных веществ *L*-фенилаланина и  $\text{SbF}_3$  (табл. 3). В ИК спектре *L*-фенилаланина в области частот валентных колебаний группы  $\text{COO}$  присутствуют интенсивные полосы поглощения при  $1562$  и  $1410\text{ см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы аминокислоты. В области  $2400\text{—}3100\text{ см}^{-1}$  присутствует широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которая принадлежит положительно заряженной группе  $\text{NH}_3^+$ . Наличие в соединении *L*-фенилаланина депротонированной группы  $\text{COO}$ , а также положительно заряженной группы  $\text{NH}_3^+$  указывает на цвиттер-ионное строение аминокислоты.

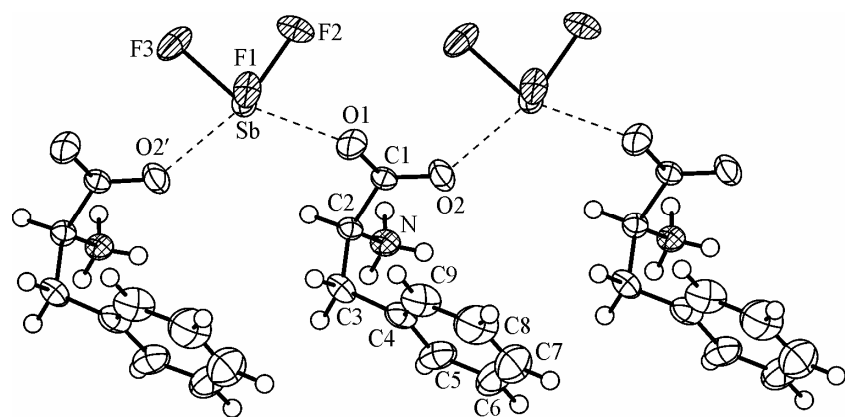
ИК спектр молекулярного аддукта I в области частот  $600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$  практически совпадает со спектром исходного *L*-фенилаланина (ниже  $600\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре комплекса I присутствуют полосы поглощения связей  $\text{Sb—F}$  молекулы  $\text{SbF}_3$ ). Небольшие различия наблюдаются лишь в области частот валентных колебаний  $\text{NH}_3^+$ . Наряду с широкой полосой при  $2400\text{—}3100\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре I присутствует также полоса поглощения средней интенсивности с максимумом при  $3244\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый сдвиг в коротковолновую область полос поглощения группы  $\text{NH}_3^+$  в ИК спектре соединения I, вероятно, обусловлен ослаблением характера водородных связей в I по сравнению с водородными связями в *L*-фенилаланине.

Наличие в молекуле *L*-фенилаланина, входящей в состав I, депротонированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  и положительно заряженной группы  $\text{NH}_3^+$  указывает на сохранение цвиттер-ионного строения этой молекулы при образовании молекулярного аддукта с  $\text{SbF}_3$ . Заключение, сделанное на основании ИК спектроскопического исследования строения синтезированного соединения I, подтверждены при определении его кристаллической структуры.

Кристаллическая структура молекулярного аддукта I образована из групп  $\text{SbF}_3$  и молекул *L*-фенилаланина, объединенных атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси *b* кристалла (см. рисунок).

В молекулярном аддукте I атом сурьмы (см. рисунок) окружен тремя атомами фтора с расстояниями  $\text{Sb—F}$   $1,919(1)$ ,  $1,956(1)$  и  $1,971(1)\text{ \AA}$  (см. табл. 2), которые незначительно отличаются от длин связей  $\text{Sb—F}$  в структуре кристалла  $\text{SbF}_3$  ( $\text{Sb—F}$   $1,90(2)$ ,  $1,90(2)$  и  $1,94(2)\text{ \AA}$ ) [7]. Близкие значения имеют также и валентные углы  $\text{F—Sb—F}$  в кристаллической структуре I (см. табл. 2) и в структуре  $\text{SbF}_3$  [7]. Эти данные свидетельствуют о незначительном искажении молекулы  $\text{SbF}_3$  при образовании молекулярного аддукта с *L*-фенилаланином.

Помимо трех атомов F в ближайшее окружение атома Sb входят также два карбоксильных мостиковых атома O от двух соседних молекул *L*-фенилаланина ( $\text{Sb—O}$   $2,506(1)$  и  $2,557(1)\text{ \AA}$ ) (см. рисунок). По сравнению со связями  $\text{Sb—F}$  связи  $\text{Sb—O}$  в структуре I сравнительно слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей  $\text{Sb—O}$ . Аналогичные по длине мостиковые связи  $\text{Sb—O}$  найдены в кристаллических структурах молекулярных комплексных



Фрагмент полимерной цепи в структуре I

соединениях (аддуктах) фторида сурьмы(III) с *D,L*-валином [ 2 ] ( $\text{Sb—O}$  2,524(2) и 2,552(2) Å) и *L*-лейцином [ 3 ] ( $\text{Sb—O}$  2,475(1), 2,562(1) Å), имеющих также цепочечное строение.

Кристаллическая структура *L*-фенилаланина не исследована. Известны структуры аддуктов *L*-фенилаланина с некоторыми органическими и неорганическими кислотами [ 8—10 ], а также структуры, в которых *L*-фенилаланин одновременно содержится в цвиттер-ионной и протонированной формах [ 11, 12 ]. Геометрические характеристики молекулы *L*-фенилаланина в исследованной структуре I сопоставлены с таковыми в структурах аддуктов *L*-фенилаланина с кислотами.

Длины связей  $\text{C—O}$  в карбоксильной группе молекулы фенилаланина, входящей в состав соединения I, составляют 1,250(2) и 1,261(2) Å, что характерно для длин полуторных связей  $\text{C—O}$  депротонированной группы  $\text{COO}$ . Аналогичные по длине связи  $\text{C—O}$  в группе  $\text{COO}$  *L*-фенилаланина найдены в структурах аддуктов *L*-фенилаланина с бензойной кислотой ( $\text{C—O}$  1,248(7) и 1,245(7) Å) [ 8 ], с фумаровой кислотой ( $\text{C—O}$  1,245(3) и 1,247(3) Å) [ 9 ], а также в аддукте *L*-фенилаланина с 4-нитрофенолом ( $\text{C—O}$  1,247(2) и 1,257(2) Å) [ 10 ]. Длины связей  $\text{C—C}$  (1,513(2)—1,539(2) Å) и  $\text{C—N}$  1,486(1) Å в молекуле *L*-фенилаланина молекулярного аддукта I имеют типичные значения для соответствующих длин связей в молекулах аминокислот. Длины связей  $\text{C—C}$  в бензольном кольце молекулы *L*-фенилаланина ( $\text{C—C}$  1,381(5)—1,392(4) Å) соответствуют полуторным связям.

В кристаллической структуре I полимерные цепи посредством сравнительно слабой связи  $\text{Sb}\cdots\text{F}(3)^b$  (2,877(1) Å) (см. табл. 2) попарно объединяются между собой в ленты. Последние водородными связями  $\text{N—H}\cdots\text{F}$  и  $\text{N—H}\cdots\text{O}$  объединяются в бислои, параллельные плоскости (*ab*). В свою очередь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями слои объединяются в трехмерный каркас.

Выполненные рентгеноструктурное и ИК спектроскопическое исследования  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  показали, что геометрические характеристики групп  $\text{SbF}_3$  и *L*-фенилаланина, входящих в его состав, не претерпели существенных изменений по сравнению с таковыми в кристалле  $\text{SbF}_3$  и *L*-фенилаланине, поэтому впервые синтезированное соединение  $\text{SbF}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  может быть представлено как молекулярный аддукт  $\text{SbF}_3$  и *L*-фенилаланина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. и др. // Координац. химия. – 1991. – 17, № 10. – С. 1342 – 1348.
2. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. // Координац. химия. – 2005. – 31, № 2. – С. 125 – 131.
3. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 4. – С. 775 – 778.
4. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
5. 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.
6. Olsztynska L., Komorowska M., Vrielynck L., Dupuy N. // Appl. Spectroscop. – 2001. – 55, N 7. – P. 901 – 907.
7. Edwards A.J. // J. Chem. Soc. (A). – 1970. – N 17. – P. 2751 – 2753.
8. Suresh J., Krishnamur R.V., Natarajan S. // Acta Crystallogr. – 2005. – E61, N 11. – P. o3625 – o3627.
9. Alagar M., Krishnakumar R.V., Rajagopal K. et al. // Acta Crystallogr. – 2003. – E59, N 7. – P. o952 – o954.
10. Rodrigues V.H., Costa M.M.R.R., de Matos Gomes E. et al. // Acta Crystallogr. – 2006. – C62, N 12. – P. o699 – o701.
11. Görbitz C.H. // Acta Crystallogr. – 2001. – E57, N 2. – P. o192 – o194.
12. Ravikumar B., Sridhar B., Rajaram R.K. // Acta Crystallogr. – 2002. – E58, N 2. – P. o123 – o125.
13. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. и др. // Журн. неорган. химии. – 1972. – 17, № 5. – С. 1316 – 1324.