

УДК 548.736.5:546.863'161

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАФТОРОАНТИМОНАТА(III) DL-СЕРИНИЯ**

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

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 14 апреля 2009 г.

С доработки — 28 сентября 2009 г.

Впервые синтезирован комплексный фторид сурьмы(III) с протонированным катионом аминокислоты *DL*-серина состава  $(C_3H_8NO_3)SbF_4$  и исследована его кристаллическая структура. Строение вновь синтезированного соединения сопоставлено со структурами ранее полученных и исследованных комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами глициния и  $\beta$ -аланиния.

**Ключевые слова:** серин, фторид сурьмы(III), кристаллическая структура.

В продолжение работ [ 1, 2 ] по синтезу и исследованию комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами алифатических аминокислот впервые синтезирован комплексный фторид сурьмы(III) с протонированным катионом *DL*-серина состава  $(C_3H_8NO_3)SbF_4$  (I) и исследована его кристаллическая структура. Строение вновь синтезированного соединения сопоставлено со структурами ранее синтезированных и структурно охарактеризованных комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами глициния,  $(C_2H_6NO_2)SbF_4$  (II) [ 1 ] и  $\beta$ -аланиния — моногидрата  $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$  (III), и безводного соединения  $(C_3H_8NO_2)SbF_4$  (IV) [ 2 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез.** Соединение  $(C_3H_8NO_3)SbF_4$  (I) получено взаимодействием в водном растворе HF (рН 1) *DL*-серина и  $SbF_3$  при мольном соотношении компонентов 1:1. Индивидуальность полученного соединения устанавливали методами химического, ИК-спектроскопического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Для I найдено, %: Sb 39,7; вычислено, %: Sb 40,07.

Необходимые для рентгеноструктурного исследования монокристаллы соединения выращены медленной кристаллизацией раствора при комнатной температуре.

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеновский эксперимент выполнен с ограниченного кристалла на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Сбор экспериментальных данных проведен при комнатной температуре  $\omega$ -сканированием 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  $180^\circ$  и расстоянии кристалл-детектор 45 мм. Поглощение учтено по эквивалентным отражениям.

Структура I определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы водорода определены из разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [ 3 ]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL/PC [ 4 ]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1; координаты атомов и тепловые параметры — в табл. 2. Основные длины связей и валентные углы даны в табл. 3, а геометрические параметры водородных связей представлены в табл. 4.

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Брутто-формула	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> )SbF <sub>4</sub>
<i>M</i>	303,85
Температура, К	297(2)
Излучение λ, Å	MoK <sub>α</sub> (0,71073)
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14,63(1), 6,245(6), 9,070(8)
β, град.	104,88(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	801(1); 4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2,520
μ, мм <sup>-1</sup>	3,488
<i>F</i> (000)	576
Размер кристалла, мм	0,37×0,31×0,25
Область сбора данных θ, град.	3,57—39,03
Интервалы индексов	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измер. / независ. отражений	12435 / 3619 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0284)
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3371
Число переменных уточнения	142
GOOF	1,058
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0198, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0493
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0216, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0501
Δρ(min) / Δρ(max), е/Å <sup>3</sup>	-0,854 / 0,716

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и их тепловые параметры (*U*<sub>экр</sub>) в структуре I

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экр</sub> , Å <sup>2</sup>	АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экр</sub> , Å <sup>2</sup>
Sb	0,42057(1)	0,71158(2)	0,10248(1)	0,02086(4)	N	0,26163(9)	0,2541(2)	0,2363(2)	0,0252(2)
F(1)	0,3275(1)	0,5060(3)	-0,0059(1)	0,0551(4)	H(1)	0,190(2)	0,569(4)	0,427(3)	0,037(6)
F(2)	0,37791(8)	0,6204(2)	0,2791(1)	0,0376(2)	H(2)	0,167(2)	0,355(4)	0,054(2)	0,028(5)
F(3)	0,5073(2)	0,4514(4)	0,1688(2)	0,0896(7)	H(3)	-0,034(3)	0,160(6)	0,095(4)	0,064(9)
F(4)	0,30195(8)	0,9153(2)	0,0724(1)	0,0484(3)	H(4)	0,092(2)	0,607(4)	0,164(2)	0,029(5)
O(1)	0,14085(8)	0,5326(2)	0,3722(1)	0,0288(2)	H(5)	0,199(2)	0,645(4)	0,215(2)	0,027(5)
O(2)	0,10834(9)	0,0349(2)	0,2622(2)	0,0399(3)	H(6)	0,281(2)	0,154(4)	0,185(3)	0,036(6)
O(3)	0,00967(9)	0,2307(2)	0,0818(2)	0,0343(3)	H(7)	0,308(2)	0,354(5)	0,245(3)	0,045(7)
C(1)	0,1482(1)	0,5564(3)	0,2190(2)	0,0259(3)	H(8)	0,259(2)	0,187(5)	0,329(4)	0,055(9)
C(2)	0,16740(9)	0,3399(3)	0,1551(2)	0,0221(2)					
C(3)	0,0922(1)	0,1804(2)	0,1724(2)	0,0240(2)					

CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 739952.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы I (см. табл. 1), как и кристаллы II [1], III и IV [2], относятся к моноклинной сингонии, пр. гр. *P*2<sub>1</sub>/*c* и содержат 4 формульные единицы в элементарной ячейке.

Т а б л и ц а 3

## Межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Sb—F(1)	1,945(2)	O(3)—C(3)	1,313(2)	F(2)SbF(1)	83,8(1)	H(4)C(1)H(5)	113(2)
Sb—F(2)	1,947(2)	O(3)—H(3)	0,81(4)	F(2)SbF(3)	80,3(1)	NC(2)C(3)	108(1)
Sb—F(3)	2,054(2)	C(1)—C(2)	1,525(2)	F(2)SbF(3) <sup>a</sup>	69,9(1)	NC(2)C(1)	112(1)
Sb—F(4)	2,112(2)	C(1)—H(4)	0,90(2)	F(2)SbF(4)	81,7(1)	C(3)C(2)C(1)	109(1)
Sb—F(3) <sup>a</sup>	2,556(2)	C(1)—H(5)	0,93(2)	F(1)SbF(3)	85,8(1)	NC(2)H(2)	108(1)
Sb...F(2) <sup>b</sup>	3,026(3)	C(2)—N	1,486(2)	F(3)SbF(3) <sup>a</sup>	97,5(1)	C(3)C(2)H(2)	110(1)
Sb...F(3) <sup>c</sup>	3,088(3)	C(2)—C(3)	1,522(2)	F(4)SbF(3) <sup>a</sup>	84,6(1)	C(1)C(2)H(2)	109(2)
O(1)—C(1)	1,429(2)	C(2)—H(2)	0,92(2)	F(4)SbF(1)	83,5(1)	O(2)C(3)O(3)	126(2)
O(1)—H(1)	0,80(3)	N—H(6)	0,87(3)	F(1)SbF(3) <sup>a</sup>	152,4(1)	O(2)C(3)C(2)	123(2)
O(2)—C(3)	1,202(2)	N—H(7)	0,91(3)	F(3)SbF(4)	159,9(1)	O(3)C(3)C(2)	111(2)
		N—H(8)	0,95(3)	C(1)O(1)H(1)	108(2)	C(2)NH(6)	112(2)
				C(3)O(3)H(3)	114(2)	C(2)NH(7)	112(2)
				O(1)C(1)C(2)	110(1)	H(6)NH(7)	101(2)
				O(1)C(1)H(4)	107(1)	C(2)NH(8)	111(2)
				C(2)C(1)H(4)	109(2)	H(6)NH(8)	105(2)
				O(1)C(1)H(5)	111(1)	H(7)NH(8)	115(2)
				C(2)C(1)H(5)	107(1)		

\* Коды симметрии: <sup>a</sup>  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; <sup>b</sup>  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; <sup>c</sup>  $-x+1, -y+1, -z$ .

Т а б л и ц а 4

## Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.
	D—H	H...A	D...A	
O(1)—H(1)...F(4) <sup>a</sup>	0,80(3)	1,82(3)	2,600(2)	166(3)
O(3)—H(3)...O(1) <sup>b</sup>	0,81(4)	1,84(4)	2,651(3)	173(4)
N—H(6)...F(4) <sup>c</sup>	0,87(3)	1,88(3)	2,736(3)	170(2)
N—H(7)...F(2)	0,91(3)	1,94(3)	2,817(3)	162(3)
N—H(8)...F(1) <sup>d</sup>	0,95(3)	1,98(3)	2,806(3)	144(3)

\* Коды симметрии: <sup>a</sup>  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; <sup>b</sup>  $-x, y-1/2, -z+1/2$ ; <sup>c</sup>  $x, y-1, z$ ; <sup>d</sup>  $x, -y+1/2, z+1/2$ .

Кристаллическая структура I образована из катионов  $C_3H_8NO_3^+$  и комплексных анионов  $[SbF_4]_n^-$ , имеющих полимерное цепочечное строение. В ближайшем окружении атома Sb в структуре I находятся четыре атома фтора — F(1), F(2), F(3) и F(4), которые образуют его координационный полиэдр. Согласно модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR) [ 5 ], координационный полиэдр атома Sb в структуре I представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду (рис. 1).

В аксиальных вершинах бипирамиды расположены атомы F(3) и F(4) (Sb—F(3) 2,054(2) и Sb—F(4) 2,112(2) Å, угол F(3)SbF(4) 160,0(1)°) (см. табл. 3). Экваториальную плоскость бипирамиды образуют атомы F(1) и F(2) (Sb—F(1) 1,945(2) и Sb—F(2) 1,947(2) Å, угол F(1)SbF(2) 83,8(1)°) и стереохимически активная неподеленная электронная пара катиона  $Sb^{3+}$ . В согласии с моделью VSEPR [ 5 ] длины аксиальных связей Sb—F в полиэдре несколько больше длин эк-

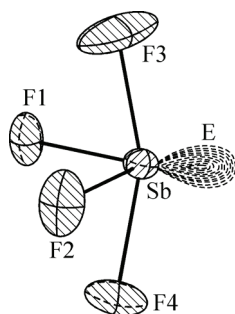


Рис. 1. Строение координационного полиэдра атома Sb в структуре I

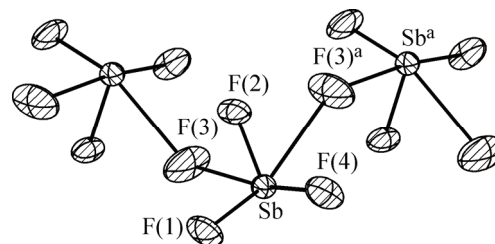


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи комплексного аниона  $[\text{SbF}_4]_n^-$  в структуре I

ваториальных связей, а аксиальный и экваториальный углы вокруг атома Sb в полиэдре меньше соответствующих углов в 180 и 120° в правильной тригональной бипирамиде.

Посредством мостиковой связи  $\text{Sb}-\text{F}(3)^a$  с участием атома  $\text{F}(3)^a$  соседнего полиэдра ( $\text{Sb}-\text{F}(3)^a$  2,556(2) Å) координационные полиэдры атомов Sb в структуре I объединяются в изогнутые полимерные анионные цепи  $[\text{SbF}_4]_n^-$  (рис. 2), вытянутые вдоль оси *b* кристалла (расстояние  $\text{Sb}\cdots\text{Sb}^a$  в полимерной цепи равно 4,372 Å). Весьма слабыми мостиковыми связями  $\text{Sb}\cdots\text{F}(2)^b$  3,026(3) и  $\text{Sb}\cdots\text{F}(3)^c$  3,088(3) Å полимерные цепи объединяются в слои, параллельные плоскости *yz*. Расстояния между цепями в полимерном слое составляют 4,249 и 4,560 Å. Между полимерными слоями расположены катионы  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$  (рис. 3).

Кристаллическая структура I весьма сходна со структурами III и IV. Как и в структуре I, координационные полиэдры атомов Sb в структурах III и IV [2] имеют конфигурацию ψ-тригональной бипирамиды с близкими геометрическими характеристиками (табл. 5). Комплексные анионы  $[\text{SbF}_4]_n^-$  в структурах III и IV, как и анионы  $[\text{SbF}_4]_n^-$  в структуре I, имеют полимерное цепочечное строение, однако длины мостиковых связей  $\text{Sb}-\text{F}(4)^d$  в этих структурах, особенно в структуре IV ( $\text{Sb}-\text{F}(4)^d$  2,862(2) Å), несколько больше. Близкие значения в этих структурах имеют и расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{Sb}'$  (см. табл. 5) между полимерными цепями. Полиэдр атома Sb в структуре II имеет такую же ψ-тригонально-бипирамидальную конфигурацию, как и атомы Sb в структурах I, III и IV. Однако в отличие от последних структур, в которых ком-

Т а б л и ц а 5

Межатомные расстояния  $\text{Sb}-\text{F}$  и  $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$  (Å) в структурах I–IV

<i>(DL-SerH)</i> SbF <sub>4</sub> (I)		<i>(GlyH)</i> SbF <sub>4</sub> (II) [ 1 ]		<i>(β-AlaH)</i> SbF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (III) [ 2 ]		<i>(β-AlaH)</i> SbF <sub>4</sub> (IV) [ 2 ]	
Sb—F(1)	1,945(2)	Sb—F(1)	1,907(4)	Sb—F(1)	1,931(1)	Sb—F(1)	1,919(2)
Sb—F(2)	1,947(2)	Sb—F(2)	1,909(3)	Sb—F(2)	1,950(1)	Sb—F(2)	1,926(2)
Sb—F(3)	2,054(2)	Sb—F(3)	2,041(3)	Sb—F(3)	2,031(1)	Sb—F(3)	2,052(2)
Sb—F(4)	2,112(2)	Sb—F(4)	2,095(2)	Sb—F(4)	2,187(1)	Sb—F(4)	2,101(2)
Sb⋯F(3) <sup>a</sup>	2,556(2)	Sb⋯F(1)′	3,121(4)	Sb⋯F(4) <sup>d</sup>	2,669(1)	Sb⋯F(4) <sup>d</sup>	2,862(2)
Sb⋯F(2) <sup>b</sup>	3,026(3)	Sb⋯O(1)′	3,176(3)	Sb⋯O(3) <sup>c</sup>	2,930(1)	Sb⋯F(1) <sup>c</sup>	3,118(2)
Sb⋯F(3) <sup>c</sup>	3,088(3)	Sb⋯O(2)′	3,191(3)				
Sb⋯Sb′	4,372	Sb⋯Sb′	4,725	Sb⋯Sb′	4,218	Sb⋯Sb′	4,252

\* Коды симметрии (I): <sup>a</sup>  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; <sup>b</sup>  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; <sup>c</sup>  $-x+1, -y+1, -z$ ; <sup>d</sup>  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; <sup>e</sup>  $x, -y+1/2, z-1/2$ .

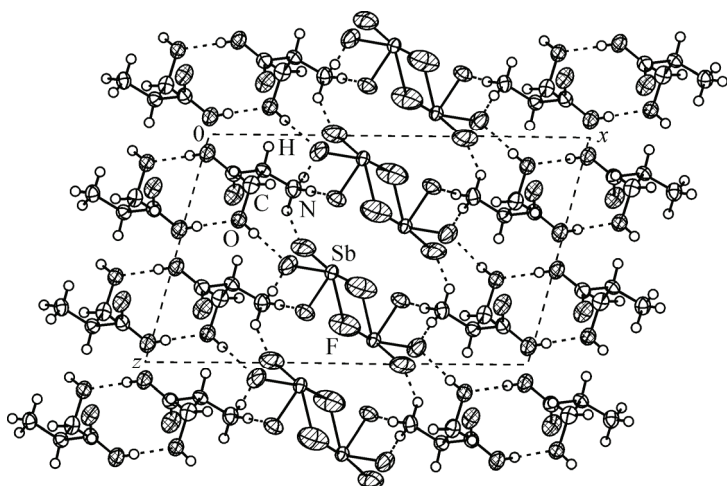


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры I на плоскость  $xz$

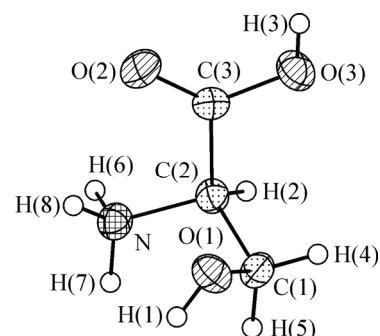


Рис. 4. Строение катиона  $C_3H_8NO_3^+$  в структуре I

плексные анионы  $[SbF_4]_n^{n-}$  имеют полимерное цепочечное строение, комплексные анионы  $[SbF_4]^-$  в структуре II преимущественно изолированные. Ближайшее расстояние от атома Sb до атома F(1)' соседнего комплекса составляет 3,121(4) Å.

В катионе  $C_3H_8NO_3^+$  (рис. 4) карбоксильная группа протонирована, и положительный заряд катиона сосредоточен на группе  $NH_3$ . Геометрические параметры катиона сериния имеют характерные значения для соответствующих длин связей и валентных углов (см. табл. 3) и хорошо согласуются с опубликованными структурными данными для соединений с катионом сериния [6, 7].

Гидроксильный атом кислорода O(1) катиона сериния принимает участие в образовании сравнительно прочных водородных связей, выступая одновременно в качестве донора (O(1)—H(1)···F(4)<sup>a</sup>) и акцептора протонов (O(3)—H(3)···O(1)<sup>b</sup>) (см. табл. 4). Группа  $NH_3$  образует три водородные связи с атомами F(1), F(2) и F(4) комплексного аниона  $[SbF_4]_n^{n-}$ . Мостиковый атом F(3) комплексного аниона в образовании H-связей не участвует. Катионы сериния и комплексные анионы  $[SbF_4]_n^{n-}$  структуры I водородными связями объединяются в трехмерный каркас.

Получен новый комплекс — тетрафтороантимонат(III) DL-сериния и определена его кристаллическая структура, образованная из катионов  $C_3H_8NO_3^+$  и комплексных анионов  $[SbF_4]_n^{n-}$ , имеющих полимерное цепочечное строение. Строение вновь синтезированного комплекса сопоставлено со структурами ранее исследованных соединений с катионами глициния и β-аланина. Показано отсутствие изоструктурности в ряду этих веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. и др. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 10. – С. 1342 – 1348.
2. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. // Там же. – 2005. – **31**, № 4. – С. 243 – 247.
3. SMART and SAINT – Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the Smart System. Bruker AXS Inc. Madison, (WI, USA), 1998.
4. 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, (WI, USA), 1998.
5. Гиллести П., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. – М.: Мир, 1992.
6. Alagar M., Nandhini M.S., Krishnakumar R.V., Natarajan S. // Acta Crystallogr. E. – 2002. – **58**, I. 2. – P. o114 – o116.
7. Смолин Ю.И., Латшин А.Е., Панкова Г.А. // Физика твердого тела. – 2003. – **45**, № 10. – С. 1803 – 1806.