

Е.В. КОВАЛЕВА, Н.В. МАКАРЕНКО,
А.А. УДОВЕНКО, Л.А. ЗЕМНУХОВА

Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

В рамках проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов, направленных на изучение условий синтеза и выявление структурных особенностей этого класса соединений, из водных растворов были получены новые комплексные фториды сурьмы(III) с различными аминокислотами в кристаллическом состоянии. Изучено строение 12 синтезированных комплексных фторидов сурьмы(III) с аминокислотами, выявлены новые мотивы строения, получены сведения о физико-химических свойствах этих соединений, исследовано действие некоторых из них на патогенные микроорганизмы. Обобщены накопленные знания о комплексных фторсодержащих соединениях трехвалентной сурьмы с аминокислотами.

Ключевые слова: фторид сурьмы(III), аминокислота, комплекс, структура, антимикробная активность.

Synthesis, structure and properties of antimony(III) fluoride complexes with amino acids. E.V. KOVALEVA, N.V. MAKARENKO, A.A. UDOVENKO, L.A. ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

As a part of the systematic research of the structure and properties of complex fluorides of metals of the III–V groups of the Periodic system of chemical elements, focused on the study of synthesis conditions and identify the structural features of this class of compounds, carried out at the laboratory of rare metals chemistry, Institute of Chemistry FEB RAS, a series of new complex fluorides of antimony(III) with various amino acids in the crystalline state have been obtained from aqueous solutions. The structure of 12 synthesized complex fluorides of antimony(III) with amino acids was studied, new structural motifs have been revealed, data on physical and chemical properties of these compounds were received, and an action of some of them in relation to pathogenic microorganisms was investigated. The purpose of this work is to summarize the accumulated knowledge of complex fluorine-containing compounds of trivalent antimony with amino acids.

Key words: antimony(III) fluoride, amino acid, complex, structure, antimicrobial activity.

Введение

В природе существует свыше ста минералов, в состав которых входит сурьма, чаще всего в соединениях с серой. Металлическая сурьма, извлекаемая из руд пиро- или гидрометаллургической переработкой, имеет повышенную хрупкость и в чистом виде применяется редко. Однако ее часто вводят в состав различных сплавов, наиболее известные из которых – «твердый свинец» (используется в химическом машиностроении, полупроводниковой и электронной технике, для изготовления электродов, пластин аккумуляторов, оболочек кабелей, стрелкового оружия и пуль), типографский и подшипниковые

КОВАЛЕВА Елена Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, *МАКАРЕНКО Наталья Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, УДОВЕНКО Анатолий Алексеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – профессор, доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

сплавы. Соединения сурьмы широко применяются в производстве спичек и пиротехники, пластмасс, огнеупорных красок и эмалей, в текстильной промышленности, органическом синтезе, производстве фумигантов. Соединения сурьмы используют в косметологии и медицине, правда, в ограниченном количестве из-за неустановленного точно влияния на организм человека. Известно, что при накоплении сурьмы в организме угнетается активность многих ферментов. Соединения сурьмы при попадании в организм человека вследствие работы на вредном производстве или случайного употребления приводят в зависимости от дозы к острому или хроническому отравлению [31].

Сурьма, несмотря на невысокое первичное содержание этого элемента во Вселенной и в составе земной коры, по своей токсичности и распространенности входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы. Согласно токсикологическим данным европейских экологов [37], сурьма по степени опасности в почве занимает третье место среди тяжелых металлов/металлоидов.

В природе сурьма концентрируется в каменных углях, а также в составе минералов комплексных руд, осадочных породах и золе углей [3]. В окружающую среду сурьма попадает в результате выветривания горных пород, а также под воздействием техногенных факторов. Основными источниками загрязнения почвы сурьмой являются добыча и обогащение углей [2], черная и цветная металлургия, хранилища отходов при разработке полиметаллических месторождений [32], приборостроение, отходы нефтехимических производств [8], золошлаки теплоэлектростанций и летучие соединения при сжигании углей и муниципальных отходов. Вследствие миграции химических веществ из отходов – основных виновников загрязнения почв и водоемов [33], а также дальнего атмосферного переноса за пределы техногенной системы существует опасность попадания данного поллютанта в пищевые цепи. Согласно российскому ГОСТ¹, разделяющему тяжелые элементы по общему токсикологическому критерию на три группы, сурьма относится к умеренно опасным, несмотря на то что ранее три металлоида – Sb, As и Se – были включены в Программу ООН по окружающей среде как наиболее опасные тяжелые элементы [4]. Биологическая опасность сурьмы в почве или воде может увеличиваться или уменьшаться из-за образования комплексных соединений при взаимодействии поллютанта с активными минеральными и органическими веществами.

Литературные сведения по токсикологии сурьмы чрезвычайно бедны и противоречивы. Несмотря на то что препараты сурьмы в течение нескольких столетий относятся к числу самых распространенных средств лечения таких паразитарных заболеваний, как лейшманиоз и шистосомоз – болезней, которые ежегодно поражают около 2 млн чел. в мире, молекулярный механизм клеточного действия ионов сурьмы не до конца ясен [34]. Недавние исследования подтверждают модель, согласно которой препараты сурьмы(V) являются пролекарствами, восстанавливающимися *in vivo* до сурьмы(III), вступающей во взаимодействие с белковыми молекулами ферментов, тем самым ингибируя активность паразитов [35, 36].

Интерес к координационным соединениям сурьмы(III), изучению их структурных типов и проявляемых ими свойств, в том числе биологических, вызван также полученными в последние десятилетия сведениями о проявлении некоторыми веществами цитотоксических свойств [39, 41, 43, 45–47]. Изучение закономерностей образования координационных соединений фторида Sb(III) с аминокислотами (AA), которые могут служить моделями белковых структур, представляет интерес для решения проблем направленного транспорта лекарственных средств в органы-мишени, химической модификации белков за счет присоединения к аминокислотным остаткам в молекуле белка определенных групп (в частности, для сайт-специфичного введения радиоактивных атомов фтора в биомолекулы), а также создания препаратов для детоксикации при сурьмяных отравлениях. Однако

¹ ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Введен 01.01.1985 г.

сведений об этой группе соединений, как показано в обзоре [38], в настоящее время немного.

Принимая во внимание, что комплексные фтороантимонаты(III) представляют собой перспективные в прикладном отношении вещества [14], актуальной задачей является обобщение полученных нами сведений о строении и свойствах синтезированных веществ, которые могут оказаться полезными как при создании материалов с заданными свойствами, так и для понимания механизмов миграции элемента сурьмы в биосфере.

Результаты и обсуждение

1. Синтез и строение комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Все соединения синтезированы препаративным методом при взаимодействии в водном растворе трифторида сурьмы и аминокислоты в интервале мольных отношений AA : SbF₃ от 0,5–4 : 1; pH среды корректировали с помощью фтористоводородной кислоты. Полученные в процессе кристаллизации твердые фазы отделяли от маточного раствора фильтрованием в вакууме, промывали ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы. Синтезировано 13 соединений, которые анализировали доступными физико-химическими методами. Состав соединений зависит от соотношения реагентов и кислотности среды. Определены кристаллические структуры 12 комплексов фторида сурьмы(III) с AA (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические и структурные данные комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами (AA)

Соединение	Кристаллографические данные					Уточнение R1	Длины связей Sb–F(O)
	Сингония	Пр. гр.*	a, Å b, Å c, Å	α, ° β, ° γ, °	Z		
SbOF·Gly [7]			5,82 6,27 54,43				
2SbF ₃ ·Gly [7]	Моноклинная		8,20 10,66 20,66	93,40			
2SbF ₃ ·Gly [42]	То же	Cc	11,5155(3) 12,3905(3) 8,0906(2)	134,261(1)	4	0,0132	Sb(1) F – 1,938(1), 1,963(1), 1,983(1), 2,555(2) O – 2,531(1) Sb(2) F – 1,933(2), 1,961(1), 1,984(2), 2,591(1) O – 2,440(2)
SbF ₃ ·Gly [7]	««	Pb	6,955 6,462 6,748	90,33	2	0,0180	Sb(1) F – 1,920(3), 1,932(3), 2,028(3) O – 2,240(3)
(GlyH)SbF ₄ [7]	««	P2 ₁ /b	8,563 8,916 9,520	112,85	4	0,0263	Sb(1) F – 1,907(3), 1,909(3), 2,041(3), 2,095(2)
(AlaH)SbF ₄ ·H ₂ O [26]	««	P2 ₁ /c	12,1580(5) 7,4167(4) 10,1540(5)	108,222(2)	4	0,0272	Sb(1) F – 1,931(1), 1,950(1), 2,031(1), 2,187(1)
(AlaH)SbF ₄ [26]	««	P2 ₁ /c	10,483(1) 7,5906(8) 9,4237(9)	90,548(2)	4	0,0265	Sb(1) F – 1,919(2), 1,926(2), 2,052(2), 2,101(2)

Соединение	Кристаллографические данные					Уточнение R1	Длины связей Sb-F(O)
	Сингония	Пр. гр.*	a, Å b, Å c, Å	α , ° β , ° γ , °	Z		
SbF ₃ ·Val [11]	-«-	P2 ₁	5,8924(8) 6,2386(9) 12,345(2)	95,553(3)	2	0,0194	Sb(1) F – 1,926(1), 1,962(2), 1,964(2) O – 2,524(2), 2,552(2)
(ValH)SbF ₄ ·H ₂ O [27]	-«-	P2 ₁ /c	12,2024(2) 6,1636(1) 15,5167(3)	109,35(1)	4	0,0173	Sb(1) F – 1,922(1), 1,939(1), 2,042(1), 2,134(2), 2,584(1)
SbF ₃ ·Leu [25]	Ромбическая	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5,7948(8) 6,2433(9) 28,594(4)		4	0,0311	Sb(1) F – 1,925(1), 1,950(1), 1,974(1) O – 2,474(1), 2,562(1)
(LeuH)SbF ₄ [29]	То же	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6,1459(6) 14,994(1) 24,789(2)		4	0,0365	Sb(1) F – 1,931(4), 1,941(5), 1,964(5), 2,366(5), 2,430(5) Sb(2) F – 1,927(4), 2,059(4), 2,086(4), 2,100(6), 2,120(5)
SbF ₃ ·Phe [24]	Моноклиная	P2 ₁	5,8742(1) 6,2079(1) 15,5401(3)	90,741(1)	2	0,0193	Sb(1) F – 1,919(1), 1,956(1), 1,971(1) O – 2,506(1), 2,557(1)
(SerH)SbF ₄ [28]	То же	P2 ₁ /c	14,63(1) 6,245(6) 9,070(8)	104,88(3)	4	0,0198	Sb(1) F – 1,945(2), 1,947(2), 2,054(2), 2,112(2), 2,556(2)
(SerH)Sb ₂ F ₇ [23]	-«-	P2 ₁	6,6367(1) 5,9521(1) 13,5562(3)	92,14(1)	2	0,0187	Sb(1) F – 1,922(1), 1,939(2), 1,971(1), 2,361(2) Sb(2) F – 1,944(1), 1,946(2), 1,989(1), 2,314(2)

* Пространственная группа симметрии.

1.1. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с аминокислотой (глицином)

Глицин, или α -аминоуксусная кислота C₂H₅NO₂ (Gly), является одной из наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав белков, и легко образует комплексы со многими металлами. С трифторидом сурьмы можно получить четыре комплексных соединения: молекулярные аддукты SbFO·(NH₃CH₂COO⁻), 2SbF₃·(NH₃CH₂COO⁻), SbF₃·(NH₃CH₂COO⁻) и тетрафтороантимонат(III) с катионом глициния (NH₃CH₂COOH) SbF₄ [7].

Характер связей в соединениях исследован методами ИК-, ЯКР ^{121, 123}Sb- [7, 10] и ЯМР-спектроскопии [42]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в молекулярных комплексах лиганд глицин имеет цвиттер-ионное строение и координируется к атому сурьмы через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы.

Молекулярный аддукт SbFO·Gly

Кристаллическая структура молекулярного аддукта SbFO·(NH₃CH₂COO⁻) не установлена. Анализ ИК-спектра указывает, во-первых, на полимерное строение оксофторида

сурьмы(III) SbFO с мостиковыми связями Sb-O-Sb , а во-вторых, – на координацию Gly к атому сурьмы в этом комплексе через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы. Отсутствие сигналов ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ (табл. 2) подтверждает наличие полимерного строения молекулярного комплекса $\text{SbFO}\cdot\text{Gly}$ [7].

Таблица 2

Параметры спектров ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ фторидных комплексов сурьмы(III) с глицином и аланином при 77 К

Соединение	Частота перехода, МГц					η , %	e^2Qq/h , МГц	
	^{121}Sb		^{123}Sb				^{121}Sb	^{123}Sb
	1/2–3/2	3/2–5/2	1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2			
$2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}^*$	76,63	151,07	47,94	91,64	138,15	10,6	504,7	645,4
	81,96	162,94	50,29	98,69	148,35	6,8	543,65	692,6
$\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}^*$	75,73	145,80	49,54	88,35	134,32	17,4	488,9	628,3
$\text{SbFO}\cdot\text{Gly}$	Сигналы не регистрируются							
$(\text{GlyH})\text{SbF}_4^*$	79,43	151,99	51,97	91,14	138,71	18,8	510,2	649,5
$(\text{AlaH})\text{SbF}_4$	80,19	160,27	48,77	97,32	146,01	2,3	534,3	681,4
	79,57	159,02	48,44	96,64	145,00	2,4	530,1	676,7
SbF_3^*	80,67	160,90	49,17	97,64	146,59	4,5	536,7	684,2

*Соединения, проявляющие пьезоэлектрические свойства при температуре ниже комнатной.

Кристаллическая структура $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$

Для молекулярного аддукта $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$, основываясь на данных ИК- и ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ -спектроскопии, Р.Л. Давидович с соавторами [7] предположил димерную структуру комплекса с двумя неэквивалентными атомами сурьмы. Позднее [42] были получены монокристаллы биядерного комплекса состава $2\text{SbF}_3\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$, имеющие отличные от приведенных в работе [7] параметры кристаллической решетки (табл. 1). Кристаллическая структура этого соединения представляет собой новый структурный тип фторидного комплексного соединения сурьмы(III). Она образована из молекулярных групп $\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ SbF_3 , которые вторичными связями объединены в полимерные ленты, параллельные плоскости (bc). Более длинными связями $\text{Sb}\dots\text{F}$ (2,674–3,177 Å) и водородными связями $\text{N-H}\dots\text{F}$ и $\text{C-H}\dots\text{F}$ ленты объединяются в трехмерный каркас. В элементарной ячейке кристаллической структуры $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$ содержатся две кристаллографически независимые молекулы SbF_3 и одна нейтральная молекула глицина в цвиттер-ионной форме. Аминокислота координирует ионы металлов через бидентатно-мостиковую карбоксильную группу с образованием димерного комплекса (рис. 1); длины мостиковых связей различаются незначительно (табл. 1).

В сопоставлении с рентгеноструктурными данными исследованы колебательные спектры $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$ и проведено отнесение полос [5]. При 77 К структура этого комплекса содержит также две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов сурьмы (табл. 2). Соединение проявляет пьезоэлектрические свойства при температуре ниже комнатной.

Координационные полиэдры атома Sb в структуре $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$ в пределах первой координационной сферы [30] представляют собой ψ -тригональные пирамиды SbF_3E , образованные тремя атомами F и стереохимически активной неподеленной электронной пары (НЭП) иона Sb^{3+} . С учетом мостиковых атомов O молекулы глицина и двух атомов фтора координационными полиэдрами атомов Sb являются ψ -тетрагональные бипирамиды SbF_4OE , у которых искажена экваториальная плоскость.

Ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах $2\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$ изучена методом ЯМР ^{19}F , ^1H [42].

Кристаллическая структура $\text{SbF}_3\cdot\text{Gly}$

Моноклинные кристаллы монокомплекса трифторида сурьмы с глицином построены из молекулярных комплексов $\text{SbF}_3\cdot(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$, соединенных водородными связями в

трехмерный каркас (табл. 1, рис. 2). Молекула глицина в комплексе находится в цвиттер-ионной форме.

Атомы сурьмы в структуре окружены тремя атомами фтора и одним атомом кислорода молекулы глицина. Координационный полиэдр атома Sb представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_3OE с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой НЭП атома сурьмы. Геометрические параметры полиэдра соответствуют модели Р. Гиллеспи для конфигурации SbX_4E [6]. При координации молекулы глицина имеет место перераспределение длин связей C–O в карбоксильной группе лиганда. Водородными связями N–H \cdots F, C–H \cdots O и C–H \cdots F структурные единицы объединяются в трехмерный каркас. Аддукт характеризуется синглетным спектром ЯКР $^{121, 123}Sb$ при 77 К и является пьезоэлектриком при $T < 298$ К (табл. 2).

Кристаллическая структура (GlyH)SbF₄

В комплексном тетрафтороантимонате(III) глицина группа COO протонирована. Структура образована из катионов $NH_3CH_2COOH^+$ и анионов SbF_4^- , объединенных силами электростатического взаимодействия и водородными связями N–H \cdots F и O–H \cdots F в трехмерный каркас. Координационный полиэдр атома Sb представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E . Анионы в структуре сравнительно изолированы, ближайшее расстояние от атома сурьмы до атома фтора соседней группы SbF_4^- равно 3,121 Å (табл. 1, рис. 3).

Соединение (GlyH)SbF₄ характеризуется синглетным спектром ЯКР $^{121, 123}Sb$ при 77 К, как и большинство изученных нами ранее [13] комплексных тетрафтороантимонатов(III), а вещество проявляет пьезоэлектрические свойства при $T < 298$ К (табл. 2).

Авторы обзора, посвященного соединениям аминокислот с неорганическими катионами и анионами [38], обсуждая роль молекулы глицина в структуре комплексов с галогенидами металлов как моно-, би- или тридентатного лиганда, делают вывод о большом разнообразии кристаллических структур в семействе этих соединений. Данное утверждение справедливо и по отношению к исследованным структурам синтезированных комплексов трифторида сурьмы с глицином, в которых координационные полиэдры атома сурьмы имеют различное строение.

1.2. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с β -аминопропионовой кислотой (аланином)

При взаимодействии в водном растворе трифторида сурьмы с β -аминопропионовой кислотой (β -аланином, Ala) в присутствии фтористоводородной кислоты выделены два соединения: в области мольных соотношений Ala : SbF_3 1 : 1 и $pH \approx 4$ образуется безводный тетрафтороантимонат(III) β -аланиния $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4$, а при снижении pH до 1–2 – комплексный кристаллогидрат состава $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$. Соединение (AlaH)SbF₄·H₂O является первым структурно исследованным комплексом среди многочисленных и разнообразных по составу фтороантимонатов(III) с одновалентными катионами, который кристаллизуется с молекулой воды [16, 26].

Кристаллические структуры (AlaH)SbF₄·H₂O и (AlaH)SbF₄

Для соединений $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$ и $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4$ характерны сходные кристаллические структуры, которые образованы из катионов β -аланиния ($C_3H_8NO_2^+$) и комплексных анионов $[SbF_4]_n^{n-}$ с полимерным цепочечным строением (табл. 1, рис. 4). Структура $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$ содержит также молекулы кристаллизационной воды.

В комплексных анионах $[SbF_4]_n^{n-}$ структур обоих соединений атомы Sb имеют в ближайшем окружении по четыре атома фтора, образующих с центральным атомом полиэдр в форме ψ -тригональной бипирамиды SbF_4E . Помимо прочных связей с четырьмя атомами фтора ближайшего окружения (первой координационной сферы) атомы Sb в структурах тетрафтороантимонатов(III) β -аланиния образуют сравнительно слабые связи с атомом F(4) соседнего комплекса, выступающим в качестве фторидного мостика. Длина

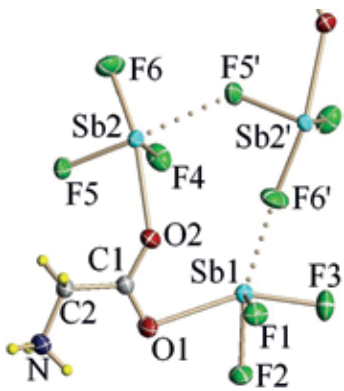


Рис. 1. Фрагмент структуры $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$

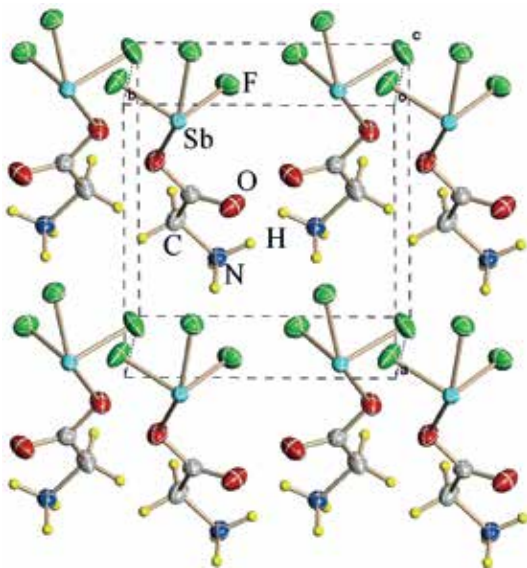


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$

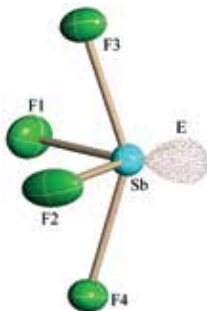
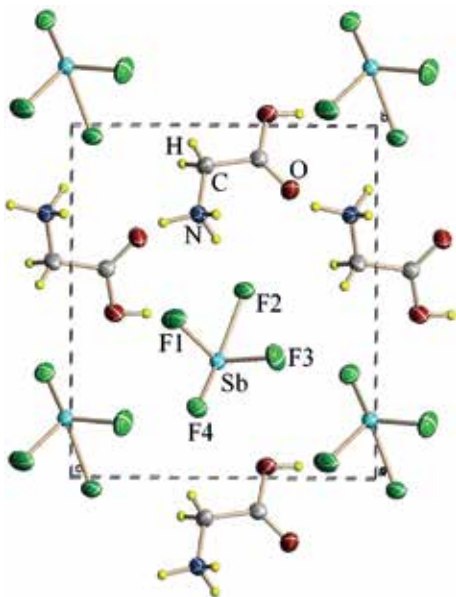


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ вдоль оси a

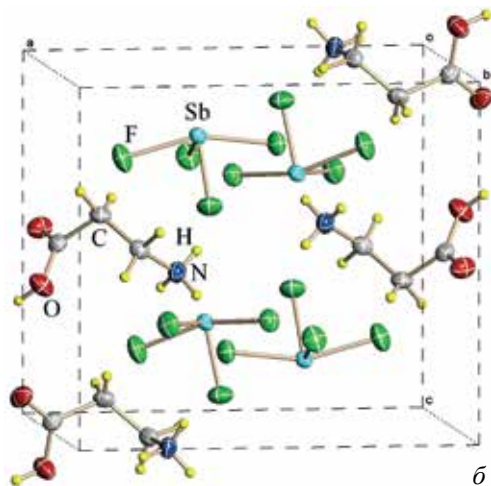
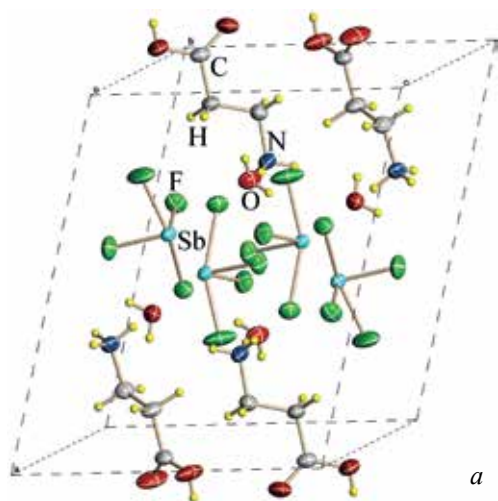


Рис. 4. Кристаллическая структура $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ (б)

мостиковой связи $\text{Sb}\cdots\text{F}(4)^a$ в структуре $(\text{AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ равна 2,669(1) Å, а в структуре $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ это расстояние составляет 2,862(2) Å. Катионы $\beta\text{-AlaH}^+$ в этих структурах имеют различную конформацию.

В структурах $(\text{AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ атомы водорода NH_3 - и OH -групп катиона $\beta\text{-AlaH}^+$, а также атомы водорода кристаллизационных молекул H_2O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей, объединяющей структурные элементы исследованных соединений в трехмерный каркас (рис. 4).

Атомы сурьмы в структуре комплекса $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ при комнатной температуре занимают эквивалентные позиции. Спектр ЯКР $^{121},^{123}\text{Sb}$ при 77 К указывает на появление в элементарной ячейке двух неэквивалентных положений атомов, что свидетельствует о фазовом переходе в веществе при понижении температуры (табл. 2).

1.3. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с аминокислотами (DL-валином)

С аминокислотой (DL-валином, Val) получены и структурно исследованы два координационных соединения трифторида сурьмы: аддукт состава $\text{SbF}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3)\text{COO}]$ и моногидрат тетрафтороантимоната(III) валиния – $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3)\text{COOH}]\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [11, 16, 27]. Полученные соединения устойчивы при хранении на воздухе, хорошо растворимы в воде. При перекристаллизации соединений из воды моногидрат тетрафтороантимоната(III) валиния разлагается с образованием молекулярного аддукта $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$. Состав молекулярного комплекса не изменяется в процессе перекристаллизации. ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов приведены в работах [11, 16].

Кристаллическая структура $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$

Кристаллическая структура молекулярного комплекса $\text{SbF}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3)\text{COO}]$ образована группами SbF_3 и молекулами валина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси b ячейки и соединенные в структуре в sdвоенные слои, внутрь которых направлены НЭП катионов Sb^{3+} (табл. 1, рис. 5) [11].

Связь между цепями в двойных слоях осуществляется посредством водородных связей $\text{N}\cdots\text{F}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$, а также слабых взаимодействий между атомами Sb и атомами F соседних цепей. Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$ представляет собой ψ -октаэдр $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}$.

Молекулярное комплексное соединение $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$ устойчиво при нагревании до 150 °С, в интервале температур 200–400 °С интенсивно разлагается с образованием смеси оксидов сурьмы(III и V): валентинита (Sb_2O_3) и сервантита (Sb_2O_4) [19]. Трансформация спектра ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$ с изменением температуры описана в работах [15, 18–20].

Кристаллическая структура $(\text{ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Бесцветные прозрачные кристаллы моногидрата тетрафтороантимоната(III) DL-валиния относятся к моноклинной сингонии (табл. 1). В элементарной ячейке структуры $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6) содержатся один кристаллографически независимый атом Sb , катион одного типа $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)^+$, четыре атома F и одна молекула кристаллизационной воды [27].

Координационный полиэдр атома Sb в структуре $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ в пределах первой координационной сферы представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E , образованную четырьмя атомами F и стереохимически активной НЭП E иона Sb^{3+} . Посредством асимметричных мостиковых связей $\text{Sb}\text{--}\text{F}(3)\cdots\text{Sb}$ (2,042 и 2,584 Å соответственно) ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E в структуре объединяются между собой в изогнутые полимерные анионные цепочки $[\text{SbF}_4]_n^-$, вытянутые вдоль оси b кристалла. С учетом мостикового атома $\text{F}(3)^a$ координационным полиэдром атома Sb является ψ -тетрагональная бипирамида SbF_5E , у которой сильно искажена экваториальная плоскость.

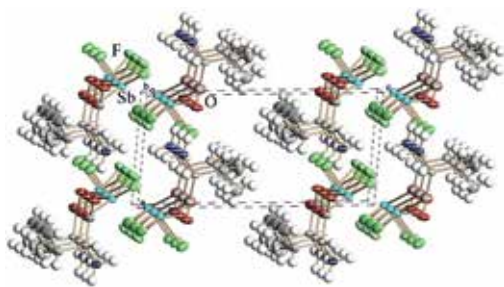


Рис. 5. Проекция структуры $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$ вдоль оси b

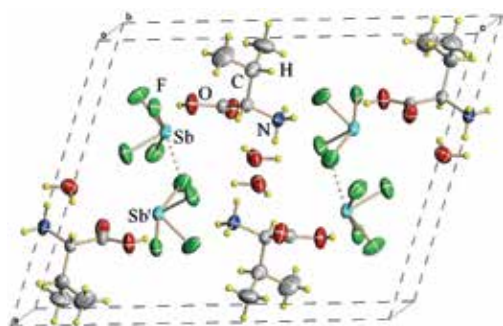


Рис. 6. Кристаллическая структура $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

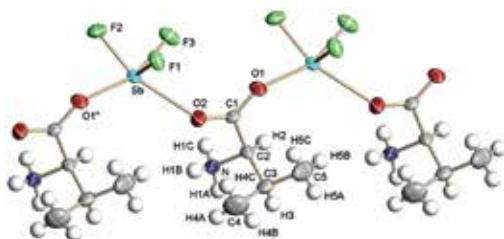


Рис. 7. Фрагмент полимерной цепи в структуре $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$

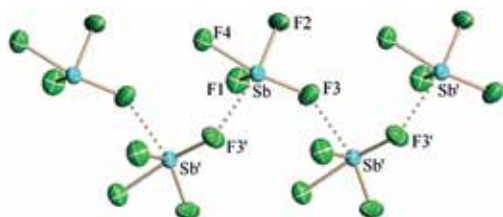


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ вдоль оси a

В структуре атомы водорода NH_3^- и COOH -групп катиона валиния, а также кристаллизационной молекулы воды образуют систему водородных связей. Довольно прочная водородная связь осуществляется между OH -группой катиона и атомом F аниона SbF_4^- ($\text{O}(1)-\text{H} \cdots \text{F}(4)$) (2,550 Å). Схожие по прочности водородные связи имеются и в структурах тетрафтороантимонатов(III) протонированных аминокислот глицина и β -аланина. Группа NH_3^+ образует сравнительно прочные три водородные связи: две с атомами F и одну

с атомом О молекулы воды. Геометрические параметры этих связей весьма сходны с таковыми в структуре $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [26]. Молекула воды принимает также участие в образовании водородных связей $\text{O}(3)-\text{H}(8) \cdots \text{O}(2)$ и $\text{O}(3)-\text{H}(9) \cdots \text{F}(1)$.

Таким образом, комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ в структуре комплекса $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и в тетрафтороантимонатах(III) β -аланиния, имеют полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атома Sb в структуре $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и в структурах $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$, $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ и $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляют собой в пределах первой координационной сферы ψ -тригональные бипирамиды SbX_4E . Катионы и анионы всех этих соединений водородными связями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ объединяются в трехмерный каркас. Молекулы кристаллизационной воды в $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и в $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, участвуют в образовании водородных связей.

Термические свойства и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах $(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучены методом ЯМР ^{19}F , ^1H [40].

1.4. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с 2-амино-4-метилвалериановой кислотой (L-лейцином)

Синтезированы и структурно исследованы два координационных соединения трифторида сурьмы(III) с лейцином (Leu), полученных в системе $\text{Leu}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}(\text{HF})$ в зависимости от условий синтеза: молекулярный аддукт $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ и тетрафтороантимонат(III) с протонированным катионом аминокислоты $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ [19]. Анализ ИК-спектров поглощения указывает на цвиттер-ионное строение Leu в аддукте $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$ и наличие протонированной группы COO в соединении $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$.

Кристаллическая структура $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$

Кристаллическая структура $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ 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 [25]. В окружение атома сурьмы комплексного соединения входят три атома фтора молекулы SbF_3 и два карбоксильных мостиковых атома О от двух соседних молекул *L*-лейцина (табл. 1, рис. 7). Связи Sb–O в структуре по сравнению со связями Sb–F сравнительно слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей Sb–O. Координационным полиэдром атома сурьмы, как и в структуре аддукта $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$, является ψ -октаэдр $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}$.

В окружении атома Sb в пределах второй координационной сферы имеется еще одна более слабая связь $\text{Sb} \cdots \text{F}(1)^b$, посредством которой полимерные цепи в структуре попарно объединяются между собой в ленты, связанные водородными связями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ и $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ в трехмерный каркас. Геометрические характеристики групп SbF_3 и *L*-лейцина, входящих в состав соединения, не претерпели существенных изменений по сравнению с таковыми в кристаллах SbF_3 и *L*-лейцина.

Молекулярный комплекс $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$ устойчив при нагревании до 180 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению с последующим разложением соединения. Состав продуктов разложения не исследован [19]. Трансформация спектра ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$ с изменением температуры показана в работах [15, 18–20].

Кристаллическая структура $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$

Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) *L*-лейцина $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, образованная из катионов $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$ и комплексных анионов $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ [29], существенно отличается от рассмотренных выше структур тетрафтороантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот [7, 26, 27], в которых координационные полиэдры атомов Sb имеют ψ -тригонально-бипирамидальную геометрию (SbF_4E). В элементарной ячейке кристаллической структуры $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ (табл. 1, рис. 8) содержатся два кристаллографически независимых атома сурьмы (Sb(1) и Sb(2)), имеющих различное координационное окружение, и два типа катионов $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$.

Координационный полиэдр атома Sb(1) в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ представляет собой ψ -тетраэдр $Sb(1)F_3E$, образованный тремя атомами F и стереохимически активной НЭП E иона Sb^{3+} . Атом Sb(2) в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ окружен пятью атомами F и НЭП. Образованный ими координационный полиэдр $Sb(2)F_5E$ имеет ψ -октаэдрическую геометрию. Вторичных связей Sb–F атом Sb(2) не образует. В кристаллической структуре $(LeuH)SbF_4$ полиэдры атомов Sb(1) и Sb(2) объединяются посредством мостиковых атомов F(4) и F(8) в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси a ячейки. В полимерной цепи расстояния $Sb(1)\cdots Sb(2)$ и $Sb(1)\cdots Sb(2)'$ практически одинаковые. Минимальное расстояние $Sb\cdots Sb$ в структуре равно 4,364 Å. Весьма слабой связью $Sb(1)\cdots F(3)^b$ (2,933(5) Å) полимерные цепи в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ объединяются в ленты (рис. 8), между которыми расположены оба типа катионов $(C_6H_{14}NO_2)^+$. Системой водородных связей $N-H\cdots F$, $N-H\cdots O$ и $O-H\cdots F$ полимерные ленты в структуре объединяются в трехмерный каркас.

Катионы $(C_6H_{14}NO_2)^+$ в структуре имеют типичную для них геометрию, однако группы NH_3 в них по-разному развернуты относительно связей N–C, что объясняется разным расположением образованных ими водородных связей. Геометрические характеристики связей в обоих катионах $(C_6H_{14}NO_2)^+$ являются характерными для протонированного катиона аминокислоты.

Кристаллическая структура $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$ представляет собой новый структурный тип тетрафтороантимоната(III). Полимерные цепочечные комплексные анионы $[Sb_2F_8]^{2n-}$ в структуре образованы из димеров Sb_2F_8 , каждый из которых составлен из групп SbF_3 и SbF_5 , соединенных мостиковыми атомами фтора, в качестве которых выступают атомы F группы SbF_5 .

Тетрафтороантимонат(III) лейциния претерпевает необратимый фазовый переход при 130 °С, сопровождающийся изменением агрегатного состояния вещества (становится вязким) и последующим разложением с образованием металлической сурьмы [19]. Изменения спектра ЯМР ^{19}F в области 300–420 К комплекса $(LeuH)SbF_4$ обсуждаются в работах [15, 18–20].

1.5. Комплексное фторсодержащее соединение сурьмы(III) с 2-амино-3-фенилпропионовой кислотой (L-фенилаланином)

Трифторид сурьмы с ароматической аминокислотой L-фенилаланином (Phe) образует одно комплексное соединение – молекулярный аддукт состава $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$. Изучение ИК-спектра поглощения этого комплекса указывает на цвиттер-ионное строение данной аминокислоты, как и в рассмотренных выше аддуктах [19, 24].

Кристаллическая структура $SbF_3\cdot Phe$

Кристаллическая структура молекулярного аддукта $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$ образована из групп SbF_3 и молекул L-фенилаланина, объединенных атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси b кристалла (табл. 1, рис. 9) [19, 24].

В структуре молекулярного аддукта атом сурьмы окружен тремя атомами фтора на расстояниях, незначительно отличающихся от длин связей Sb–F в структуре кристалла SbF_3 . Помимо трех атомов F в ближайшее окружение атома Sb входят также два карбоксильных мостиковых атома O от двух соседних молекул L-фенилаланина. По сравнению со связями Sb–F связи Sb–O в структуре сравнительно слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей Sb–O. Аналогичные по длине мостиковые связи Sb–O найдены в кристаллических структурах молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с D- и L-валином и L-лейцином, также имеющих цепочечное строение. В кристаллической структуре молекулярного комплекса полимерные цепи посредством сравнительно слабой связи $Sb\cdots F(3)^b$ (2,877(1) Å) попарно объединяются между собой в ленты. Последние водородными связями $N-H\cdots F$ и $N-H\cdots O$ связаны в бислои, параллельные

плоскости *ab*. В свою очередь, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями слои объединяются в трехмерный каркас.

Аддукт $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$ начинает разлагаться при 203 °С. Конечным продуктом, полученным при 600 °С, является смесь оксидов сурьмы(III и V), как и в случае с комплексом $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$ [19]. Спектр ЯМР ^{19}F аддукта $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$ с изменением температуры исследован в работах [19, 20].

1.6. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с 2-амино-3-гидроксипропионовой кислотой (*DL*-серином)

Из водного раствора трифторида сурьмы с *DL*-серином (*Ser*) в системе $\text{Ser} - \text{SbF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (*HF*) получены кристаллы двух координационных соединений с протонированными, согласно ИК-спектрам поглощения [19, 23, 28], катионами аминокислоты: тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$ и гептафтородиантимоната(III) *DL*-сериния $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ – первого в группе координационных соединений трифторида сурьмы с аминокислотами. Полученные комплексные соединения устойчивы при хранении на воздухе, хорошо растворимы в воде.

Кристаллическая структура $(\text{SerH})\text{SbF}_4$

Кристаллы комплексного соединения $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$ относятся к моноклинной сингонии (табл. 1) и содержат четыре формульные единицы в элементарной ячейке [28]. Кристаллическая структура $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ образована из катионов $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$ и комплексных анионов $[\text{SbF}_4]_n^-$, имеющих полимерное цепочечное строение. В ближайшем окружении атома *Sb* в структуре находятся четыре атома фтора, которые формируют его координационный полиэдр – ψ -тригональную бипирамиду SbF_4E . Длины аксиальных связей *Sb–F* в полиэдре несколько больше длин экваториальных связей, а аксиальный и экваториальный углы вокруг атома *Sb* в полиэдре меньше соответствующих углов в 180 и 120° в правильной тригональной бипирамиде, как и во всех известных комплексных анионах SbX_4E [13]. Посредством мостиковой связи *Sb...F* координационные полиэдры атомов *Sb* в структуре $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ объединяются в изогнутые полимерные анионные цепи $[\text{SbF}_4]_n^-$, вытянутые вдоль оси *b* кристалла (расстояние $\text{Sb} \cdots \text{Sb}^a$ в полимерной цепи равно 4,372 Å). Более слабыми мостиковыми связями *Sb...F* полимерные цепи объединяются в слои, параллельные плоскости *yz*. Между полимерными слоями расположены катионы $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$ (рис. 10).

Катионы сериния и комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^-$ структуры водородными связями, образованными атомами водорода группы NH_3 с атомами фтора комплексного аниона $[\text{SbF}_4]_n^-$, а также гидроксильными атомами кислорода катиона сериния, объединяются в трехмерный каркас.

Изменения спектра ЯМР ^{19}F $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$ в зависимости от температуры проанализированы в работе [20].

Кристаллическая структура $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$

Структура $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ сформирована из катионов *DL*-сериния $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$ и анионных димерных комплексов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ [23]. Бесцветные прозрачные кристаллы этого вещества относятся к моноклинной сингонии. В элементарной ячейке кристаллической структуры $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ содержатся два кристаллографически независимых атома *Sb*, семь атомов *F* и один тип катиона $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$ (табл. 1, рис. 11).

Координационные полиэдры атомов *Sb*(1) и *Sb*(2) в структуре $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$, в пределах первой координационной сферы [30] представляют собой ψ -тригональные бипирамиды SbF_4E , которые объединены общей вершиной с атомом *F*₄ в димерный комплексный анион $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Кроме коротких длин связей *Sb–F* у атомов сурьмы в пределах второй координационной сферы имеются еще пять более слабых связей $\text{Sb} \cdots \text{F}$ 2,621(2) – 3,140(2) Å, с помощью которых димерные анионные комплексы объединяются в анионные слои $[\text{Sb}_2\text{F}_7]_n^-$, параллельные плоскости (001).

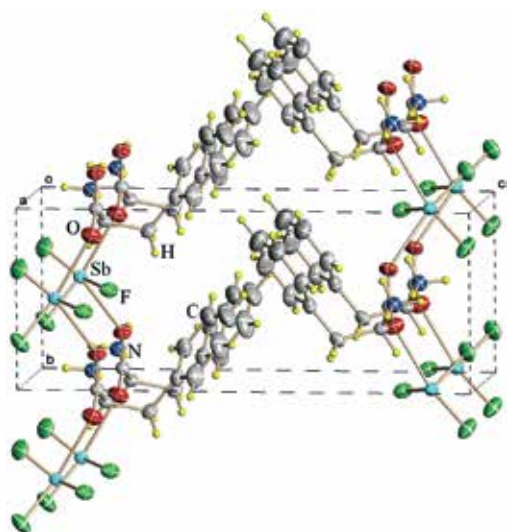


Рис. 9. Фрагмент полимерной цепи в структуре $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$

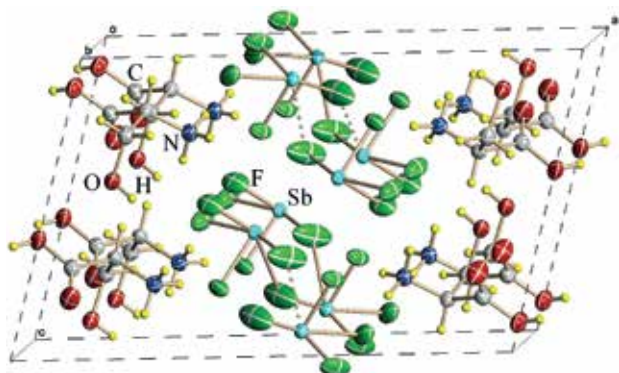
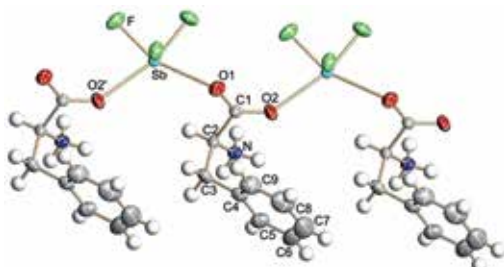


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ на плоскость xz

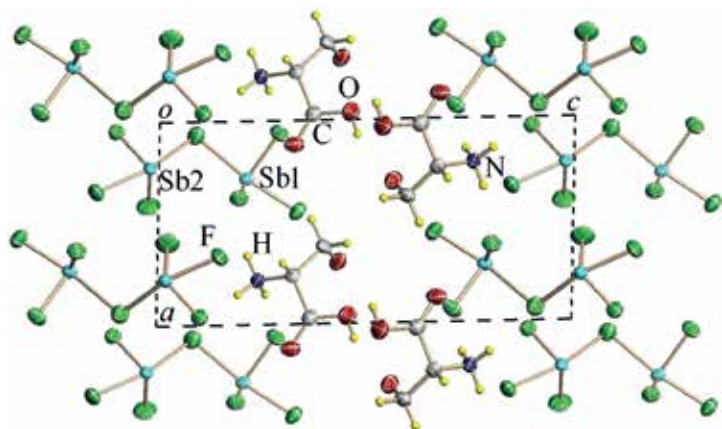
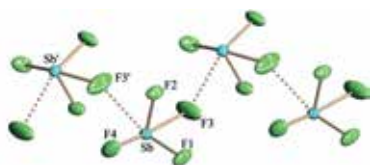


Рис. 11. Строение кристаллической структуры $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$

Катион $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$ в структуре гептафтородиантимоната(III) *DL*-сериния имеет типичную для него геометрию, аналогичную таковой в структуре тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния. Геометрические характеристики связей в обоих катионах характерны для протонированных катионов аминокислот.

Катионы сериния и комплексные анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ структуры $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$ объединяются в каркас водородными связями, в образовании которых принимают участие все атомы водорода катиона, за исключением атома H(1B) фрагмента $(-\text{CH}_2-)$.

Кристаллическое строение $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$ существенно отличается от тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния, в структуре которого координационные полиэдры атома Sb, также имеющие конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды, объединяются посредством мостиковых атомов фтора в изогнутые полимерные анионные цепи.

Анализ структурных данных показывает, что полиэдры сурьмы в исследованных ранее комплексных гептафтородиантимонатах(III) состава MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4^+$) весьма разнообразны. Число неэквивалентных позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке зависит от природы катиона и варьирует от 2 до 6. Структурные мотивы в комплексах сурьмы(III) с отношением $\text{F} : \text{Sb}$, равным 3,5, в большинстве своем различаются. Кристаллическая структура $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$ весьма схожа со структурами исследованных ранее гептафтородиантимонатов(III), образованных из катионов рубидия и 1,2,4-триазолия и димерных комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Координационными полиэдрами атомов сурьмы в RbSb_2F_7 [44] являются ψ -тригональные бипирамиды $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$ и $\text{Sb}(2)\text{F}_4\text{E}$, объединенные в слой. Сходное строение имеет и гептафтородиантимонат(III) 1,2,4-триазолия [22], в элементарной ячейке которого также обнаружены две неэквивалентные позиции атомов сурьмы $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$ и $\text{Sb}(2)\text{F}_4\text{E}$. Катионы $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4^+$ в этом соединении, располагаясь в пустотах между слоями из димерных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, объединяют водородными связями между собой как сами слои, так и димерные комплексы в слоях.

Термические свойства $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$ и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах соединения, изученная методом ЯМР ^{19}F , ^1H , описаны в работе [40].

Таким образом, при исследовании взаимодействия в водной среде трифторида сурьмы с алифатическими аминокислотами (глицин, β -аланин, *DL*-валин, *L*-лейцин), оксиаминокислотой *DL*-серином и ароматическим *L*-фенилаланином получен ряд комплексных соединений в кристаллическом состоянии. На основании анализа их строения установлено, что структуры синтезированных комплексов имеют ряд общих черт. Так, комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^-$ в структурах тетрафтороантимонатов(III) протонированных аминокислот (за исключением соединения с глицином, в структуре которого анионы сравнительно изолированы) имеют полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атома Sb в структурах $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$, $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$, $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{SerH})\text{SbF}_4$ в пределах первой координационной сферы представляют собой ψ -тригональные бипирамиды SbX_4E . Стереохимически активная неподеленная электронная пара катиона Sb^{3+} занимает позицию в координационном полиэдре и входит в координационное число центрального атома. Для атомов сурьмы характерны эквивалентные позиции в элементарной ячейке, за исключением комплекса $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ с двумя разными положениями центрального атома. Катионы и анионы всех этих соединений водородными связями $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ объединяются в трехмерный каркас (молекулы кристаллизационной воды в моногидратных соединениях также участвуют в образовании водородных связей).

В изученных молекулярных комплексах, за исключением $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$, в ближайшее окружение комплексообразователя помимо атомов фтора входят атомы кислорода карбоксильных групп аминокислоты.

2. Состояние фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами в водных растворах

Сведения о состоянии в водных растворах комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами получены методом протонного магнитного резонанса для пяти молекулярных аддуктов ($\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$, $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$, $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$, $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$, $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$) и трех тетрафтороантимонатов(III) – аланиния $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$, валиния $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и лейциния $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ [12, 16]. Результаты исследования показали, что химические сдвиги протонов в комплексах аминокислот с трифторидом сурьмы мало отличаются от сдвигов исходных аминокислот, что указывает на малую константу устойчивости комплексов в растворах.

В нейтральных растворах для всех изученных соединений, кроме комплекса с лейцином состава $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$, химические сдвиги протонов совпадают с химическими сдвигами в аминокислотах.

Полученные данные коррелируют с результатами исследования возможности извлечения сурьмы из водных растворов фторидных комплексов сурьмы(III) методом цементации, основанном на вытеснении металла из раствора его соли другим металлом, имеющим более отрицательный стандартный потенциал [12]. Количество выделившейся в процессе цементации металлической сурьмы зависит от концентрации ее ионов в растворе, которая связана с устойчивостью комплексов в растворе. Следует отметить, что вопросы процесса гидролиза фторидных соединений сурьмы(III) до сих остаются открытыми, хотя ранее предпринимались попытки определить строение фторидных комплексов в растворе [17].

В ряду испытуемых веществ фтороантимонаты(III) с протонированным катионом аминокислоты обладают более низкой устойчивостью по сравнению с молекулярными аддуктами сурьмы(III) с АА. Наибольшее количество сурьмы (81–96 %) извлечено из растворов комплексов тетрафтороантимонатов(III) валиния, аланиния и лейциния. Продукт имеет химический состав, близкий к характеристикам сурьмы марки СУ-2², используемой для изготовления сурьмянистого свинца, антифрикционных сплавов, сплавов для оболочек кабелей и производства аккумуляторов общего назначения. Следовательно, комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) могут служить сырьем для получения чистой металлической сурьмы³ [12].

3. Антимикробная активность фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Антимикробную активность соединений определяли методом диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [5]. В качестве тестовых культур использовались типовые штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и дрожжей: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*. Результаты тестового исследования антимикробной активности веществ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Антимикробная активность фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Соединение	Концентрация раствора, М/л	Зона отсутствия роста, мм				
		<i>E. coli</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
2SbF ₃ ·Gly	0,01	30	25	30	0	13
	0,001	16	0	25	0	0
(ValH)SbF ₄ ·H ₂ O	0,01	29	28	27	0	0
	0,001	18	30	27	0	0
(SerH)Sb ₂ F ₇	0,01	32	29	30	0	11
	0,001	0	30	0	0	0
KSbF ₄	0,01	30	25	25	0	0
	0,001	0	0	0	0	0
SbF ₃	0,01	33	28	30	0	11
	0,001	17	0	28	0	0

Как видно из табл. 3, значимую биоцидную активность комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора

² ГОСТ 1089-82. Сурьма. Технические условия. Введен 01.01.1983 г.

³ Способ получения металлической сурьмы из сурьмяного сырья: пат. 2409686 РФ / Земнухова Л.А, Макаренко Н.В. – № 2010113835/02; заявл. 08.04.2010; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2.

0,01 М/л проявили по отношению к трем штаммам бактерий (*E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *B. subtilis*). Глициновый и сериновый комплексы продемонстрировали умеренную антимикробную активность по отношению к дрожжевым микроорганизмам *C. albicans*. На штамм золотистого стафилококка ни один комплекс токсического влияния не оказал. При десятикратном разбавлении растворов наблюдается явная дифференциация веществ по их действию на микроорганизмы. Так, ингибирующий эффект глицинового и валинового комплексов, оказываемый на штаммы *E. coli* и *B. subtilis*, сохраняется либо ослабляется, а серинового – совсем не проявляется. По-другому понижение концентрации соединений влияет на штамм *Ps. aeruginosa*: токсическое действие валинового и серинового комплексов не уменьшается, а глицинового – исчезает. Известно, что биологическое действие вещества зависит как от его природы (катиона), так и от концентрации.

В качестве веществ сравнения в эксперимент были включены трифторид сурьмы и тетрафтороантимонат(III) калия, влияние которых на морской бактериоценоз и опухолевые клетки К562 (клеточная линия эритромиелобластома человека) исследовано ранее [9, 21]. Трехфтористая сурьма в обоих случаях проявила только ингибирующие свойства, действие же комплексного тетрафтороантимоната(III) калия в зависимости от концентрации может быть токсическим или, напротив, стимулирующим. В настоящем исследовании поведение SbF_3 и $KSbF_4$ по отношению к патогенным микроорганизмам при низкой концентрации тоже различно.

Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с аминокислотами жирного ряда ($AlaH$) $SbF_4 \cdot H_2O$, $(AlaH)SbF_4$, $SbF_3 \cdot Val$ и $(ValH)SbF_4 \cdot H_2O$ не оказывают достоверного влияния на развитие ассоциации морских бактерий [16]. По-видимому, данные соединения не включаются в клеточный метаболизм тестируемых объектов.

Заключение

В группе координационных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами получены соединения трех типов: молекулярные комплексы (аддукты) с глицином, валином, лейцином и фенилаланином, с соотношением комплексообразователя к лиганду, равным 1 к 1 и 2 к 1; тетрафтороантимонаты(III) с протонированными катионами глицина, аланина, лейцина и сериния; гептафтородиантимонат(III) с протонированным катионом сериния. Отношение F : Sb в полученных соединениях равно 1, 3, 3,5 и 4.

Аминокислоты, не имеющие дополнительных донорных групп (глицин, аланин, валин, лейцин), бидентатны: содержат и кислую (карбоксылную) группу, и основную аминогруппу. Такие аминокислоты координируют ионы металлов либо монодентатно, через атом кислорода карбоксылной группы, либо бидентатно, с образованием так называемого глицинатного пятичленного хелатного кольца, или посредством обоих атомов кислорода карбоксылной группы. Аминокислоты, имеющие дополнительные донорные группы (фенилаланин, серин), способны к образованию более сложных структур. Тем не менее многообразие типов координации среди синтезированных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами не выявлено в сравнении с известными фтороантимонатами(III) с катионами щелочных металлов и аммония, в которых отношение F : Sb может принимать значения 1, 2, 3, 3,25, 3,33, 3,50, 3,75, 4 и 5 [13]. Известно, что тип координации зависит также от природы иона металла [1]. «Глицинподобный» тип координации аминокислот, присущий комплексным соединениям переходных металлов с аминокислотами, по-видимому, не реализуется в случае координации трифторида сурьмы, поскольку менее сильные по степени жесткости донорные группы лигандов (атомы азота аминогруппы), конкурирующие в координации с более жесткими донорными центрами (ионами фтора и атомами кислорода карбоксылной группы), уступают им. Основные способы координации аминокислот к иону трехвалентной сурьмы осуществляются либо путем связывания по карбоксылной группе, либо путем участия в системе водородных связей.

Синтезированные комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) в водных растворах имеют малую константу устойчивости; устойчивость фтороантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот ниже по сравнению с молекулярными аддуктами фторида сурьмы(III) с аминокислотами.

Комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора 0,01 М/л проявили выраженный бактерицидный эффект по отношению к грамотрицательным (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*) и грамположительной (*Bacillus subtilis*) бактериальным культурам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Амбидентатность полидентатных лигандов // Наука Юга России. 2018. Т. 14, № 1. С. 51–58.
2. Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // Донецкие чтения. 2016. Образование, наука и вызовы современности: материалы I Междунар. науч. конф. / под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк: Донецкий национ. ун-т, 2016. С. 308–311.
3. Водяницкий Ю.Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Почвоведение. 2012. № 3. С. 368–375.
4. Водяницкий Ю.Н. Оценка суммарной токсикологической загрязненности почв тяжелыми металлами и металлоидами // Агрохимия. 2017. № 2. С. 56–63.
5. Войт Е.И., Удовенко А.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с γ -глицином // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
6. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
7. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
8. Егорова Г.И. Отходы нефтехимических производств. Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. 126 с.
9. Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75, № 6. С. 971–975.
10. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом спектроскопии ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ // Изв. АН. Серия: Химия. 1998. № 11. С. 2232–2236.
11. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с *DL*-валином. Кристаллическая структура молекулярного комплекса $\text{SbF}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+\text{COO}^-)\}$ // Координационная химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 125–131.
12. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В. Свойства комплексных фторантимонатов(III) с аминокислотами // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 5. С. 825–830.
13. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): дис. ... д-ра хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 1998. 290 с.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Бровкина О.В., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 560–572.
15. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Макаренко Н.В., Слободюк А.Б., Меркулов Е.Б., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. Термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с α -аминокислотами // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57, № 9. С. 1344–1349.
16. Ковалева Е.В. Синтез, строение и свойства фторсодержащих соединений сурьмы(III): дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2004. 132 с.
17. Лапгаш Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А., Белолипец А.Ю., Земнухова Л.А. Гидролиз фторидных соединений сурьмы(III) // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 907–913.
18. Макаренко Н.В., Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Меркулов Е.Б. Синтез, термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с α -аминокислотами // Химия и химическое образование: тез. докл. V Междунар. симпоз., Владивосток, 12–18 сент. 2011 г. Владивосток: Дальневост. федер. ун-т, 2011. С. 86–87.
19. Макаренко Н.В. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами: синтез, состав, строение, свойства: дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2011. 176 с.
20. Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Кавун В.Я., Земнухова Л.А. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с α -аминокислотами: синтез, строение, свойства // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. II Всерос. науч. конф. с междунар. участием, Москва, 23–27 апр. 2012 г. М.: Рос. ун-т дружбы народов, 2012. Ч. 2. С. 26.
21. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха и эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* // Исследовано в России. 2004. Т. 7. С. 1222–1231.

22. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Земнухова Л.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура гептафтороантимоната(III) 1,2,4-триазолия ($C_2N_3H_4$) Sb_2F_7 // Координационная химия. 1998. Т. 24, № 9. С. 655–657.
23. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтородиантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1712–1716.
24. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-фенилаланином // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 630–634.
25. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.
26. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура моногидрата и безводного тетрафторантимоната(III) β -аланиния // Координационная химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 243–247.
27. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура моногидрата тетрафтороантимоната(III) *DL*-валиния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1474–1479.
28. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
29. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) *L*-лейциния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 940–944.
30. Удовенко А.А., Волкова Л.М. Кристаллохимия соединений трехвалентной сурьмы // Координационная химия. 1981. Т. 7, № 12. С. 1763–1813.
31. Чонбашева Ч.К., Сулайманова Ч.Т. Хроническая сурьмяная интоксикация у работников современного производства Кыргызстана // Вестн. КРСУ. 2014. Т. 14, № 5. С. 188–190.
32. Эпов М.И., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Карин Ю.Г., Саева О.П. Определение состава горнорудных отходов геохимическими и геофизическими методами (на примере хвостохранилища Салаирского горно-обогатительного комбината) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58, № 12. С. 1944–1954.
33. Юркевич Н.В., Гаськова О.Л., Саева О.П., Корнеева Т.В. Формы миграции химических элементов из сульфидных отходов горнодобывающей промышленности // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2014. Т. 2, № 3. С. 163–169.
34. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H. A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid // Polyhedron. 2019. Vol. 159. P. 239–250.
35. Baiocco P., Colotti G., Franceschini S., Iari A. Molecular basis of antimony treatment in Leishmaniasis // J. Med. Chem. 2009. Vol. 52, N 8. P. 2603–2612.
36. Caballero A.B., Salas J.M., Sánchez-Moreno M. Metal-Based Therapeutics for Leishmaniasis // Leishmaniasis. Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment / ed. D. Claborn. DOI: 10.5772/57376. – <https://www.intechopen.com/books/leishmaniasis-trends-in-epidemiology-diagnosis-and-treatment/metal-based-therapeutics-for-leishmaniasis>
37. Crommentuijn T., Polder M.D., Van de Plassche E.J. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report 601501001. Bilthoven, Netherlands, 1997. 260 p.
38. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of amino acids: crystallization, structure and properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
39. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony (III/V) compounds with potential activity against tumor cells // J. Inorg. Biochem. 2015. Vol. 153. P. 293–305.
40. Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Slobodyuk A.B., Makarenko N.V., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Thermal properties and ion mobility in the antimony(III) fluoride complexes with *DL*-valine ($C_5H_{12}NO_2$) $SbF_4 \cdot H_2O$ and *DL*-serine ($C_3H_8NO_3$) Sb_2F_7 . Crystal structure of ($C_5H_{12}NO_2$) $SbF_4 \cdot H_2O$ compound // J. Fluor. Chem. 2019. Vol. 217. P. 50–57.
41. Keogan D.M., Jago R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C., Sengenito L.S., Branquinho M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, N 21. P. 7245–7255.
42. Makarenko N.V., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Crystal structure and ion mobility in the antimony(III) fluoride complex with glycine $2SbF_3 \cdot (C_2H_5NO_2)$ // J. Fluor. Chem. 2018. Vol. 213. P. 56–60.
43. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation // Polyhedron. 2014. Vol. 67. P. 89–103.
44. Tichit D., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Structure cristalline de $RbSb_2F_7$ // J. Fluor. Chem. 1979. Vol. 13, N 1. P. 45–53.
45. Tiekink E.P.T. Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth // Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth / ed. H. Sun. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. P. 293–310.
46. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity // Mater. Sci. Eng.: C. 2016. Vol. 58. P. 396–408.
47. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxical effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius* and Erlich carcinoma tumor cells // Fluorine Chemistry: Abstracts of Papers: XVI Int. Symp. Durham, UK, 2000. P. 1–2.