

УДК 541.49:(546.68+546.831+546.863+546.882)'161+577.112.3

DOI: 10.37102/0869-7698\_2021\_219\_05\_02

Р.Л. ДАВИДОВИЧ

## Координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами – новый класс комплексных фторидов металлов

*Создан новый класс комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами. Установлено образование двух типов координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – нейтральных молекулярных и анионных координационных соединений. В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Они координируются к атому металла карбоксильными атомами кислорода аминокислоты, формируя вместе с атомами фтора координационный полиэдр металла. Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа 34 координационные фторидные соединения металлов III–V групп с различными аминокислотами. Для 22 из них определены кристаллические структуры. Обсуждается строение полученных координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами.*

*Ключевые слова:* аминокислота, комплексный фторид, молекулярное соединение, анионное соединение, катион, лиганд, кристаллическая структура, ИК-спектр.

**Fluoride coordination compounds of metals with amino acids – a new class of fluoride metal complexes.**  
R.L. DAVIDOVICH (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*It has been formed a new class of fluoride complexes of metals – coordination fluoride compounds of metals with amino acids. It has been defined two types of coordination fluoride compounds of metals with amino acids – neutral molecular and anionic coordination compounds. In molecular coordination fluoride compounds of metals, the amino acids have deprotonated zwitterionic form and are ligands. The amino acids are coordinated to the metal atom with the carboxyl oxygen atoms of amino acid forming the coordination metal polyhedron along with fluorine atoms. Anionic coordination fluoride compounds of metals contain amino acids in protonated state, as cations in coordination compounds. 34 fluoride coordination compounds of III–V group metals with various amino acids are synthesized and investigated by IR spectroscopy and X-ray diffraction methods. Crystal structures are determined for 22 of them. The structure of the obtained coordination fluoride compounds of metals with amino acids is being discussed.*

*Key words:* amino acid, fluoride complex, molecular compound, anionic compound, cation, ligand, crystal structure, IR spectra.

### Введение

Комплексные фториды металлов представляют собой обширный класс неорганических соединений и играют важную роль в современной технике и технологии. Проведено фундаментальное исследование химии и строения фторидных и разнолигандных фторадидоксидных соединений металлов III–V групп Периодической системы и уранила. Синтезированы и всесторонне изучены более 600 новых фторидных и смешанно-

---

ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: davidovich@ich.dvo.ru; ruven.davidovich@gmail.com

лигандных комплексных соединений металлов с одно- и двухвалентными катионами, со смешанными катионами, а также протонированными катионами органических оснований. Примерно для 160 из них исследована кристаллическая структура. Создан новый раздел координационной химии – химия и стереохимия фторидных и разнолигандных фторацидокомплексных соединений металлов. Обоснована и сформулирована концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющаяся закономерной основой образования комплексных фторидов и формирования их кристаллических структур.

Полученные фторидные комплексные соединения металлов систематизированы и опубликованы в трех атласах [6, 7, 24], а также в монографии [11] и многочисленных научных статьях, в том числе в 10 обзорных работах, изданных в высокорейтинговых отечественных и международных журналах.

С целью дальнейшего развития координационной химии фторидов металлов обращено внимание на возможность применения в качестве объектов для осуществления синтеза комплексных фторидов простейших аминокислот, играющих исключительно важную роль в биологических системах и благодаря особенности их состава и строения представляющих значительный интерес для стереохимических исследований.

Выбор простейших аминокислот для проведения синтеза комплексных фторидов не случаен. Ранее впервые были синтезированы и исследованы новые классы комплексонов и смешанных комплексонов металлов III–V групп с полидентатными хелатными лигандами – анионами amino- и полиаминополикарбоновых кислот. Результаты этих исследований опубликованы в монографии [9], обзорных статьях [25, 36] и представлены в кандидатской диссертации [15].

Впервые получены комплексные соединения фторида металла (сурьмы(III)) с аминокислотой глицином [8], послужившие основой для создания нового класса комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами. Установлено образование двух типов координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – нейтральных молекулярных и анионных координационных соединений.

В настоящей статье обобщены результаты синтеза и исследования координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – соединений нового класса комплексных фторидов металлов.

## **1. Молекулярные координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами**

В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Они координируются к атому металла карбоксильными атомами кислорода монодентатно, бидентатно циклически или бидентатно мостиково, формируя вместе с атомами фтора координационный полиэдр металла.

### *1.1. Молекулярные координационные фторидные соединения сурьмы(III) с аминокислотами*

#### **SbF<sub>3</sub>-Gly**

В работе [8] впервые получены фторидные соединения сурьмы(III) с простейшей аминокислотой глицином состава GlySbF<sub>3</sub>, GlySb<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, GlySbOF и GlyHSbF<sub>4</sub>. Они были отнесены к новому классу комплексных фторидов металлов – координационным фторидным соединениям металлов с аминокислотами. Характер координации молекулы глицина в этих соединениях и их возможное строение предварительно установлены методами ИК-спектроскопии и ЯКР.

Молекула глицина в водном растворе и кристаллическом состоянии находится в цвиттер-ионной форме ( $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ). В ИК-спектре глицина депротонированной карбоксильной группе соответствует полоса поглощения при  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ . Наличие в ИК-спектрах синтезированных соединений  $\text{GlySbF}_3$ ,  $\text{GlySb}_2\text{F}_6$  и  $\text{GlySbOF}$  полос поглощения в области  $1600\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$  и отсутствие полос поглощения при  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний соответственно депротонированной и протонированной карбоксильной группы  $\text{COOH}$ , свидетельствуют о вхождении молекул глицина в эти соединения в цвиттер-ионной форме и образовании ими посредством атомов кислорода карбоксильных групп  $\text{COO}^-$  координационных связей с атомами сурьмы(III), т.е. формировании молекулярных координационных соединений.

Смещение в коротковолновую область частоты валентного колебания группы  $\text{COO}^-$  в ИК-спектре  $\text{GlySbF}_3$  на  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре аминокислоты глицина указывает на образование в соединении сравнительно прочной координационной связи между лигандом и группой  $\text{SbF}_3$ , что подтверждено результатами ЯКР и рентгеноструктурного исследования [8].

Кристаллическая структура координационного соединения  $\text{GlySbF}_3$  образована молекулярными комплексами  $[\text{GlySbF}_3]$  (**1**) (рис. 1), объединенными водородными связями в трехмерное образование (цифра жирным шрифтом соответствует номеру соединения в табл. 1, 2). Координационный полиэдр атома Sb в структуре **1**, окруженного тремя атомами фтора и атомом кислорода (табл. 1), имеет конфигурацию  $\psi$ -тригональной бипирамиды с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой иона  $\text{Sb}^{3+}$  ( $\text{SbF}_3\text{OE}_{\text{eq}}$ ), что соответствует модели VSEPR Р. Гиллеспи [5]. Найденная в структуре **1** длина связи  $\text{Sb-O}_2$ , равная  $2,24 \text{ \AA}$ , является кратчайшей среди длин связей  $\text{Sb-O}$  в исследованных структурах молекулярных соединений на основе  $\text{SbF}_3$  [1]. При координации молекулы Gly к атому Sb атомом кислорода  $\text{O}_2$  имеет место перераспределение длин связей в карбоксильной группе  $\text{COO}^-$ : связь  $\text{C-O}_2$  удлиняется до  $1,284(5) \text{ \AA}$ , а связь  $\text{C-O}_1$  укорачивается до  $1,214(5) \text{ \AA}$ , становясь равной длине двойной связи  $\text{C=O}$  (в структуре молекулы  $\beta\text{-Gly}$  связи  $\text{C-O}$  в группе  $\text{COO}^-$  составляют  $1,253 \text{ \AA}$  [28]).

В синтезированном молекулярном соединении  $\text{GlySb}_2\text{F}_6$  (**2**) молекула глицина объединяет две группы  $\text{SbF}_3$ , выступая в качестве бидентатного мостикового лиганда. Высказано предположение, что связи  $\text{SbF}_3$  с атомами кислорода лиганда в соединении **2** являются значительно более слабыми, чем в соединении **1**. Результаты ИК- и ЯКР-исследований соединения **2** подтвердили это предположение. Величина сдвига  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  в ИК-спектре молекулярного соединения **2**, которую можно рассматривать как величину прочности связи  $\text{Sb-O}$  в соединении, составляет  $\sim 3\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в ИК-спектре  $\text{GlySbF}_3$  она равна  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . По данным ЯКР-исследования [12] в соединении **2** содержатся два неэквивалентных сорта атомов сурьмы(III), отличающихся длинами и соответственно прочностью образуемых ими связей с атомами O лиганда.

Исследования координационного молекулярного соединения  $\text{GlySb}_2\text{F}_6$  (**3**) методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии [2, 34] полностью подтвердили заключения о строении соединения и характере связей  $\text{Sb-O}$  в структуре, сделанные в работе [8] на основании результатов ИК- и ЯКР-исследований.

Кристаллическая структура координационного молекулярного соединения  $\text{GlySb}_2\text{F}_6$  [2, 34] образована молекулами  $\text{SbF}_3$ , объединенными атомами кислорода бидентатно-мостиковой карбоксильной группы молекулы глицина в димерные комплексы  $[\text{SbF}_3\text{GlySbF}_3]$

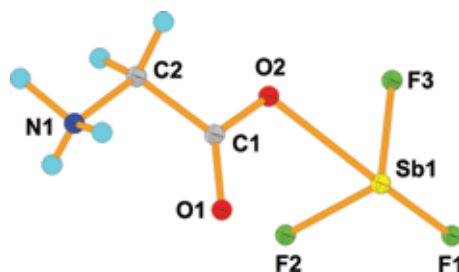


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса  $[\text{GlySbF}_3]$  в структуре **1**

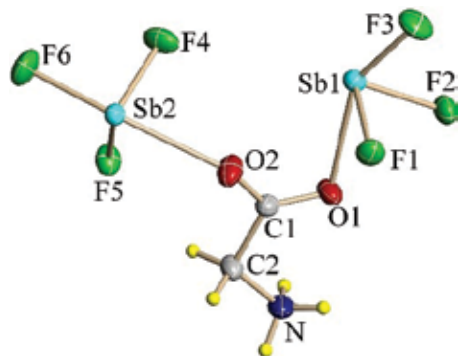
Избранные длины связей в структурах молекулярных координационных соединений  $\text{SbF}_3$  с аминокислотами

№	Соединение	Sb-F <sub>к</sub> , * Å	Sb-F <sub>м</sub> , **Å	Sb-O(2), Å	Sb-O(1), Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
1	GlySbF <sub>3</sub>	2,028(3) 1,932(3) 1,920(3)	2,974(2)	2,240(3)	3,051(3)	1,214(5)	1,284(5)	[8]
2	GlySb <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ***							[8]
3	GlySb <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	Sb1 1,938(1) 1,983(1) 1,963(1) Sb2 1,933(2) 1,961(1) 1,984(2)	Sb1 2,555(2) Sb2 2,591(1) 2,674(2)	Sb2 2,440(2)	Sb1 2,531(1)	1,244(2)	1,262(2)	[2, 34]
4	GlySbOF***							[8]
5	<i>DL</i> -ValSbF <sub>3</sub>	1,926(1) 1,962(2) 1,964(2)	2,882(2)	2,552(2)	2,524(2)	1,264(3)	1,245(4)	[13]
6	<i>L</i> -LeuSbF <sub>3</sub>	1,974(1) 1,950(1) 1,925(1)	2,862(1)	2,562(1)	2,475(1)	1,266(1)	1,245(1)	[18]
7	<i>L</i> -PhenSbF <sub>3</sub>	1,919(1) 1,956(1) 1,971(1)	2,877(1)	2,557(1)	2,506(1)	1,261(2)	1,250(2)	[19]
8	(Gly) <sub>2</sub> GaF <sub>3</sub> ·2HF***							

\*Длина концевой связи Sb-F<sub>к</sub>.\*\*Длина мостиковой связи Sb-F<sub>м</sub>.

\*\*\*Соединения впервые получены, структурно не исследованы.

(рис. 2). Каждый из двух кристаллографически независимых атомов Sb1 и Sb2 в структуре окружен тремя атомами F и одним атомом O карбоксильной группы аминокислоты (табл. 1). С учетом первичных связей Sb-F координационные полиэдры атомов Sb1 и Sb2 в структуре GlySb<sub>2</sub>F<sub>6</sub> представляют собой  $\psi$ -тригональные пирамиды SbF<sub>3</sub>E. При включении в окружение Sb1 и Sb2 атома кислорода мостиковой карбоксильной группы COO<sup>-</sup> (Sb1-O 2,531(1) и Sb2-O 2,440(2) Å)  $\psi$ -тригональные пирамидальные полиэдры SbF<sub>3</sub>E трансформируются в весьма искаженные  $\psi$ -тригонально-бипирамидальные координационные полиэдры SbF<sub>3</sub>OEq с существенно различающимися длинами аксиальных связей (Sb2-O2 2,440(2), Sb2-F6 1,984(2) Å и Sb1-O1 2,531(1), Sb1-F3 1,963(1) Å).

Рис. 2. Строение димерного молекулярного комплекса  $[\text{GlySb}_2\text{F}_6]$  в структуре **3** [2]

Мостиковые связи Sb-O1 2,531(1) и Sb-O2 2,440(2) Å в структуре соединения **3** значительно длиннее связи Sb-O2 (2,24 Å) в структуре GlySbF<sub>3</sub>, что свидетельствует о существенном ослаблении связей Sb-O в **3** по сравнению со структурой **1**. Наличие в структуре **3** сравнительно слабых Sb-O связей подтверждено также результатами исследования колебательного спектра соединения GlySb<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [2].

Избранные длины связей в структурах анионных координационных соединений металлов с аминокислотами

№	Соединение	Sb-F <sub>co</sub> , Å*	Sb-F <sub>cr</sub> , Å**	O-H...F, Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
9	(GlyH)[SbF <sub>4</sub> ]	1,907(4) 1,909(3) 2,041(3) 2,095(2)	3,121(4)	O(2)-H(2)...F(3) 2,552(5)	1,206(7)	1,325(6)	[8]
10	(β-AlaH)[SbF <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1,931(1) 1,950(1) 2,031(1) 2,187(1)	2,669(1)	O(2)-H(2)...F(3) 2,563(2)	1,202(2)	1,308(3)	[20]
11	(β-AlaH)[SbF <sub>4</sub> ]	1,919(2) 1,926(2) 2,052(2) 2,101(2)	2,862(2)	O(2)-H(2)...F(3) 2,578(3)	1,218(3)	1,312(3)	[20]
12	(DL-ValH)[SbF <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1,922(1) 1,939(1)– 2,042(1) 2,134(1)	2,584(1)	O(1)-H(1)...F(4) 2,550(1)	1,307(1)	1,204(2)	[13, 21]
13	(DL-SerH)[SbF <sub>4</sub> ]	1,945(2) 1,947(2) 2,054(2) 2,112(2)	2,556(2)	O(1)-H(1)...F(4) 2,600(2) O(3)-H(3)...O(1) 2,651(3)	C-O(3) 1,313(2)	1,202(2)	[22]
14	(L-LeuH)[SbF <sub>4</sub> ]	Sb1 1,931(4) 1,941(5) 1,964(5) Sb2 1,927(4) 2,059(4) 2,086(4) 2,100(6) 2,120(5)	Sb1 2,366(5) 2,430(5)	O(1)-H(1)...F(7) 2,588(7)	1,302(8) 1,304(8)	1,192(8) 1,209(8)	[23]

№	Соединение	Sb-F, Å*	Sb-F <sub>вр</sub> , Å**	O-H...F, Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
15	(DL-SerH)[Sb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> ]	Sb1 1,922(1) 1,939(2) 1,971(1) Sb2 1,944(1) 1,946(2)– 1,989(1)	Sb1 2,361(2) Sb2 2,314(2)	O(3)-H(3)...O(1) 2,638(3) O(1)-H(1)...F(3) 2,683(3)	1,311(3)	1,200(3)	[17]
16	(GlyH) <sub>3</sub> [InF <sub>6</sub> ]	2,068(1) × 3 2,042(1) × 3		O(2)-H(2)...F(2) 2,454(2)	1,305(1)	1,210(1)	[33]
17	(β-AlaH)[InF <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·0,5H <sub>2</sub> O	2,043(1)– 2,059(1) In-H <sub>2</sub> O 2,150(1) 2,152(1)			1,319(1)	1,206(1)	[27]
18	(β-AlaH) <sub>2</sub> [InF <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	2,056(1)– 2,09(1) In-H <sub>2</sub> O 2,12(2)			1,270(1)	1,265(1)	[27]
19	(GlyH)[ZrF <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1,961(1) 2,026(1)	2,157(1) 2,180(1) 2,075(1) 2,253(1) 2,077(1) 2,254(1)	O(2)-H(1)...O(3) 2,529(2)	1,223(2)	1,301(2)	[3]
20	(β-AlaH)[ZrF <sub>5</sub> ]	1,968(2) 2,024(1)	2,156(1) 2,198(2) 2,068(2) 2,271(1) 2,075(2) 2,289(1)	O(2)-H(1)...F(5) 2,597(2)	1,216(3)	1,328(3)	[3]

21	(GlyH) <sub>2</sub> [NbOF <sub>5</sub> ]	1,922(1)– 2,086(1) Nb-O 1,795(1)		O(3)-H(3)···(F(1)/O(1))' 2,527(4)	1,317(1)	1,216(1)	[30]
22	(β-AlaH) <sub>2</sub> [NbOF <sub>5</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1,913(1)– 2,056(1) Nb-O 1,804(1)		O(3)-H(3)···(F(1)/O(1))' 2,614(1)	1,327(1)	1,210(1)	[30]
23	(DL-ValH) <sub>2</sub> [NbOF <sub>5</sub> ]	1,891(1)– 2,227(1) Nb-O 1,717(1)		O(2)-H(2)···F(1) 2,518(1) O(4)-H(4)···F(1)' 2,531(1)	1,217(1) 1,201(1)	1,306(1) 1,305(1)	[35]
24	(GlyH)(Gly···GlyH)[AlF <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]· H <sub>2</sub> O	Al-F 1,776(1)– 1,818(1) Al-H <sub>2</sub> O 1,933(1)		O(1A)-H(1A)···O(1B) 2,504(1) O(1C)-H(1C)···F(3) 2,516(1) O(1)-H(61)···F(1) 2,599(1)	C(1A)-O(1A) 1,295(1) C(1B)-O(1B) 1,277(1) C(1C)-O(1C) 1,320(1)	C1A-O2A 1,224(1) C1B-O2B 1,235(1) C1C-O2C 1,205(1)	[31]
25	(SarH) <sub>6</sub> [F <sub>5</sub> Al-F-AlF <sub>5</sub> ] F	Al(1)-F(1) 1,771(1)– 1,809(1) Al(2)-F(11) 1,765(1)– 1,826(1)		O(1A)-H(1A)···F(12) 2,434(1) O(1B)-H(1B)···F(12) 2,420(1) O(1C)-H(1C)···F(2)' 2,554(1)	1,310(1) 1,308(1) 1,316(1) 1,313(1)	1,209(1) 1,204(1) 1,206(1) 1,206(1)	[32]

\* Длина или интервал длин концевой связи Sb-F<sub>K</sub>.

\*\* Длина мостиковой связи Sb-F<sub>M</sub>.

Соединение GlySbOF (**4**) [8] исследовано методами ИК-спектроскопии и ЯКР. Наличие в ИК-спектре этого соединения интенсивной полосы поглощения при  $1647\text{ см}^{-1}$ , относящейся к депротонированной карбоксильной группе  $\text{COO}^-$ , и отсутствие полосы поглощения при  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей протонированной карбоксильной группе  $\text{COOH}$ , однозначно указывают, что соединение **4** является координационным молекулярным комплексом и входящая в соединение молекула аминокислоты глицина присутствует в цвиттер-ионной форме. Сдвиг частоты  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  в ИК-спектре **4** по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре глицина в коротковолновую область на  $\sim 40\text{ см}^{-1}$  указывает на координацию лиганда к атому Sb атомом кислорода карбоксильной группы и образование в соединении сравнительно прочной связи Sb-O. Молекулярное соединение **4**, вероятно, имеет полимерное строение с мостиковыми связями Sb-O-Sb. Валентным колебаниям мостиковых связей Sb-O-Sb в ИК-спектре соединения **4** отвечает интенсивная уширенная полоса поглощения с максимумами при  $596$  и  $629\text{ см}^{-1}$ . В интервале температур  $77\text{--}295\text{ К}$  в соединении **4** сигналов ЯКР не обнаружено.

### SbF<sub>3</sub>-DL-Val

При исследовании системы  $\text{SbF}_3\text{-DL-Val-H}_2\text{O/HF}$  установлено образование двух комплексных соединений сурьмы(III) состава  $\text{SbF}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}^+(\text{NH}_3)\text{COO}^-\}$  ( $(\text{DL-Val})\text{SbF}_3$ ) (**5**) и  $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}^+(\text{NH}_3)\text{COOH}\}\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $(\text{DL-ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (**12**) [13] (соединение **12** будет рассмотрено во втором разделе статьи).

Природа синтезированного координационного соединения фторида сурьмы(III) с DL-валином и его строение исследованы методом ИК-спектроскопии. Полученный ИК-спектр соединения **5** сопоставлен с ИК-спектром аминокислоты DL-валина, имеющей цвиттер-ионное строение. В ИК-спектре DL-валина депротонированной карбоксильной группе  $\text{COO}^-$  соответствует интенсивная полоса поглощения при  $1602\text{ см}^{-1}$ , а положительно заряженной группе  $\text{NH}_3^+$  – группа полос в области  $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектр комплексного соединения **5** весьма сходен со спектром DL-валина. Полоса асимметричного валентного колебания группы  $\text{COO}^-$  в ИК-спектре соединения **5** лежит при  $1564\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемое небольшое смещение полосы  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  в длинноволновую область по сравнению с соответствующей полосой в ИК-спектре DL-валина ( $1602\text{ см}^{-1}$ ), вероятно, обусловлено слабым характером связей Sb-O в соединении. Наличие в молекуле DL-валина, входящей в соединение **5**, депротонированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  и положительно заряженной группы  $\text{NH}_3^+$  указывает на сохранение цвиттер-ионного строения этой молекулы при образовании молекулярного комплекса  $\text{DL-ValSbF}_3$ .

Заключения, сделанные на основании ИК-спектроскопического исследования соединения **5**, подтверждены при определении его кристаллической структуры. Кристаллическая структура молекулярного комплекса  $\text{DL-ValSbF}_3$  образована группами  $\text{SbF}_3$  и молекулами DL-валина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи. Строение фрагмента полимерной цепи в структуре **5** представлено на рис. 3.

В окружение центрального атома сурьмы молекулярного комплекса **5** входят три атома фтора группы  $\text{SbF}_3$  (Sb-F  $1,926(1)$ ,  $1,962(2)$  и  $1,964(2)\text{ \AA}$ ) и два атома O мостиковых карбоксильных групп двух соседних молекул DL-валина. Связи Sb-O в структуре **5** (Sb-O  $2,524(2)$  и  $2,552(2)\text{ \AA}$ ) по сравнению со связями Sb-F весьма слабые и характерны для мостиковых связей Sb-O.

Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре **5** представляет собой искаженный  $\psi$ -октаэдр  $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}_{\text{ак}}$  ( $\text{E}_{\text{ак}}$  – неподеленная электронная пара иона  $\text{Sb}^{3+}$ ). В аксиальных вершинах  $\psi$ -октаэдра расположены атом F1 и неподеленная электронная пара  $\text{E}_{\text{ак}}$ , а экваториальную плоскость полиэдра образуют атомы фтора F2, F3 и атомы кислорода карбоксильных групп O1 и O2<sup>a</sup> соседних молекул DL-валина. В координационном полиэдре сурьмы(III) валентные углы между аксиальным атомом F1 и экваториальными атомами F2, F3, O1 и O2<sup>a</sup> меньше  $90^\circ$  и лежат в интервале  $80,40(6)\text{--}87,33(7)^\circ$ , что определяет зонтичное



строение полиэдра. Атом Sb выходит из экваториальной плоскости  $\psi$ -октаэдра в направлении неподеленной электронной пары  $E_{ax}$  на 0,25 Å.

### **SbF<sub>3</sub>-L-Leu**

В системе SbF<sub>3</sub>-L-Leu-H<sub>2</sub>O/HF, как и в системе SbF<sub>3</sub>-DL-Val-H<sub>2</sub>O/HF, идентифицированы два комплексных соединения сурьмы(III) состава (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)SbF<sub>3</sub> (L-LeuSbF<sub>3</sub>) (**6**) и (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>)SbF<sub>4</sub> (L-LeuH)SbF<sub>4</sub> (**14**) [18] (соединение (L-LeuH)SbF<sub>4</sub> рассматривается во втором разделе статьи).

Природа полученного соединения **6** установлена методом ИК-спектроскопии. В соединении аминокислота L-лейцина содержатся депротонированная COO-группа, которой соответствует в ИК-спектре интенсивная полоса поглощения при 1582 см<sup>-1</sup>, а также положительно заряженная группа NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, характеризующаяся в ИК-спектре широкой интенсивной полосой поглощения с несколькими максимумами в области 2600–3100 см<sup>-1</sup>, что указывает на цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты.

ИК-спектр комплекса **6** в области частот 600–2000 см<sup>-1</sup> практически полностью совпадает со спектром исходного L-лейцина (ниже 600 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре комплекса **6** присутствуют полосы поглощения связей Sb-F молекулы SbF<sub>3</sub>). Небольшие различия наблюдаются лишь в области частот валентных колебаний группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения **6** образована группами SbF<sub>3</sub> и молекулами L-лейцина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, сходные по строению с аналогичными цепями в структуре DL-ValSbF<sub>3</sub> (рис. 3). В окружение атома сурьмы молекулярного комплексного соединения **6** входят три атома фтора с расстояниями Sb-F 1,9251(6), 1,9498(6) и 1,9736(6) Å и два карбоксильных атома O от двух соседних молекул L-лейцина (Sb-O 2,4745(7) и 2,5618(7) Å), формирующие вместе с атомом Sb координационный полиэдр в форме  $\psi$ -октаэдра SbF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>E<sub>ax</sub>. Связи Sb-O в структуре **6** по сравнению со связями Sb-F сравнительно слабые. Аналогичные по длине мостиковые связи Sb-O (Sb-O 2,524(2) и 2,552(2) Å) выявлены в кристаллической структуре молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с DL-валином [13], также имеющего полимерное цепочечное строение.

### **SbF<sub>3</sub>-L-Phen**

С аминокислотой L-фенилаланином получено одно фторидное комплексное соединение сурьмы(III) состава L-PhenSbF<sub>3</sub> (**7**) [19]. Подобно соединениям DL-ValSbF<sub>3</sub> и L-LeuSbF<sub>3</sub> соединение L-PhenSbF<sub>3</sub> предварительно исследовано методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре L-фенилаланина в области частот валентных колебаний COO-группы присутствует интенсивная полоса поглощения при 1562 см<sup>-1</sup>, соответствующая асимметричным валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы аминокислоты, а широкая полоса средней интенсивности с несколькими максимумами в области 2400–3100 см<sup>-1</sup> принадлежит положительно заряженной группе NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, что указывает на цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты.

Практическое совпадение в области частот 600–3200 см<sup>-1</sup> ИК-спектра L-PhenSbF<sub>3</sub> со спектром молекулы аминокислоты L-Phen, имеющей цвиттер-ионное строение, свидетельствует о том, что цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты сохраняется при образовании молекулярного комплексного соединения L-PhenSbF<sub>3</sub>.

Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения **7** образована из групп SbF<sub>3</sub> и молекул L-фенилаланина, объединенных атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, сходные по строению с полимерными цепями в структурах DL-ValSbF<sub>3</sub> и L-LeuSbF<sub>3</sub> (рис. 3).

В молекулярном комплексном соединении **7** атом сурьмы координирован тремя атомами фтора с расстояниями Sb-F 1,919(1), 1,956(1) и 1,971(1) Å (табл. 1). В координационное окружение атома Sb входят также два атома O мостиковых карбоксильных групп двух

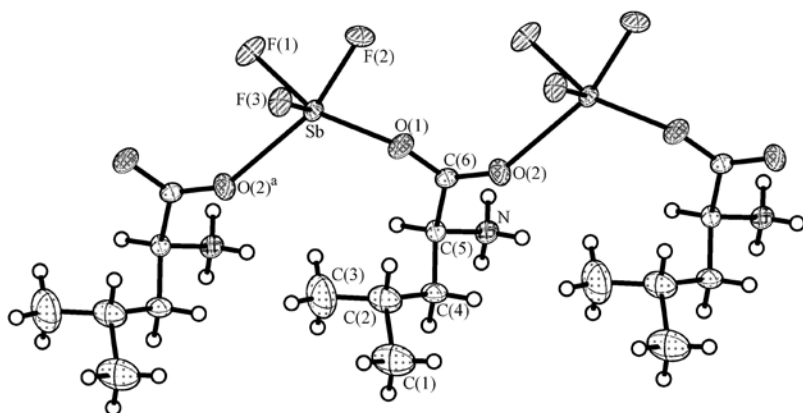


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи в структуре 5

соседних молекул *L*-фенилаланина (Sb-O 2,506(1) и 2,557(1) Å). По сравнению со связями Sb-F связи Sb-O в структуре 7 сравнительно слабые.

Координационный полиэдр атома сурьмы в полученном соединении представляет собой  $\psi$ -октаэдр  $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}_{\text{ax}}$ , геометрические характеристики которого соответствуют модели VSEPR [5]. В аксиальных вершинах  $\psi$ -октаэдра расположены атом F с наименьшей длиной связи Sb-F, равной 1,919(1) Å, и неподеленная электронная пара  $\text{E}_{\text{ax}}$  иона  $\text{Sb}^{3+}$ , а экваториальную плоскость полиэдра образуют два атома фтора и атомы кислорода мостиковых карбоксильных групп соседних молекул *L*-фенилаланина (табл. 1).

### 1.2. Молекулярное координационное фторидное соединение галлия(III) с глицином

#### $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Gly}$

Сведения о фторидных соединениях элементов III группы с аминокислотами ограничены и получены лишь в последние годы. При исследовании системы  $\text{Gly} \cdot \text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HF}$  были идентифицированы пять различных по составу соединений: молекулярное комплексное соединение  $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ , сольватированное молекулами фтористоводородной кислоты, а также анионные комплексные фториды галлия(III)  $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5 \cdot \text{F} \cdot \text{GaF}_5] \cdot \text{F}$  и  $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$  (см. статью Р.Л. Давидовича с соавторами в наст. номере журнала).

Соединение  $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$  (**8**) является первым синтезированным координационным молекулярным фторидным соединением металла с аминокислотой состава 2 : 1. Оно получено в виде мелкокристаллического порошка при взаимодействии в водном растворе фтористоводородной кислоты (1 : 5) глицина и  $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , взятых в мольном соотношении 1 : 1–1,25 : 1. Предварительные сведения о составе и строении соединения **8** были получены методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

В ИК-спектре  $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$  присутствует набор полос поглощения, характерных для цвиттер-ионной молекулы Gly. Асимметричное валентное колебание депротонированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  в ИК-спектре соединения **8** представлено двумя полосами средней интенсивности при 1611 и 1636  $\text{cm}^{-1}$ , подтверждающими цвиттер-ионное состояние молекул Gly и образование в соединении связей атома Ga с атомами O карбоксильных групп. Наблюдаемый коротковолновый сдвиг частоты  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  в ИК-спектре молекулярного соединения **8** по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре молекулы глицина (1608  $\text{cm}^{-1}$ ) указывает на сравнительно прочный характер связей Ga-O в соединении. По-видимому, молекулы Gly в соединении **8** координированы к атому Ga монодентатно, причем одна из связей Ga-O, вероятно, более прочная по сравнению с другой.

Соединение  $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ , возможно, имеет полимерное цепочечное строение с фторидными мостиковыми связями.

Синтезированные анионные комплексные фториды галлия(III)  $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$  и  $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$  рассматриваются во второй части статьи.

## 2. Анионные координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами

Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе аминокислоты.

### 2.1. Анионные координационные фторидные соединения сурьмы(III) с аминокислотами

#### $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$

Комплексный фторид сурьмы(III)  $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$  (**9**) является первым синтезированным анионным координационным фторидным соединением металла с аминокислотой [8]. Присутствие в ИК-спектре этого соединения интенсивной полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$  однозначно указывает, что в молекуле Gly, входящей в состав соединения **9**, содержится протонированная карбоксильная группа COOH, которой соответствует также полоса поглощения при  $1240 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в ИК-спектрах молекулярных фторидных соединений сурьмы(III) с глицином и в ИК-спектре глицина. В соединении **9** молекула глицина положительно заряжена, т.е. является катионом.

Кристаллическая структура  $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$  состоит из катионов глициния  $(\text{GlyH})^+$  и комплексных анионов  $[\text{SbF}_4]^-$  (рис. 4), объединенных силами электростатического взаимодействия и водородными связями  $\text{O-H} \cdots \text{F}$  и  $\text{N-H} \cdots \text{F}$  в трехмерное образование. В структуре **9** водородная связь  $\text{O-H} \cdots \text{F}$  ( $2,552(5) \text{ \AA}$ ) весьма сильная, а водородные связи  $\text{N-H} \cdots \text{F}$ , образованные группой  $\text{NH}_3^+$  ( $2,818(5)$ – $2,853(5) \text{ \AA}$ ), более слабые (табл. 2).

Координационный полиэдр атома Sb в структуре **9** имеет конфигурацию  $\psi$ -тригональной бипирамиды  $(\text{SbF}_3\text{O}E_{\text{eq}})$  с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой  $E_{\text{eq}}$  иона  $\text{Sb}^{3+}$ . Аксиальные длины связей в полиэдре (Sb-F1  $2,041(3)$  и Sb-F3  $2,095(2) \text{ \AA}$ ) несколько длиннее экваториальных (Sb-F2  $1,907(4)$  и Sb-F4  $1,909(3) \text{ \AA}$ ) длин связей, что соответствует модели отталкивания электронных пар валентной оболочки для конфигурации  $\text{SbX}_4\text{E}$  [5]. В структуре  $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$  анионы  $[\text{SbF}_4]^-$  практически изолированные: ближайшее расстояние от атома Sb до атома F соседнего аниона  $[\text{SbF}_4]^-$  составляет  $3,121(4) \text{ \AA}$  (табл. 2).

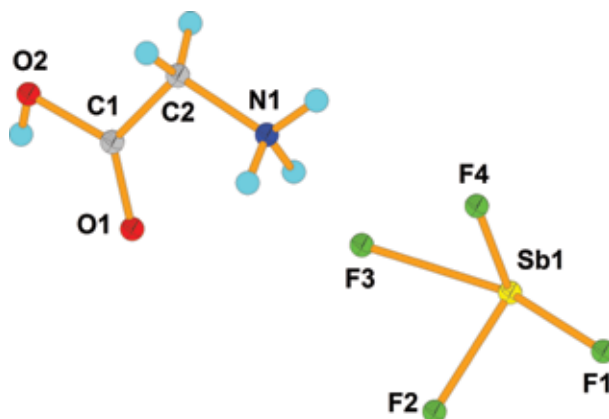


Рис. 4. Строение катиона  $(\text{GlyH})^+$  и комплексного аниона  $[\text{SbF}_4]^-$  в структуре **9**

### $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$

Исследование системы  $\text{SbF}_3\text{-}\beta\text{-Ala-H}_2\text{O}/\text{HF}$  выявило образование двух комплексных фторидов сурьмы(III) –  $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10**) и  $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$  (**11**) [20]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что карбоксильные группы молекул аминокислоты  $\beta$ -аланина, входящих в полученные соединения, протонированы. В ИК-спектрах **10** и **11** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1720 и 1240  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям группы  $\text{COOH}$ . Следовательно, в этих соединениях молекулы  $\beta$ -аланина протонированы и являются катионами.

Соединения  $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$  имеют сходную кристаллическую структуру, образованную из катионов  $\beta$ -аланиния ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+$ ) ( $(\beta\text{-AlaH})^+$ ) и комплексных анионов  $[\text{SbF}_4]_n^-$ , имеющих полимерное цепочечное строение. Структура **10** содержит также молекулы кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$ .

Координационные полиэдры атомов Sb в структурах **10** и **11**, образованные четырьмя атомами F, имеют конфигурацию  $\psi$ -тригональной бипирамиды  $\text{SbF}_4\text{E}_{\text{eq}}$  с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподделенной парой электронов иона  $\text{Sb}^{3+}$ . В соответствии с моделью отталкивания электронных пар валентной оболочки [5] длины экваториальных связей Sb-F1 и Sb-F2 в  $\psi$ -тригональных бипирамидах структур **10** и **11** (соответственно 1,931(1), 1,950(1) и 1,919(2), 1,926(2) Å) значительно короче длин аксиальных связей Sb-F3 и Sb-F4 (2,031(1), 2,187(1) и 2,052(2), 2,101(2) Å), а аксиальные (156,5(1) и 156,5(1)°) и экваториальные (86,6(1) и 91,3 (1)°) углы у атомов Sb меньше 180 и 120° соответственно.

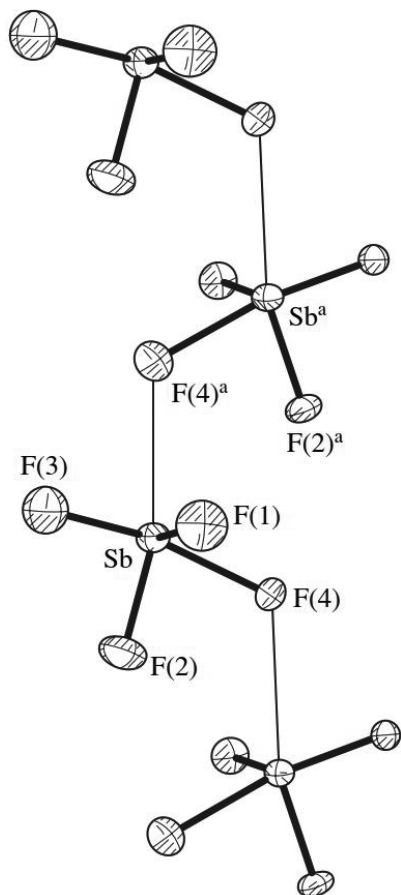


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи в структуре **10**

Помимо связей с четырьмя атомами F ближайшего окружения атомы Sb в структурах **10** и **11** образуют сравнительно слабые связи с атомом F4 соседнего комплексного аниона, выступающим в качестве фторидного мостика. Длина мостиковой связи  $\text{Sb} \cdots \text{F}(4)'$  в структуре **10** составляет 2,669(1) Å, а в структуре **11** это расстояние значительно больше – 2,862(2) Å. Посредством мостиковых связей  $\text{Sb} \cdots \text{F}(4)'$  в этих структурах формируются зигзагообразные полимерные цепи (рис. 5).

Геометрические характеристики длин связей и углов в катионах  $\beta\text{-AlaH}^+$  в структурах **10** и **11** близки, однако торсионные углы  $\text{C1C2C3N}$  в них существенно различаются: 170,3° в структуре **10** и 77,0° в структуре **11**. Следовательно, катионы  $(\beta\text{-AlaH})^+$  имеют в них различную конформацию.

В структурах **10** и **11** атомы водорода  $\text{COOH}$ - и  $\text{NH}_3$ -групп катионов  $(\beta\text{-AlaH})^+$ , а также атомы H кристаллизационных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Весьма прочные водородные связи  $\text{O}(2)\text{-H}(2) \cdots \text{F}(3)'$  2,563(2) Å в структуре **10** и  $\text{O}(2)\text{-H}(2) \cdots \text{F}(3)'$  2,578(3) Å в структуре **11**) образованы OH-фрагментами карбоксильных групп катионов  $(\beta\text{-AlaH})^+$  с атомом F(3)' соседнего комплексного аниона  $[\text{SbF}_4]^-$ . Сравнительно прочные водородные связи в структуре **10** создает также и кристаллизационная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{O}(3)\text{-H}(32) \cdots \text{F}(4)$  2,739(2) Å и  $\text{O}(3)\text{-H}(31) \cdots \text{O}(1)'$  2,779(2) Å). Водородные связи типа  $\text{N-H} \cdots \text{F}$ , образованные  $\text{NH}_3^+$ -группой катионов, в структурах **10** и **11** более слабые

(2,768(2)–3,097(2) Å). Посредством водородных связей структурные элементы соединений объединяются в трехмерный каркас.

### **(DL-ValH)[SbF<sub>4</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O**

Комплексный фторид сурьмы(III) (DL-ValH)SbF<sub>4</sub> $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**12**) и молекулярное комплексное соединение DL-ValSbF<sub>3</sub> впервые получены при исследовании системы SbF<sub>3</sub>–DL-Val–H<sub>2</sub>O/HF [13]. При кристаллизации из раствора соединение **12** представляло собой мелкокристаллический осадок, что не позволило определить его кристаллическую структуру.

В ИК-спектре соединения **12**, в отличие от ИК-спектров DL-валина и молекулярного соединения DL-ValSbF<sub>3</sub>, присутствуют интенсивные полосы поглощения при ~1700 и 1240 см<sup>-1</sup>, которые однозначно указывают на наличие протонированной карбоксильной группы в молекуле DL-валина, входящей в состав соединения. В ИК-спектре **12** наблюдаются также полосы поглощения при 2600–3200 см<sup>-1</sup>, соответствующие положительно заряженной группе NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Следовательно, в соединении **12** аминокислота DL-валин входит в виде катиона DL-валиния (DL-ValH)<sup>+</sup> и соединение является анионным координационным соединением фторида сурьмы(III) с аминокислотой DL-валином.

С целью определения кристаллической структуры соединения (DL-ValH)SbF<sub>4</sub> $\cdot$ H<sub>2</sub>O повторно было синтезировано и исследовано дифрактометрическим методом по монокристаллу [21]. Установлено, что кристаллическая структура этого соединения состоит из катионов (DL-ValH)<sup>+</sup>, комплексных анионов [SbF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и молекул кристаллизационной H<sub>2</sub>O. Координационный полиэдр атома Sb в структуре (DL-ValH)[SbF<sub>4</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O, как и в описанных выше структурах анионных координационных соединений сурьмы(III), представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду SbF<sub>4</sub>E<sub>eq</sub>, образованную четырьмя атомами F и неподеленной парой электронов иона Sb<sup>3+</sup>. Геометрические характеристики полиэдра атома Sb в структуре **12** соответствуют модели VSEPR [5] для конфигурации  $\psi$ -тригональной бипирамиды SbX<sub>4</sub>E.

Помимо связей с четырьмя атомами F ближайшего окружения атом Sb в структуре **12** образует связь с атомом F3 соседнего полиэдра (Sb–F(3) 2,584 Å), выступающим в качестве мостикового атома. Посредством этой связи полиэдры атомов Sb в структуре объединяются в изогнутые полимерные [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> цепи. С учетом мостиковой связи Sb–F(3) координационный полиэдр атома Sb в структуре **12** может быть описан как искаженный  $\psi$ -октаэдр.

Атомы H групп COOH и NH<sub>3</sub><sup>+</sup> катиона (DL-ValH)<sup>+</sup>, а также кристаллизационных молекул H<sub>2</sub>O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Наиболее прочную водородную связь создает OH-фрагмент карбоксильной группы катиона с атомом F4 аниона O(1)–H(1)⋯F(4) 2,550(1) Å (табл. 2). Водородные связи, образованные группой NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и молекулами H<sub>2</sub>O, значительно более слабые. Посредством водородных связей N–H⋯F, N–H⋯O и O–H⋯F структурные элементы соединения **12** объединяются в трехмерный каркас.

### **(DL-SerH)[SbF<sub>4</sub>]**

Впервые получен комплексный фторид сурьмы(III) с протонированным катионом DL-серина состава (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>)SbF<sub>4</sub> ((DL-SerH)SbF<sub>4</sub>) и исследована его кристаллическая структура [22].

Кристаллическая структура (DL-SerH)[SbF<sub>4</sub>] (**13**) образована из катионов (DL-SerH)<sup>+</sup> и комплексных анионов [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup>, имеющих полимерное цепочечное строение. Окруженный четырьмя атомами фтора, атом Sb формирует координационный полиэдр, который согласно [5] представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой иона Sb<sup>3+</sup>.

Длины аксиальных связей Sb–F в полиэдре (Sb–F3 2,054(2) и Sb–F4 2,112(2) Å) несколько больше длин экваториальных связей (Sb–F1 1,945(2) Å и Sb–F2 1,947(2) Å), а аксиальный

(160,0(1)°) и экваториальный (83,8(1)°) углы вокруг атома Sb в полиэдре меньше соответствующих углов в 180 и 120° в правильной тригональной бипирамиде.

Посредством мостиковой связи Sb-F3' (2,556(2) Å) координационные полиэдры атомов Sb в структуре **13** объединяются в изогнутые полимерные анионные цепи [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>.

Гидроксильная группа катиона (*DL*-SerH)<sup>+</sup> принимает участие в образовании сравнительно прочных водородных связей, выступая одновременно в качестве донора (O1–H1···F4' 2,600(2) Å) и акцептора протонов (O3–H3···O1' 2,651(3) Å). Группа NH<sub>3</sub><sup>+</sup> образует три более слабые водородные связи с атомами F комплексного аниона [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>, лежащие в интервале 2,736(3)–2,817(3) Å.

По кристаллической структуре соединение **13** весьма сходно с соединениями **10–12**, имеющими полимерное цепочечное строение. Координационным полиэдрам атомов Sb в структурах **10–12**, как и в структуре **13**, свойственна конфигурация ψ-тригональной бипирамиды с близкими геометрическими характеристиками (табл. 2). Для полиэдра атома Sb в структуре **9** установлена такая же ψ-тригонально-бипирамидальная конфигурация, как и для атомов Sb в структурах **10–13**. Однако, в отличие от последних структур, в которых комплексные анионы [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup> имеют полимерное цепочечное строение, комплексные анионы [SbF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в структуре **9** преимущественно изолированные.

### (*L*-LeuH)[SbF<sub>4</sub>]

При исследовании системы SbF<sub>3</sub>–*L*-Leu–H<sub>2</sub>O/HF наряду с соединением *L*-LeuSbF<sub>3</sub>, которое рассмотрено в разделе 1, получено новое фторидное комплексное соединение сурьмы(III) – тетрафторидоантимонат(III) *L*-лейцина ((*L*-LeuH)[SbF<sub>4</sub>]) [23].

Кристаллическая структура (*L*-LeuH)[SbF<sub>4</sub>] (**14**) образована из катионов (*L*-LeuH)<sup>+</sup> и полимерных цепочечных комплексных анионов [SbF<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>. В структуре этого соединения содержатся два кристаллографически независимых атома Sb (Sb1 и Sb2), имеющих различное координационное окружение. Координационный полиэдр атома Sb1 представляет собой ψ-тетраэдр Sb1F<sub>3</sub>E, образованный тремя атомами F и стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона Sb<sup>3+</sup>. Расстояния Sb1–F в полиэдре составляют 1,931(4), 1,941(5) и 1,964(5) Å (табл. 2). Координационный полиэдр атома Sb2 имеет ψ-октаэдрическую геометрию. В одной аксиальной позиции ψ-октаэдра Sb2F<sub>5</sub>E расположен атом F5 с наиболее коротким расстоянием Sb–F (Sb–F5 1,927(4) Å) в полиэдре, а другая аксиальная позиция ψ-октаэдра вакантна и занята стереохимически активной неподеленной парой электронов иона Sb<sup>3+</sup>. Экваториальная плоскость ψ-октаэдра Sb2F<sub>5</sub>E образована четырьмя атомами F, длины связей Sb–F которых лежат в интервале 2,059(4)–2,120(5) Å. Атом Sb2 выходит из экваториальной плоскости полиэдра в направлении неподеленной электронной пары E на 0,40 Å. Вторичных связей Sb–F атом Sb2 не образует.

В структуре соединения **14** полиэдры атомов Sb1 и Sb2 объединяются посредством мостиковых связей Sb1–F4 (2,430(5) Å) и Sb1–F8' (2,366(5) Å) в полимерные цепи. В качестве мостиковых атомов выступают атомы F полиэдра атома Sb2. Фрагмент полимерной цепи в структуре **14** представлен на рис. 6.

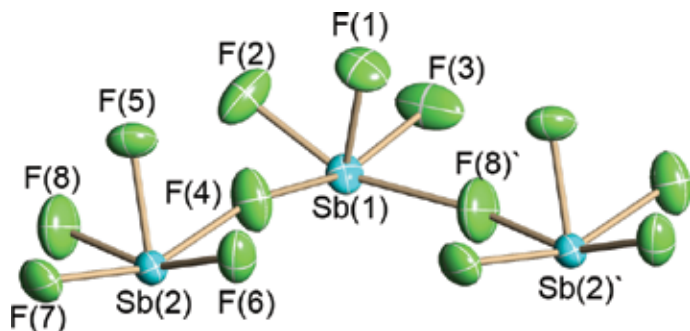


Рис. 6. Фрагмент полимерной цепи в структуре **14** [23]

Кристаллическая структура соединения **14** существенно отличается от рассмотренных выше кристаллических структур тетрафторидоантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот **9–13**, в которых координационные полиэдры атомов Sb имеют  $\psi$ -тригонально-бипирамидальную геометрию ( $\text{SbF}_4\text{E}$ ). В структуре **9** полиэдры атомов Sb изолированные, а в структурах **10–13** объединены мостиковыми атомами F в полимерные цепи.

### **(DL-SerH)[Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]**

В работе [17] описаны синтез и кристаллическая структура впервые полученного комплексного фторида сурьмы(III) с аминокислотой DL-серином состава  $(\text{DL-SerH})[\text{Sb}_2\text{F}_7]$  (**15**). В ИК-спектре DL-серина в области валентных колебаний COO-группы присутствует интенсивная полоса поглощения при  $1574\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о том, что в молекуле DL-серина группа COO депротонирована. В ИК-спектре соединения **15**, в отличие от ИК-спектра молекулы DL-серина, присутствуют интенсивная полоса поглощения при  $1732\text{ см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности при  $1256\text{ см}^{-1}$ , однозначно указывающие, что в катионе  $(\text{DL-SerH})^+$ , входящем в состав комплексного соединения, содержится протонированная группа COOH.

Кристаллическая структура соединения **15** образована катионами  $(\text{DL-SerH})^+$  и комплексными анионами  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ , объединенными водородными связями в трехмерный каркас [17]. В структуре соединения содержится два кристаллографически независимых атома сурьмы(III) – Sb1 и Sb2, имеющие в ближайшем окружении по три атома F (табл. 2). С учетом первичных связей Sb-F координационные полиэдры атомов Sb1 и Sb2 могут быть представлены как  $\psi$ -тетраэдры  $\text{SbF}_3\text{E}$ , образованные тремя атомами F и стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона  $\text{Sb}^{3+}$ . Посредством мостикового атома F4, в качестве которого выступает ион  $\text{F}^-$ , группы  $\text{Sb1F}_3$  и  $\text{Sb2F}_3$  объединяются в димерный комплексный анион  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ .

При включении в окружение атомов Sb1 и Sb2 мостикового атома F4  $\psi$ -тетраэдры  $\text{SbF}_3\text{E}$  трансформируются в искаженные  $\psi$ -тригональные бипирамиды с вакантной позицией в экваториальной плоскости, занятой стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона  $\text{Sb}^{3+}$ . Однако геометрические характеристики полиэдров  $\text{SbF}_4\text{E}$  в структуре **15** значительно отличаются от таковых в структурах рассмотренных выше тетрафторидоантимонатов(III). В частности, значительно различаются в  $\psi$ -тригональных бипирамидах структуры **15** длины аксиальных связей: Sb1-F3  $1,971(1)$  и Sb1-F4  $2,361(2)$  Å, Sb2-F7  $1,989(1)$  и Sb2-F4  $2,314(2)$  Å.

Интересно отметить, что в структурах  $(\text{DL-SerH})[\text{SbF}_4]$  и  $(\text{DL-SerH})[\text{Sb}_2\text{F}_7]$  группа COOH катионов образует водородные связи не с атомами F комплексного аниона, как во всех структурно исследованных анионных комплексных соединениях сурьмы(III) с аминокислотами, а с гидроксильными атомами O(1)' катионов.

## *2.2. Анионные координационные фторидные соединения индия(III) с аминокислотами*

### **(GlyH)<sub>3</sub>[InF<sub>6</sub>]**

Впервые синтезировано комплексное соединение индия(III) с аминокислотой глицином – гексафторидоиндат(III) глицина  $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$  (**16**) – и исследована его кристаллическая структура [33]. Соединение получено препаративным методом путем взаимодействия  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с аминокислотой глицином в водном растворе HF при мольном отношении компонентов 1 : 3.

В ИК-спектре **16** присутствуют интенсивная полоса поглощения при  $437\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям октаэдрической группы  $\text{InF}_6$ , и интенсивная полоса при  $1717\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям C=O связи в протонированной карбоксильной группе COOH. Следовательно, синтезированное соединение **16** содержит

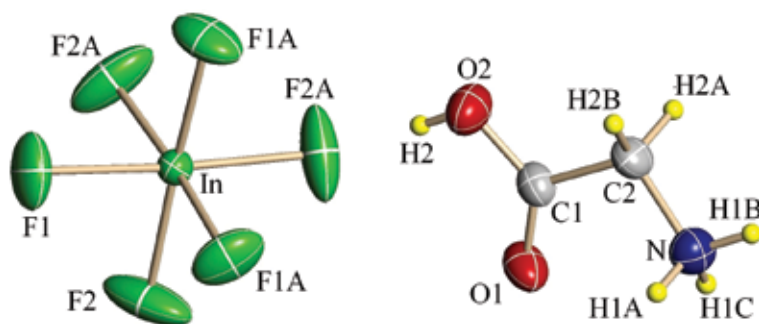


Рис. 7. Строение комплексного аниона  $[\text{InF}_6]^{3-}$  и катиона  $(\text{GlyH})^+$  в структуре 16

катион глицина и является анионным координационным фторидным соединением  $\text{In(III)}$ .

Кристаллическая структура  $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$  образована изолированными слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{InF}_6]^{3-}$  и протонированными катионами глицина  $(\text{GlyH})^+$  (рис. 7). В комплексном анионе  $[\text{InF}_6]^{3-}$  длины связей  $\text{In-F2}$  равны  $2,042(1) \times 3 \text{ \AA}$ ,  $\text{In-F1} - 2,068(1) \times 3 \text{ \AA}$  (табл. 2), т.е. лежат в интервале значений  $2,046 - 2,095 \text{ \AA}$ , выявленных в структурах комплексных фторидов металлов, содержащих изолированные октаэдрические комплексные анионы  $[\text{InF}_6]^{3-}$  [26].

Группы  $\text{COOH}$  и  $\text{NH}_3^+$  катионов образуют в структуре 16 разветвленную систему водородных связей типа  $\text{O-H} \cdots \text{F}$ ,  $\text{N-H} \cdots \text{F}$  и  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  с атомами F комплексного аниона  $[\text{InF}_6]^{3-}$  и карбонильными атомами кислорода соседних катионов. Карбоксильная группа катиона глицина образует с координированным атомом F2 комплексного аниона  $[\text{InF}_6]^{3-}$  весьма прочную водородную связь  $\text{O-H} \cdots \text{F2}$  с расстоянием  $\text{O} \cdots \text{F2} 2,455(1) \text{ \AA}$ . Эта водородная связь является кратчайшей из известных водородных связей типа  $\text{O-H} \cdots \text{F}$ , созданных группой  $\text{COOH}$  катиона с координированным атомом F аниона комплексного соединения. Водородные связи, образованные группами  $\text{COOH}$  и  $\text{NH}_3^+$  катионов структуры 16, объединяют структурные элементы в трехмерный каркас.

Структура  $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$  – первая исследованная кристаллическая структура координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами типа  $3 : 1$  ( $3(\text{AaH})^+ \text{X}^{3-}$ , где  $(\text{AaH})^+$  – катион аминокислоты,  $\text{X}^{3-}$  – трехзарядный фторидный анион).

#### $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Впервые синтезированы и исследованы комплексные фториды индия(III) с аминокислотой  $\beta$ -аланином, образующиеся в системе  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta\text{-Ala} - \text{H}_2\text{O} / \text{HF}$  [27]. Соединение  $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (17) кристаллизуется из раствора при взаимодействии реагирующих компонентов в интервале мольных отношений  $1 : 1 - 1 : 2$ , а соединение

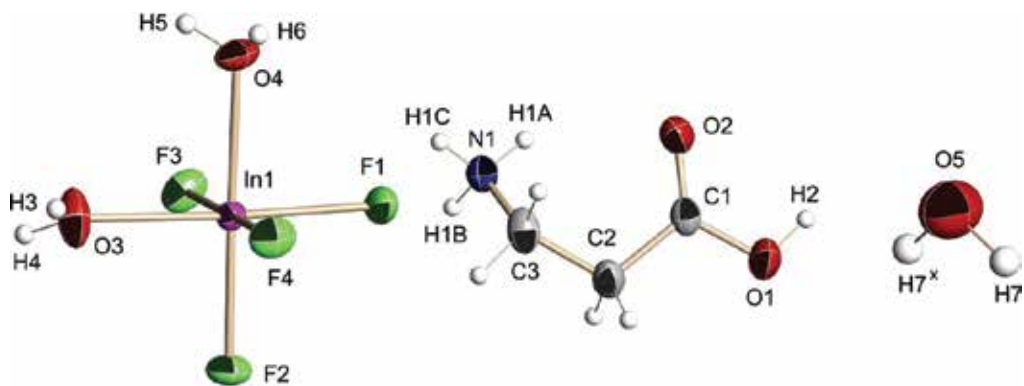


Рис. 8. Строение комплексного аниона  $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , катиона  $(\beta\text{-AlaH})^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре 17



( $\beta$ -AlaH)<sub>2</sub>[InF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (**18**) – при большом содержании  $\beta$ -аланина в растворе (отношения 1 : 4–1 : 5).

Кристаллическая структура соединения **17** образована октаэдрическими комплексными анионами [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, катионами ( $\beta$ -AlaH)<sup>+</sup> и молекулами кристаллизационной H<sub>2</sub>O (рис. 8). В комплексном анионе [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> координированные атомом In молекулы H<sub>2</sub>O занимают в октаэдре цис-позиции. Длины связей In-F в анионе [InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> лежат в интервале 2,043(1)–2,059(1) Å. В октаэдре InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> атомы кислорода координированных молекул H<sub>2</sub>O удалены от атома In1 практически на одинаковое расстояние: 2,150(1) и 2,152(1) Å (табл. 2). Искажение октаэдра InF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> обусловлено различием цис- и транс-углов F-In-F и F-In-O. Цис-углы изменяются от 86,77(3)° до 92,09(3)°, а транс-углы составляют 176,98(3)–178,78(3)°.

Наличие в структуре соединения **17** карбоксильной группы катиона, координированных и кристаллизационных молекул H<sub>2</sub>O, а также катиона NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-группы обуславливает разветвленную систему водородных связей, объединяющих структурные элементы в трехмерное образование.

Кристаллическая структура ( $\beta$ -AlaH)<sub>2</sub>[InF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (**18**) разупорядоченная [27]. В асимметричной части структуры содержится половина аниона [InF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>, катион ( $\beta$ -AlaH)<sup>+</sup> и кристаллизационная молекула воды (рис. 9). Атом In1 в структуре расположен в центре симметрии, что приводит к статистическому разупорядочению атомов F3 и O3 координированной молекулы H<sub>2</sub>O, расположенных в транс-позиции и замещающих друг друга с равной вероятностью и фактором заселенности 0,5.

Статистическое разупорядочение атомов F3 и O3 молекулы H<sub>2</sub>O в комплексном анионе [InF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> инициирует статистическое разупорядочение атомов водорода в кристаллизационной молекуле воды и карбоксильных группах катионов структуры. В структуре **18** катионы  $\beta$ -аланиния присутствуют в двух конфигурациях (рис. 9): первая конфигурация с атомом водорода (H1D) гидроксильной группы COOH, ориентированным в сторону карбонильного атома кислорода карбоксильной группы, вторая – с атомом водорода (H2C) гидроксильной группы, ориентированным в противоположном направлении. Дополнительным фактом, свидетельствующим в пользу смены положения атома Н гидроксильной группы COOH катиона, являются практически равные длины связей C1-O1 и C1-O2 в карбоксильной группе (1,270 и 1,265 Å соответственно). Образование двух «резонансных» разупорядоченных структур катионов  $\beta$ -аланиния с различным расположением протона в гидроксильной группе COOH относительно карбонильного атома кислорода и практически равными расстояниями C-O1 и C-O2 в карбоксильной группе установлено впервые.

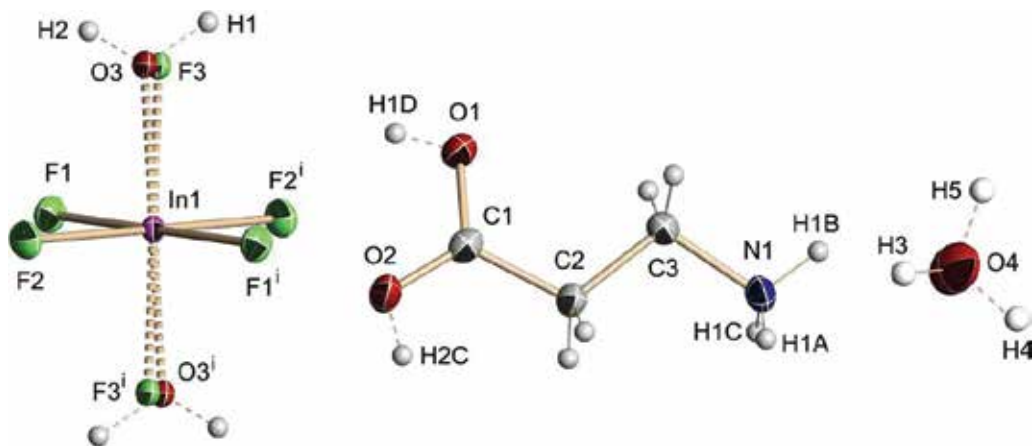


Рис. 9. Строение разупорядоченных комплексного аниона [InF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>, катиона ( $\beta$ -AlaH)<sup>+</sup> и молекулы H<sub>2</sub>O в структуре **18**

### 2.3. Анионные координационные фторидные соединения галлия(III) с аминокислотами

#### $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Gly-, $\beta$ -Ala

Впервые синтезированы анионные координационные фторидные соединения галлия(III):  $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**26**),  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**27**),  $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$  (**28**) и  $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$  (**29**), образующиеся в системе  $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O/HF}$  (см. статью Р.Л. Давидовича с соавторами в наст. номере журнала).

Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином исследованы методами рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных соединений в области валентных и деформационных колебаний группы  $\text{COOH}$  присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1719, 1736 и 1277  $\text{cm}^{-1}$  (**26**), 1726, 1744 и 1250  $\text{cm}^{-1}$  (**27**), 1717 и 1267  $\text{cm}^{-1}$  (**28**), 1713 и 1277  $\text{cm}^{-1}$  (**29**), свидетельствующие о том, что входящие в эти соединения молекулы глицина протонированы и выступают в качестве катионов.

Анализ дифрактограмм координационных фторидных соединений галлия(III) с глицином и сопоставление их с дифрактограммами комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами позволили установить изотипность синтезированных соединений **26–29** с соответствующими по составу комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

Анионное координационное соединение  $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с  $\beta$ -аланином ( $\beta$ -AlaH)  $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , описанному выше. Подобно кристаллической структуре соединения индия(III) с  $\beta$ -аланином структура соединения **26**, вероятно, образована октаэдрическими комплексными анионами  $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , катионами  $(\text{GlyH})^+$  и молекулами кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$ .

Комплексный фторид  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**27**) изотипен комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой глицином  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**24**) [31]. Соединение **24** исследовано методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии. Кристаллическая структура данного соединения образована мономерным  $(\text{GlyH})^+$  и димерным  $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$  катионами, анионом  $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и кристаллизационной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 10). Соединение относится к солям с так называемым триглицинсульфатным типом катионов [29]. Димерный катион  $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$  образован водородной связью  $\text{O1A-H1A} \cdots \text{O1B}$  между гидроксильной группой  $\text{O1A-H1A}$  катиона  $\text{GlyH}^+$  и атомом кислорода  $\text{O1B}$  депротонированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  молекулы глицина с расстоянием  $\text{O-O}$  2,504 Å (рис. 10). Из-за сильной водородной связи  $\text{O1A-H1A} \cdots \text{O1B}$  связи  $\text{C1-O1B}$  (1,277(1) Å) удлиняется по сравнению со стандартным значением связи  $\text{C-O}$  ~1,25 Å в депротонированной карбоксильной группе  $\text{COO}^-$ , а связь  $\text{C1A-O1A}$  (1,295(1) Å) укорачивается по сравнению со связью  $\text{C1C-O1C}$  (1,320 Å) в мономерном катионе  $(\text{GlyH})^+$  (табл. 2, рис. 10).

Можно полагать, что аналогичную структуру будет иметь синтезированное изотипное анионное координационное фторидное соединение галлия(III)  $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Димерный комплексный фторид галлия(III)  $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$  (**28**) изотипен аналогичному по составу димерному комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой саркозином  $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$  (**25**) [32]. В независимой части кристаллической структуры соединения **25** содержатся шесть катионов саркозиния, один димерный анион  $[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]^{5-}$  и один фторидный ион  $\text{F}^-$ . Расстояния мостиковых связей  $\text{Al-F-Al}$  (1,847(1) и 1,834(1) Å) значительно длиннее остальных связей  $\text{Al-F}$  в димерном анионе (1,771(1)–1,826(1) Å) (табл. 2). Наиболее короткие связи  $\text{Al-F}$  в анионе (1,771(1) и 1,765(1) Å) расположены в транс-положении к мостиковым связям.

Карбоксильные группы двух катионов саркозиния образуют с фторид-ионом весьма сильные водородные связи  $\text{O1A-H1A} \cdots \text{F12}$  (2,434(1) Å) и  $\text{O1B-H1B} \cdots \text{F12}$  (2,420(1) Å).

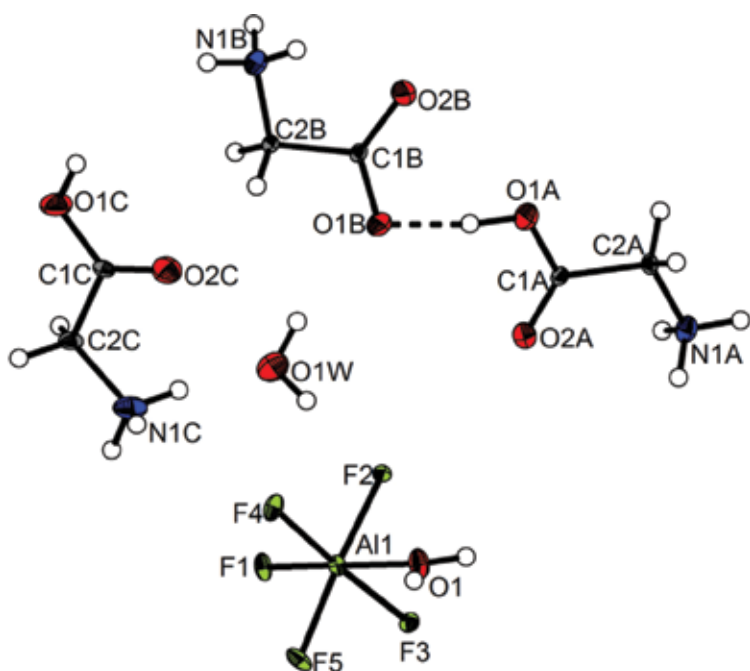


Рис. 10. Кристаллическая структура  $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [31]

Карбоксильные группы остальных катионов формируют водородные связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$  с атомами F димерного аниона, однако эти связи менее сильные (например, для  $\text{O1C}-\text{H1C}\cdots\text{F2}'$  2,554(1) Å) (табл. 2). Водородные связи  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$  образуют группы  $\text{NH}_3^+$  всех шести катионов саркозиния с атомами F димерного аниона. Системой водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$  и  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$  структурные элементы соединения **25** объединяются в трехмерное образование.

Изотипность и, вероятно, изоструктурность исследованных соединений  $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5-\text{F}-\text{GaF}_5]\cdot\text{F}$  комплексным фторидам алюминия  $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$  подтверждена результатами индифрактограмм соединений **27** и **28** со структурными параметрами соединений **24** и **25**.

Комплексный фторид галлия(III)  $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$  (**29**) изотипен гексафторидоиндату(III) глицина  $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ , структура которого рассмотрена выше.

По результатам рентгенографического исследования синтезированные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой  $\beta$ -аланином  $(\beta\text{-AlaH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**30**) и  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**31**) изотипны соответствующим по составу комплексным соединениям индия(III) с  $\beta$ -аланином **17** и **18** [27].

#### 2.4. Анионные координационные фторидные соединения циркония(IV) с аминокислотами

##### $\text{ZrF}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{Gly}-, \beta\text{-Ala}$

Впервые получены фторидные соединения циркония с аминокислотами глицином  $(\text{GlyH})[\text{ZrF}_5]$  (**32**),  $(\text{GlyH})[\text{ZrF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**),  $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$  (**33**) и  $\beta$ -аланином  $(\beta\text{-AlaH})[\text{ZrF}_5]$  (**20**) и  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$  (**34**) [4, 10]. Химическое поведение комплексных фторидов циркония с аминокислотой глицином, их рентгенографические, термические характеристики и колебательные спектры приведены в работе [10].

Определены кристаллические структуры соединений **19** и **20** (табл. 2). Эти соединения имеют сходную кристаллическую структуру, образованную соответственно из катионов

(GlyH)<sup>+</sup> и (β-AlaH)<sup>+</sup>, практически плоских полимерных анионных слоев [ZrF<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup> и расположенных между ними слоев, содержащих протонированные катионы аминокислот и молекулы H<sub>2</sub>O [3]. Координационными полиэдрами атомов циркония в структурах **19** и **20** являются искаженные додекаэдр с атомами фтора в вершинах. Каждый Zr-додекаэдр обобществляет три ребра с тремя соседними полиэдрами. Два обобществленных ребра находятся в плоскости слоя, а третье ребро направлено перпендикулярно плоскости (рис. 11).

Асимметричная часть структуры соединения **19** помимо полимерного аниона [ZrF<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup> содержит две молекулы H<sub>2</sub>O и катион глицина, связанные между собой водородными связями. Атом кислорода O(3) молекулы воды участвует в образовании трех водородных связей, являясь акцептором наиболее прочной в структуре водородной связи O2-H1···O3' (2,529(2) Å), образованной с участием карбоксильной группы COOH катиона глицина, и донором водородных связей средней силы O(3)-H(3A)···O(1) (2,896(2) Å) и O(3)-H(3B)···O4 (2,723(2) Å) соответственно для карбонильного атома глицина O(1) и второй молекулы воды H<sub>2</sub>O4. Вторая молекула воды участвует в образовании четырех водородных связей средней силы (2,723(2)–2,849(2) Å): в двух H-связях она выступает как донор и в двух – как акцептор.

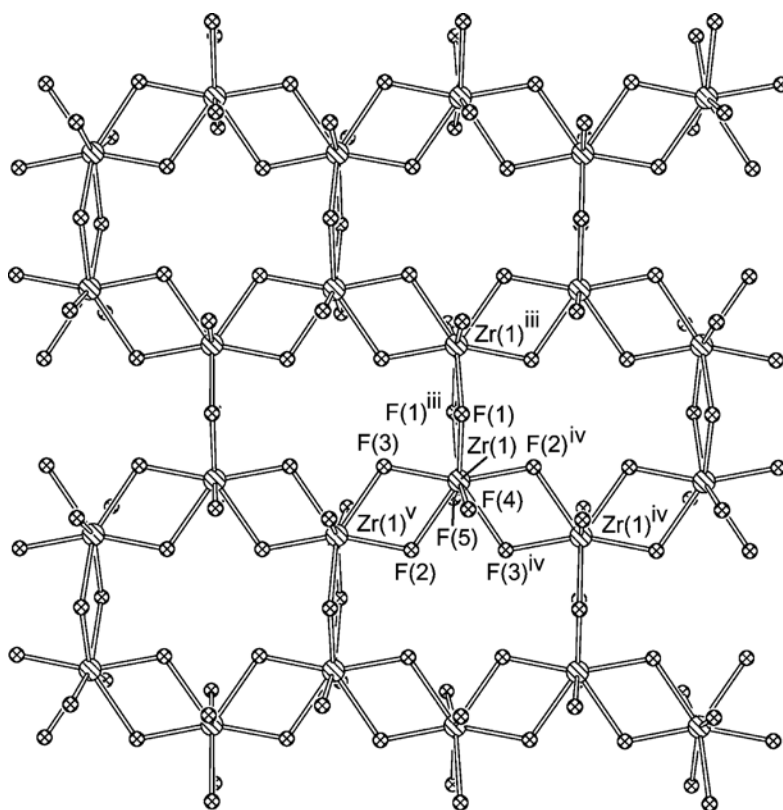


Рис. 11. Строение полимерного слоя в структуре соединения **19**

Карбоксильная группа катиона (β-AlaH)<sup>+</sup> структуры **20** образует весьма прочную водородную связь с атомом F5 аниона [ZrF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> O(2)-H(1)···F5' (2,597(2) Å). Карбонильный атом O(1) этой группы задействован в водородную связь с катионом NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-группы (N1-H3···O1 2,896(2) Å). Посредством этой водородной связи катионы β-аланиния в структуре **20** парно объединяются в димерные группы с центром симметрии посередине.

Кристаллические структуры синтезированных комплексных фторидов  $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$  (**33**) и  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$  (**34**) [4] исследованы не полностью. Определены лишь кристаллографические параметры соединения **33**. Это соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с двумя формульными единицами в элементарной ячейке, пространственная группа  $P1$  ( $a = 7,215(2)$ ,  $b = 9,108(2)$ ,  $c = 9,322(1)$  Å,  $\alpha = 73,32(1)$ ,  $\beta = 74,32(1)$ ,  $\gamma = 70,62(1)^\circ$ ). По результатам рентгенографического исследования соединение  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$  изотипно соединению  $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$ .

В области частот валентных колебаний Zr-F ИК-спектр соединения  $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$  сходен с ИК-спектром соединения  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{ZrF}_6]$  [16], структура которого образована из катионов  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)^{2+}$  и димерных комплексных анионов  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ , составленных из двух пентагональных бипирамид  $\text{ZrF}_7$ , связанных в экваториальной плоскости общим ребром F-F [14]. На этом основании сделано заключение, что комплексные анионы  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  в структурах соединений  $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$  и  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$  должны также иметь димерное строение с координационным числом атома Zr, равным 7. Определены кристаллические структуры большого числа комплексных фторидов циркония и гафния  $\text{A}_2[\text{ZrF}_6]$  и  $\text{A}_2[\text{HfF}_6]$  с различными внешнесферными катионами (A), содержащие островные димерные комплексные анионы  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$  и  $[\text{Hf}_2\text{F}_{12}]^{4-}$  соответственно, каждый из которых образован из двух пентагональных бипирамид  $\text{ZrF}_7$  ( $\text{HfF}_7$ ), объединенных в экваториальной плоскости общим ребром  $\text{F}\cdots\text{F}$  (см., например, [11]).

### 2.5. Анионные координационные фторидные соединения ниобия(V) с аминокислотами

#### **NbOF<sub>5</sub>-Gly, $\beta$ -Ala**

Впервые синтезированы и исследованы оксофторидные комплексные соединения ниобия(V) с аминокислотами глицином  $(\text{GlyH})_2[\text{NbOF}_5]$  (**21**) и  $\beta$ -аланином  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**22**) [30]. Кристаллические структуры данных соединений образованы изолированными разупорядоченными комплексными анионами  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ , катионами глицина и  $\beta$ -аланина соответственно и кристаллизационными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в соединении **22**. В анионе  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  обеих структур атомы Nb и O и атом F, расположенный в транс-позиции к атому O, разупорядочены относительно центра инверсии структуры.

Независимая часть структуры соединения **21** содержит половину аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  и катион глицина. Гидроксильные группы обоих катионов глицина образуют в структуре сравнительно короткие водородные связи  $\text{O}(3)\text{-H}(3)\cdots(\text{F}1/\text{O}1)'$  2,527(1) Å с апикальными атомами F1 и O1, имеющими наиболее отрицательный заряд в комплексном анионе  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ .

Независимая часть структуры соединения **22** содержит половину аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ , катион  $\beta$ -аланина и одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . Катионы и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре связаны водородными связями  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  с образованием цепей вдоль оси  $b$ , упакованных в слои, параллельные плоскости  $ab$ . Как и в соединении **21**, наиболее короткие (2,614(1) Å) водородные связи  $\text{O}(3)\text{-H}(3)\cdots(\text{F}1/\text{O}1)'$  образованы с атомами F1 и O1 комплексного аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ . Анионы, катионы и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре соединения **22** связаны сетью водородных связей  $\text{O-H}\cdots\text{F}$  и  $\text{N-H}\cdots\text{F}$  в трехмерный каркас.

#### **NbOF<sub>5</sub>-DL-Val**

В отличие от разупорядоченных соединений  $(\text{GlyH})_2[\text{NbOF}_5]$  и  $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , впервые синтезированное оксофторидное комплексное соединение ниобия(V) с аминокислотой  $DL$ -валином  $(DL\text{-ValH})_2[\text{NbOF}_5]$  (**23**) является упорядоченным. Кристаллическая структура этого соединения образована дискретным комплексным анионом  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  и двумя протонированными  $DL$ -валина катионами [35] (рис. 12). В комплексном анионе  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  атом Nb координирует пять атомов F и атом O, образуя искаженный октаэдр. Длины связей Nb-F в октаэдре лежат в интервале 1,891(1)–2,227(1) Å, а длина связи Nb-O

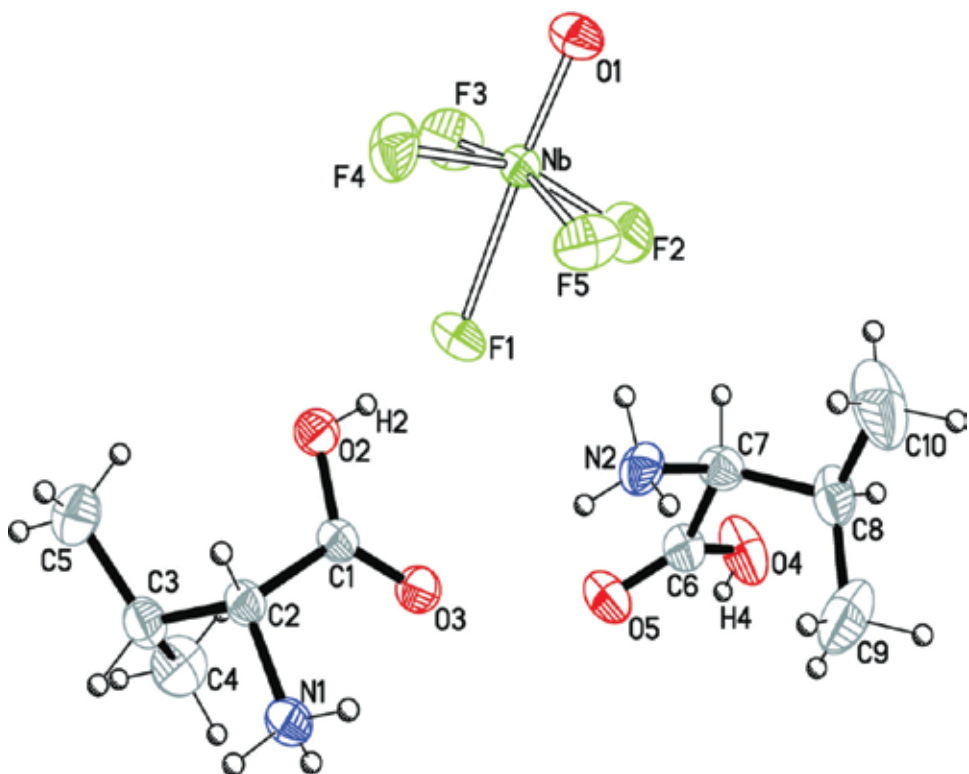


Рис. 12. Строение комплексного аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  и катионов  $(DL\text{-ValH})^+$  в структуре соединения **23**

составляет 1,717(1) Å. Атом F, расположенный в октаэдре в транс-положении относительно атома O, длиннее (Nb-F 2,227(1) Å) остальных четырех атомов F в полиэдре (1,891(1)–1,965(1) Å). Атом Nb смещен из экваториальной плоскости октаэдра в направлении аксиального атома O на 0,283 Å.

В структуре  $(DL\text{-ValH})_2[\text{NbOF}_5]$  четыре катиона *DL*-валиния внутримолекулярными водородными связями N–H $\cdots$ O образуют тетрамерный ассоциат, связанный с анионом  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  водородными связями N–H $\cdots$ F, N–H $\cdots$ O и O–H $\cdots$ F. Две весьма сильные водородные связи (O2–H2 $\cdots$ F1 2,518(1) Å и O4–H4 $\cdots$ F1' 2,531(1) Å) в структуре образуют гидроксильные группы катионов *DL*-валиния с аксиальным атомом F1 комплексного аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  (табл. 2).

### Заключение

Создан новый класс комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами, который включает два типа координационных соединений – нейтральный молекулярный и анионный. В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа 34 координационные фторидные соединения металлов III–V групп с различными аминокислотами. Для 22 из них определены кристаллические структуры. Установлено строение полученных координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами.

*Выражаю особую благодарность научному сотруднику к.х.н. Вере Богдановне Логвиновой за впервые полученные и исследованные комплексные фториды сурьмы(III) с аминокислотой глицином, за синтез и исследование большинства приведенных в работе соединений.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буслав Ю.А., Давидович Р.Л. Молекулярные комплексные соединения галогенидов сурьмы(III) // Координац. химия. 1989. Т. 15, № 11. С. 1444–1465.
2. Войт Е.И., Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с  $\gamma$ -глицином // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
3. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глициния и  $\beta$ -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
5. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
6. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 284 с.
7. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп Периодической системы элементов. М.: Наука, 1972. 252 с.
8. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
9. Давидович Р.Л. Комплексонаты сурьмы(III) и висмута(III). Владивосток: Дальнаука, 2003. 194 с.
10. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глициния // Журн. неорганич. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
11. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.
12. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом спектроскопии ЯКР  $^{121,123}\text{Sb}$  // Изв. Акад. наук. Серия хим. 1998. № 11. С. 2232–2236.
13. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с *DL*-валином. Кристаллическая структура молекулярного комплекса  $\text{SbF}_3 \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-\}$  // Координац. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 125–131.
14. Кондратюк И.П., Эйберман М.Ф., Давидович Р.Л., Медков М.А., Буквецкий Б.В. Кристаллическая структура гексафтороцирконата этилендиаммония // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 7. С. 1109–1113.
15. Логвинова В.Б. Синтез и строение комплексонатов свинца(II) с анионами аминокислот // Диссертация на соискание канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2003. 150 с.
16. Медков М.А., Давидович Р.Л., Ризаева М.Д., Кондратюк И.П., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты этилендиаммония // Изв. АН СССР. Серия хим. 1980. № 8. С. 1703–1708.
17. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтороантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1474–1479.
18. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.
19. 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.
20. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура моногидрата и безводного тетрафторантимонатов(III)  $\beta$ -аланиния // Координац. химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 243–247.
21. 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, № 7. С. 1712–1716.
22. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
23. 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.
24. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила. М.: Наука, 1977. 284 с.
25. Davidovich R.L. Stereochemistry of Pb(II) complexes with aminopolycarboxylic ligands. The role of a lone electron pair // Russ. J. Coord. Chem. 2005. Vol. 31, N 7. P. 455–466. DOI: 10.1007/s11173-005-0120-4.
26. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) // Rev. Inorg. Chem. 2016. Vol. 36, N 3. P. 105–133.
27. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  NMR, thermogravimetry and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with  $\beta$ -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243, N 109721.

28. Drebushchak T.N., Boldyreva E.V., Shutova E.S.  $\beta$ -glycine // *Acta Crystallogr.* 2002. Vol. E58, N 6. P. o634–o636. DOI: 10.1107/S1600536802008371.
29. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of amino acids: crystallization, structure and properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
30. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  complex anions in bis(glycinium) pentafluorodioxoniobate(V) and bis( $\beta$ -alaninium) pentafluorodioxoniobate(V) dihydrate // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. C64, N 11. P. m358–m361.
31. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoroaluminate salt of amino acids // *J. Fluorine Chem.* 2017. Vol. 195. P. 26–30. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2017.01.011.
32. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamocharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluorodialuminate anion and fluoride ion // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 209. P. 73–78. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2018.02.011.
33. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 212. P. 13–16. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2018.05.006.
34. 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  $2\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$  // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 213. P. 56–60.
35. Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Bis(DL-valinium) pentafluorodioxoniobate(V) // *Acta Crystallogr.* 2007. Vol. E63, N 8. P. m2086.
36. Stavila V., Davidovich R.L., Gulea A., Whitmire K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: chemistry and structure // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 2782–2810.